

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

CARLA CRISTINA ALMEIDA LOURES

**Estudo da Aplicação de UV/FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) no Tratamento de
Efluentes de Laticínio**

**Lorena – SP
2011**

CARLA CRISTINA ALMEIDA LOURES

Estudo da Aplicação de UV/FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) no Tratamento de Efluentes de Laticínio

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

Orientador: Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Fevereiro, 2011

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

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

Lores, Carla Cristina Almeida

Estudo da aplicação de UV/FENTON ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) no tratamento de efluentes de laticínio / Carla Cristina Almeida Lores. – ed. reimpr., corr.– 2011.
229 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2010.

Orientador: Hélcio José Izário Filho.

1. Processos Oxidativos Avançados 2. Tratamento de efluentes líquidos 3. Fotocatálise homogênea 4. Planejamento de experimentos. I. Título.

628.349.094.3 – CDU

Dedico este trabalho ao meu marido Rogério e aos meus filhos Iago e Igor, pelo carinho e compreensão em todos os momentos e por terem acreditado na realização deste grande desafio em minha vida.

*A todos que amo e que sempre estiveram ao meu lado.
Obrigada!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela sua presença constante em minha vida.

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

Aos companheiros, especialmente Bruninho, Juliana, Matheus, Mariana Renata e Brandão, do laboratório de Absorção Atômica, André, Ana Paula, Gisella e Talita do laboratório de meio ambiente da Escola de Engenharia de Lorena.

Aos professores, Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira e Dr. Messias Borges Silva por participarem da Banca de Dissertação.

Ao Departamento de Biotecnologia, em especial a amiga doutora Ivy dos Santos Oliveira Pelo apoio incentivo e ensinamentos.

À Biblioteca do Campus I da Escola de Engenharia de Lorena, em particular ao Joel Ribeiro da Cunha.

Ao Departamento de Ciências Básicas e Ambientais, especialmente ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Guimarães Cobra.

Ao Departamento de Biotecnologia, em especial a técnica Lucinha.

Aos funcionários dos laboratórios da graduação do Departamento de Engenharia Química, e em especial o professor, Dr. Carlos R. O. Almeida, pelos primeiros passos no meio científico.

À cooperativa de laticínios de Guaratinguetá devido ao fornecimento do efluente e lodo para os testes.

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

Aos amigos e colegas que contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

LOURES, C. C. A. **Estudo da Aplicação de UV/FENTON ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) no Tratamento de Efluentes de Laticínio**. 2010. 229p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

O efluente lácteo é o resíduo obtido no beneficiamento do leite e seus derivados, sendo considerado um passivo de alto poder poluidor. Sem o devido tratamento, quando lançado nos rios compromete a sobrevivência da biota como um todo. O objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a eficiência e aplicação do processo Foto-Fenton, seguido por um tratamento biológico (lodo ativado), para a redução da carga orgânica do efluente em questão. A caracterização do efluente lácteo *in natura* e tratado foi realizada empregando-se métodos estabelecidos e otimizados [DQO, COT, DBO₅, Nitrogênio (orgânico e amoniacal), Fósforo total, Ferro, e Sólidos (ST, STF, STV), fenol, análise de elementos via absorção atômica]. Por meio de planejamentos estatísticos – Taguchi, Box-Behnken e fatorial completo - foram determinados os melhores experimentos posteriores aos tratamentos fotocatalíticos e biológico, tendo como variável resposta a redução percentual de COT. Após o processo fotocatalítico, a amostra do melhor experimento 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). O sistema híbrido que apresentou maior eficiência teve como variáveis do processo de tratamento fotoquímico: pH = 3,5; Temperatura = 30 °C; reagente Fenton (35 g H_2O_2 + 3,6 g Fe^{2+}) e potência de radiação ultravioleta de 28 W, para um tempo de reação de 60 minutos. Para o tratamento biológico por lodo ativado, os melhores níveis das variáveis foram realizados em pH = 8 e concentração de lodo de 3,0 g L⁻¹. Os resultados para o tratamento híbrido apresentou percentuais de reduções para COT = 94 %, DQO = 97 % e DBO = 83 %.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Tratamento de efluentes líquidos. Fotocatálise homogênea . Planejamento de experimentos.

ABSTRACT

LOURES, C. C. A. **Study of the Application of UV/Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) in the Treatment of Dairy Effluent**. 2010. 229f. Dissertation (Master of Science), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

The dairy effluent is the residue obtained from the improvement of milk and its derivatives, being considered a high pollutant. Without the due treatment, when thrown in the rivers it puts in risk the survival of the biota as a whole. The objective of this work consisted of evaluating the efficiency and application of the process photo-Fenton followed by a biological (activated sludge) treatment for the reduction of the organic load of the effluent. The characterization of the dairy effluent *in natura* and treated was accomplished using established methods [COD, TOC, BOD5, Nitrogen (organic and amoniacal), Total Phosphorus, Iron, and Solids (TS, FTS, VTS), phenol, analysis of elements through atomic absorption]. Through statistical designs, Taguchi, Box-Behnken and Full Factorial, the best experiments were determined for the photocatalytic and biological treatments having the reduction of TOC as their response. After the photocatalytic process, the sample of the best experiment was treated by a biological process in order to verify the efficiency of degradation of the organic matter of the effluent studied through the conjugated (AOP - AS) system. The hybrid system that presented larger efficiency had as factors of the photochemical treatment: pH = 3,5, temperature = 30 °C, Fenton's reagent (35g H_2O_2 + 3,6 g Fe^{2+}) and potency of ultraviolet radiation of 28 W, for 60 minutes of reaction time. As for the biological treatment, it was accomplished in pH = 8 and concentration of sludge of 3g L^{-1} . Obtained were of the hybrid system the percentage of reductions of TOC = 94 %, COD = 97 % and BOD = 83 %.

Keywords: Advanced Oxidation Process. Treatment of Liquid Effluents. Homogeneous Photocalalysis. Experimental Planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura Química da Lactose.....	29
Figura 2 -	Diagrama geral da produção de laticínios (BRIÃO, 2007).....	35
Figura 3 -	Evolução da produção de leite no Brasil entre os anos de 1991 a 2007 (IBGE, 2008).....	36
Figura 4 -	A evolução da produção de leite desde 2000 é uma curva ascendente.....	37
Figura 5 -	Evolução da produção de leite em São Paulo, 1990-2007 (IBGE – Pesquisa Pecuária Municipal). Estimativa Embrapa Gado de Leite.....	37
Figura 6 -	Evolução das exportações brasileiras de produtos lácteos (1997 – 2006).	38
Figura 7 -	Resumo dos custos de construção das alternativas.....	49
Figura 8 -	Resumo dos custos de operação mensal das alternativas.....	50
Figura 9 -	(a) o cubo para o modelo de Box-Behnken e (b) o modelo fracional 2^2 e 3 interligamentos.....	90
Figura 10 -	Espectrômetro de absorção atômica, com módulos de atomização por chama e por forno de grafite, utilizado na determinação de elementos metálicos.....	100
Figura 11 -	Reator tubular utilizado para o tratamento fotoquímico.....	101
Figura 12 -	Layout do procedimento experimental de bancada para a etapa de tratamento com POAs.....	103
Figura 13 -	Lodo ativado utilizado no tratamento biológico.....	104
Figura 14 -	Sistema aerado utilizado no tratamento biológico.....	104
Figura 15 -	Analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH.....	110
Figura 16 -	Efluente de laticínio <i>in natura</i>	122
Figura 17 -	Coagulação da caseína no efluente lácteo: efluente com acentuada precipitação em pH ácido, após quatro minutos de sedimentação.....	124
Figura 18 -	Experimento com a adição inicial total das soluções de H_2O_2 e Fe^{2+} com uma relação mássica de 6,28, após o processo fotocatalítico.....	126
Figura 19 -	Experimento com a adição das soluções de H_2O_2 e Fe^{2+} com uma relação mássica de 8,42, durante a reação fotocatalítica.....	127
Figura 20 -	Experimento com a adição inicial total da solução de Fe^{2+} e a adição da solução de H_2O_2 durante a reação de oxidação, com relação mássica de 8,42.....	128
Figura 21 -	Efeitos principais das medidas de variação do percentual de redução de COT dos fatores utilizados no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo a matriz L_9 de Taguchi	130
Figura 22 -	Probabilidade normal percentual de redução do COT para o efluente de	

	laticínio tratado com o processo Foto-Fenton, segundo matriz fatorial Taguchi L ₉	133
Figura 23 -	Histograma para o percentual de redução do COT no tratamento do efluente de laticínio por processo Foto-Fenton, segundo a matriz fatorial Taguchi L ₉	134
Figura 24 -	Efeitos principais em relação à razão sinal-ruído (condição maior é melhor) dos fatores utilizados no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo a matriz L ₉ de Taguchi.....	135
Figura 25 -	Perfil da média do percentual de redução do COT e DQO para o melhor experimento da matriz L ₉ de Taguchi.....	136
Figura 26 -	Análise residual dos dados obtidos para o fator resposta percentual de redução do COT do planejamento Taguchi L ₉ na reação fotoquímica.....	140
Figura 27 -	Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e T do planejamento Taguchi L ₉ na reação fotoquímica.....	141
Figura 28 -	Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e UV do planejamento Taguchi L ₉ na reação fotoquímica.....	142
Figura 29 -	Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH, reagente Fenton do planejamento Taguchi L ₉ na reação fotoquímica.....	143
Figura 30 -	Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus UV, T do planejamento Taguchi L ₉ na reação fotoquímica.....	144
Figura 31 -	Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus UV, reagente Fenton do planejamento Taguchi L ₉ na reação fotoquímica.....	145
Figura 32 -	Probabilidade normal do percentual de redução do COT dos experimentos da matriz de Box-Behnken para o efluente de laticínio tratado com o processo Foto-Fenton.....	147
Figura 33 -	Histograma para o percentual de redução do COT dos experimentos da matriz de Box-Behnken no tratamento do efluente de laticínio por processo Foto-Fenton.....	148
Figura 34 -	Efeitos principais em relação á média das respostas (percentual de redução do COT) dos fatores utilizados no tratamento do efluente de laticínio para a matriz de Box-Behnken.....	149
Figura 35 -	Perfis entre o percentual médio de redução para COT e DQO em função do tempo de reação, para o melhor experimento na matriz de Box-Behnken.....	150
Figura 36 -	Perfis entre o percentual médio de redução para COT, DQO e DBO ₅ em função do tempo de reação, para o melhor experimento na matriz de Box-Behnken.....	152
Figura 37 -	Análise residual dos valores obtidos da matriz de Box-Behnken para a avaliação dos fatores do processo Foto-Fenton no tratamento do efluente	

	lático.....	155
Figura 38 -	Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus UV e Reagente Fenton para a matriz de Box-Behnken reação fotoquímica.....	157
Figura 39 -	Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus UV e pH para a matriz de Box-Behnken na reação fotoquímica.....	158
Figura 40 -	Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus reagente Fenton e pH para a matriz de Box-Behnken na reação fotoquímica.....	159
Figura 41 -	Método desirability com os fatores pH, reagente Fenton e potência UV nos respectivos níveis, em função das variáveis respostas COT e DQO, segundo a matriz experimental de Box-Behnken no processo Foto-Fenton para o tratamento do efluente lácteo.....	160
Figura 42 -	Micrografia do lodo utilizado no tratamento biológico (ampliação de 1000x). Rotíferos semelhantes (A) <i>Epiphanes sp</i> , (B) <i>Philodinavus sp</i> , (C) Ciliado livre e (D) Ciliado nadante.....	164
Figura 43 -	Análise de pareto para os efeitos das variáveis no tratamento biológico do efluente lácteo pré-tratado com Foto-Fenton em relação ao percentual de redução do COT.....	167
Figura 44 -	Efeitos de 1ª ordem sobre o percentual de redução do COT, obtidos do planejamento fatorial completo 2 ² do tratamento biológico do efluente lácteo.....	169
Figura 45 -	Análise residual dos valores obtido no planejamento fatorial completo 2 ² para a avaliação dos fatores no tratamento híbrido (POA + Biológico) do efluente de laticínio.....	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição típica do leite de vacas Holandesa e Zebu e seus cruzamentos nos trópicos.....	28
Tabela 2 -	Composição média do leite de vaca.....	28
Tabela 3 -	Tipos de leite e suas características.....	30
Tabela 4 -	Classificação de Queijos e suas características.....	32
Tabela 5 -	Tipos de iogurte e sua classificação segundo seus processamentos.....	33
Tabela 6 -	Produtos lácteos obtidos a partir do soro.....	40
Tabela 7 -	Características quantitativas dos efluentes líquidos de indústrias de laticínios.....	47
Tabela 8 -	Caracterização qualitativa dos efluentes líquidos de indústrias de laticínios.....	48
Tabela 9 -	Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.....	54
Tabela 10 -	Principais microrganismos de interesse.....	56
Tabela 11 -	Agrupamento de organismos de diversos gêneros.....	58
Tabela 12 -	Faixas de operação para os sistemas de lodos ativados.....	59
Tabela 13 -	Análise microbiana típica do lodo ativado.....	59
Tabela 14 -	Relação entre os tamanhos de filamentos e flocos e características do lodo.....	60
Tabela 15 -	Microrganismos indicadores das condições de depuração.....	60
Tabela 16 -	Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes (SALAZAR, 2009).....	66
Tabela 17 -	Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila (MORAIS, 2005).....	69
Tabela 18 -	Relações estequiométricas (molares) envolvidas no tratamento de diversos poluentes pelo processo Fenton.....	81
Tabela 19 -	Valores de pH ótimo para o tratamento de diferentes poluentes com reagente de Fenton.....	82
Tabela 20 -	Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/Foto-Fenton.....	87
Tabela 21 -	Níveis e fatores codificados para um modelo Box-Behnken de um sistema de 3 variáveis.....	91
Tabela 22 -	Níveis de fatores codificado para o modelo Box-Behnken para otimizações envolvendo quatro e cinco fatores.....	92
Tabela 23 -	Objetivos de otimização no método Derringer.....	94

Tabela 24 -	Fatores de controle e níveis para o estudo exploratório do tratamento do efluente lácteo com processo Foto-Fenton utilizando a matriz L ₉ de Taguchi.....	115
Tabela 25 -	Arranjo Ortogonal L ₉ de Taguchi, em 3 níveis (baixo representado por 1, intermediário representado por 2 e alto representado por 3), para o estudo exploratório do tratamento do efluente lácteo com processo Foto-Fenton.....	116
Tabela 26 -	Valores utilizados para a matriz experimental de Box-Behnken para os fatores pH, reagente Fenton e radiação ultravioleta no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton.....	117
Tabela 27 -	Matriz experimental de Box-Behnken utilizada no estudo do tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, por meio dos fatores pH, reagente Fenton e irradiação UV, operando em 3 níveis (baixo representado por -1, intermediário representado por 0 e alto representado por 1).....	118
Tabela 28 -	Fatores e níveis do planejamento experimental fatorial completo 2 ² para o tratamento biológico do efluente lácteo, após o tratamento com processo Foto-Fenton.....	120
Tabela 29 -	Planejamento de experimentos fatorial completo 2 ² para o tratamento biológico do efluente lácteo, após o tratamento com processo POA (Foto-Fenton).....	120
Tabela 30 -	Características físico-químicas do efluente lácteo <i>in natura</i> investigado neste projeto e valores de literatura para comparação.....	123
Tabela 31 -	Resultados do percentual de redução de DQO e de COT do estudo exploratório na reação fotocatalítica do efluente lácteo, em função da relação mássica H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	128
Tabela 32 -	Valores do percentual de redução de COT dos planejamentos de experimentos para a matriz L ₉ de Taguchi após o tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton.....	129
Tabela 33 -	Valor médio de redução percentual de COT nos específicos fatores e níveis para os experimentos da matriz L ₉ de Taguchi após o tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton.....	130
Tabela 34 -	Análise de variância obtida a partir dos valores médios de redução percentual de COT do arranjo ortogonal L ₉ para o tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton.....	131
Tabela 35 -	Análise de variância (ANOVA) para sinal-ruído obtida a partir dos valores médios do percentual de redução do COT para o arranjo ortogonal L ₉ , no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton.....	135

Tabela 36 -	Percentuais médios de redução do COT e DQO obtidos no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo planejamento L ₉ de Taguchi.....	136
Tabela 37 -	Valores comparativos entre os percentuais de redução de COT experimental e os preditos pelo modelo ajustado, segundo a matriz L ₉ de Taguchi.....	137
Tabela 38 -	Estatística descritiva dos valores reais e preditos do modelo obtido, segundo a matriz experimental de Taguchi L ₉ para o tratamento do efluente lácteo.....	138
Tabela 39 -	Análise de variância dos coeficientes do modelo polinomial de primeira ordem da matriz experimental L ₉ de Taguchi.....	138
Tabela 40 -	Análise de variância (ANOVA) do modelo polinomial de primeira ordem obtida a partir dos valores médios do percentual de redução COT da matriz L ₉ de Taguchi.....	139
Tabela 41 -	Variação do percentual de redução do COT em função dos fatores e níveis para a matriz de Box-Behnken para o efluente lácteo tratado por processo Foto-Fenton.....	146
Tabela 42 -	Percentuais médios de redução do COT e DQO obtidos no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo planejamento Box-Behnken.....	150
Tabela 43 -	Percentuais médios de redução do COT, DBO ₅ e DQO obtidos no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo a matriz de Box-Behnken.....	151
Tabela 44 -	Valores comparativos entre os percentuais de redução de COT experimental e os preditos pelo modelo ajustado, segundo a matriz de Box-Behnken.....	153
Tabela 45 -	Estatística descritiva dos valores reais e preditos do modelo obtido, segundo a matriz experimental de Box-Behnken para o tratamento do efluente lácteo.....	154
Tabela 46 -	Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático de segunda ordem com interação da matriz de Box-Behnken no tratamento fotoquímico do efluente lácteo.....	154
Tabela 47 -	Análise de variância para o modelo obtido referente ao percentual de redução do COT no processo fotocatalítico para o tratamento do efluente de laticínio.....	155
Tabela 48 -	Teste do modelo para a matriz de Box-Behnken para o tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton.....	156
Tabela 49 -	Resultado médio do percentual de redução do COT para as diferentes quantidades de reagente Fenton usada no tratamento do efluente lácteo	

	por processo Foto-Fenton.....	161
Tabela 50 -	Resultado de percentual de redução de COT e DQO do efluente lácteo <i>in natura</i> , após tratamento biológico.....	165
Tabela 51 -	Volume de efluente e lodo (mL) utilizados no tratamento biológico, conforme a concentração de lodo nos experimentos do planejamento.....	166
Tabela 52 -	Resultados do percentual de redução do COT e DQO do efluente lácteo pré-tratado com POA, após o tratamento biológico.....	167
Tabela 53 -	Análise de Variância (ANOVA) referente ao percentual de redução do COT no processo híbrido (POA + Biológico) para o tratamento do efluente de laticínio.....	168
Tabela 54 -	Análise de variância dos coeficientes no modelo linear de primeira ordem com interação para o planejamento fatorial completo 2 ² no tratamento híbrido (POA + Biológico) do efluente lácteo.....	169
Tabela 55 -	Resultados de percentual de redução do COT, DQO e DBO ₅ para o efluente lácteo tratado com os diferentes processos propostos, bem como as relações DBO ₅ /DQO e COT/DQO.....	171
Tabela 56 -	Resultados das análises físico-químicas no efluente lácteo após todos os tratamentos empregados.....	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

USP – Universidade de São Paulo

EEL – Escola de Engenharia de Lorena

•OH – Radical Hidroxila

$E^{\circ}\text{HO}\cdot/\text{HO}$ – Potencial REDOX do radical hidroxila

CO_2 – Dióxido de carbono

H_2O – Água

UV – Ultra-Violeta

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio

O_3 – Ozônio

O_2 – Oxigênio

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

CH_4 – Metano

Fe^{2+} – Íon ferroso

E_0 – (V, 25 $^{\circ}\text{C}$) Potencial REDOX da espécie oxidante a 25 $^{\circ}\text{C}$

Ev – Eletro-volt

• O_2 – Ânion superóxido

COT – Carbono orgânico total

DQO – Demanda Química de Oxigenio

DBO – Demanda Química de Oxigênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 Leite.....	25
2.1.1 Importância econômica, social e nutritiva do leite.....	25
2.1.2 Mercado de leite e derivados.....	26
2.1.3 Composição do leite.....	27
2.1.4 Tipos de leite e suas características.....	29
2.1.5 Derivados do leite.....	31
2.1.5.1 Queijos.....	31
2.1.5.2. Iogurte.....	32
2.1.5.3 Requeijão.....	33
2.1.5.4 Doce de leite.....	34
2.1.5.5 Manteiga.....	34
2.2. Indústria de laticínios.....	34
2.3 Efluente lácteo.....	39
2.3.1 Soro.....	40
2.4 A Cooperativa de laticínios da cidade de Guaratinguetá/SP – CLG.....	41
2.5 Legislação ambiental e qualidade das águas.....	42
2.5.1 Parâmetros de controle para a qualidade das águas.....	43
2.6 Estado da Arte.....	46
2.6.1 Caracterização quantitativa dos efluentes.....	46
2.6.2 Caracterização qualitativa dos efluentes.....	47
2.6.3 Seleção dos sistemas de tratamento.....	48
2.6.4 Estimativa de custos da seleção de tratamentos.....	48
2.6.5 Estimativa de custos.....	49
2.7 Processos de tratamento de efluentes.....	51
2.7.1 Processos físicos.....	51
2.7.1.1 O uso de processos físicos no tratamento de efluentes de laticínios.....	52
2.7.2 Processos biológicos.....	53
2.7.2.1 Método de lodo ativado.....	54
2.7.2.2 Principais microrganismos.....	58
2.7.2.3 O uso de processos biológicos no tratamento de efluentes de laticínios.....	60
2.7.3 Processos enzimáticos.....	61
2.7.3.1 O uso de processos enzimáticos no tratamento de efluentes de laticínios.....	61
2.7.4 Processos ecológicos de tratamento.....	62

2.7.4.1 O uso de processos ecológicos de tratamento de efluentes de laticínios.....	62
2.7.5. Processos de tratamento tipo terra úmida.....	63
2.7.6 Outros processos empregados para o tratamento de efluentes de laticínio.....	63
2.7.7 Processos oxidativos convencionais.....	64
2.7.8 Processos oxidativos avançados.....	65
2.7.8.1 Abstração de átomo de hidrogênio.....	67
2.7.8.2 Adição eletrofílica.....	67
2.7.8.3 Transferência eletrônica.....	68
2.7.8.4 Reações radical-radical.....	68
2.7.9 Vantagens dos processos oxidativos avançados.....	70
2.7.10 Desvantagens dos processos oxidativos avançados.....	71
2.7.11 Processos homogêneos.....	72
2.7.11.1 Processos H ₂ O ₂ / UV.....	72
2.7.11.2 Processos O ₃ / H ₂ O ₂	72
2.7.11.3 Processos O ₃ / UV.....	73
2.7.11.4 Processos O ₃ / H ₂ O ₂ / UV.....	73
2.7.11.5 Processo Fenton.....	74
2.7.11.6 Processo Foto-Fenton.....	75
2.7.11.7 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio.....	79
2.7.11.8 Efeito da concentração de íons de ferro.....	80
2.7.11.9 Relação estequiométrica entre H ₂ O ₂ e Fe ²⁺	81
2.7.11.10 Efeito do pH.....	82
2.7.11.11 Efeito da temperatura.....	84
2.7.11.12 Efeito da agitação.....	84
2.7.11.13 Efeito de íons inorgânicos e espécies capturadoras de radicais hidroxila no meio reacional.....	84
2.7.11.14 Aplicações dos processos Fenton e Foto-Fenton ao tratamento de efluentes...	86
2.8 Planejamento de Experimentos.....	88
2.8.1 Método de Taguchi.....	88
2.8.2 O modelo de Box-Behnken como um ferramenta para otimização múltipla.....	90
2.8.3 Teste do modelo de Box-Behnken.....	92
2.8.4 Método Desirability.....	93
2.8.5 Fatorial Completo 2 ^x	96
3 OBJETIVOS.....	97
4 MATERIAS E MÉTODOS.....	98
4.1 Amostragem e preservação.....	98
4.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados.....	98
4.2.1 Reagentes.....	98

4.2.2 Equipamentos.....	99
4.2.2.1 Processo Foto-Fenton para a degradação do efluente lácteo.....	100
4.2.2.2 Degradação do efluente por tratamento biológico aeróbio.....	103
4.3 Metodologias analíticas.....	105
4.3.1 Determinação de pH.....	105
4.3.2 Demanda química de oxigênio (DQO).....	105
4.3.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅).....	106
4.3.3.1 Razão de biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO).....	106
4.3.4 Determinação de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV).....	106
4.3.4.1 Sólidos totais (ST).....	107
4.3.4.2 Sólidos totais fixos (STF)	107
4.3.4.3 Sólidos totais voláteis (STV)	107
4.3.5 Determinação de íon ferroso (Fe ²⁺).....	108
4.3.6 Determinação de nitrogênio.....	108
4.3.7 Determinação de fósforo total.....	109
4.3.8 Determinação de peróxido de hidrogênio residual.....	109
4.3.9 Análise do carbono orgânico total (COT).....	110
4.3.10 Determinação de cloretos.....	111
4.3.11 Óleos e graxas.....	111
4.3.12 Determinação de cor.....	111
4.3.13 Medida de turbidez.....	112
4.4 Delineamento experimental para a degradação do efluente lácteo por POA.....	112
4.4.1 Cálculos teóricos e experimentos exploratórios para a seleção dos níveis do planejamento experimental.....	112
4.4.1.1 Cálculo teórico da massa de H ₂ O ₂ para a degradação do efluente lácteo.....	112
4.4.1.2 Estimativa das massas de íon ferroso e de H ₂ O ₂ usado no tratamento Foto-Fenton.....	113
4.4.1.3 Experimentos com a adição inicial total das soluções de Fe ²⁺ e de H ₂ O ₂ na reação fotocatalítica.....	113
4.4.1.4 Experimentos com a adição das soluções de ferro e de H ₂ O ₂ durante a reação fotocatalítica.....	114
4.4.2 Aplicação do método de Taguchi (arranjo ortogonal L ₉).....	115
4.4.3 Aplicação da matriz de Box-Behnken.....	117
4.4.4 Estudo da efetiva degradação do efluente após POA.....	118
4.4.5 Planejamento de experimentos fatorial completo 2 ² para o tratamento biológico do efluente lácteo.....	120
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	122

5.1 Caracterização do efluente bruto.....	122
5.2 Avaliação do comportamento físico-químico do efluente lácteo em função do pH...	124
5.3 Estimativa das massas de íons ferroso e H ₂ O ₂ usado no tratamento Foto-Fenton.....	125
5.3.1 Experimentos com a adição inicial total das soluções de Fe ²⁺ e de H ₂ O ₂ na reação fotocatalítica.....	125
5.3.2 Experimentos com a adição das soluções de ferro e de H ₂ O ₂ durante a reação fotocatalítica.....	126
5.4 Resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para a matriz L ₉ de Taguchi.....	129
5.5 Resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para a matriz de Box-Behnken.....	145
5.5.1 Teste do modelo matemático para a matriz de Box-Behnken.....	156
5.6 Experimento realizado utilizando a concentração de ferro já existente no efluente...	162
5.7 Efetiva degradação do efluente após POA.....	162
5.8 Resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para o planejamento completo 2 ² para o tratamento híbrido POA-Biológico do efluente lácteo.....	164
5.8.1 Análise microbiológica do lodo ativado utilizado no tratamento biológico do efluente lácteo <i>in natura</i>	164
5.8.2 Tratamento biológico do efluente lácteo <i>in natura</i>	165
5.8.3 Planejamento completo 2 ² para o tratamento híbrido POA-Biológico do efluente lácteo.....	166
5.8.4 Avaliação dos parâmetros após o tratamento biológico do efluente de laticínio.....	170
6 CONCLUSÕES.....	175
REFERÊNCIA.....	177
ANEXOS.....	194

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Atualmente existe um grande interesse tanto da ordem econômica quanto sanitária e social, para que os despejos domésticos e industriais sejam submetidos a tratamentos adequados antes de seu lançamento em corpos aquáticos (CORDI et al., 2008).

As indústrias de laticínios representam um setor agroindustrial de elevado potencial gerador de resíduos. Os efluentes líquidos destas indústrias abrangem as águas de lavagem de equipamentos e pisos, os esgotos sanitários gerados, o leite e seus derivados. A geração dos efluentes líquidos nas indústrias de laticínios está relacionada ao volume de água consumido. Estima-se que para cada litro de leite beneficiado sejam gerados cerca de 2,5 L de efluente (PUPO NOGUEIRA, 2007).

Esses efluentes apresentam uma elevada demanda química e bioquímica de oxigênio, como consequência da grande quantidade de lipídios, carboidratos e proteínas, que conferem ao sistema uma alta carga orgânica. Quando são lançados em corpos d'água sem tratamento adequado, reduzem drasticamente a concentração de oxigênio dissolvido, colocando em risco todo o ecossistema aquático (CORDI et al., 2008).

Estão disponíveis várias técnicas para tratamento de efluentes (processos químicos, físicos e biológico) e bem como o uso de suas combinações para melhor efetivação do processo de tratamento, porém cada processo tem suas limitações em aplicabilidade, eficiência e custo. Os processos biológicos, por exemplo, há muito tempo vêm sendo usado como alternativa de tratamento de efluentes, porém para muitos efluentes industriais não são satisfatórios devido a presença de alguns poluente altamente recalcitrantes e tóxicos. Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias eficientes e baratas de tratamento constitui uma necessidade (REY et al., 2008).

Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação; podem ser consideradas tecnologias limpas, pois quando se atinge eficiência na degradação, não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes, sendo, então, utilizados para o tratamento de diversos tipos de efluentes por conduzirem a produtos finais mineralizados (dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos). Dentre esses processos, a reação Foto-Fenton ($UV/Fe^{2+} + H_2O_2$) tem atraído

grande interesse no tratamento de efluentes devido ao seu alto poder oxidante que, gerando radicais hidroxila, é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos.

Este trabalho visa o tratamento de efluentes gerados pela Cooperativa de Laticínios de Guaratinguetá, por meio dos chamados Processos Oxidativos Avançados, especificamente através da reação Foto-Fenton, seguido de um posterior tratamento biológico aeróbio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Leite

O leite é um dos principais produtos agropecuários em todo o mundo. Além da importância econômica, caracterizada por significativa geração de empregos e renda, o produto ainda desempenha um papel fundamental na dieta alimentar humana devido ao seu valor nutritivo excepcional, que se reflete em seus componentes: carboidratos, gorduras, sais minerais, vitaminas e água.

2.1.1 Importância econômica, social e nutritiva do leite

O Brasil é o sexto maior produtor de leite do mundo e cresce a uma taxa anual de 4 %, superior à de todos os países que ocupam os primeiros lugares. Respondendo por 66 % do volume total de leite produzido nos países que compõem o Mercosul. Pelo faturamento de alguns produtos da indústria brasileira de alimentos na última década, pode-se avaliar a importância relativa do produto lácteo no contexto do agronegócio nacional, registrando 248 % de aumento contra 78 % de todos os segmentos (ESTATÍSTICA..., 2008).

O leite está entre os seis primeiros produtos mais importantes da agropecuária brasileira, ficando à frente de produtos tradicionais como café beneficiado e arroz. O agronegócio do leite e seus derivados desempenham um papel relevante no suprimento de alimentos e na geração de emprego e renda para a população. Para cada Real de aumento na produção no sistema agroindustrial do leite, há um crescimento de, aproximadamente, 5 Reais no aumento do Produto Interno Bruto – PIB, o que coloca o agronegócio do leite à frente de setores importantes como o da siderurgia e o da indústria têxtil (ESTATÍSTICA..., 2008).

Acrescentando a importância nutritiva do leite como alimento, considera-se um dos produtos mais importantes da agropecuária brasileira. O leite é rico em uma grande quantidade de nutrientes essenciais ao crescimento e à manutenção de uma vida saudável. Porém, o consumo de leite no Brasil ainda está muito abaixo em relação aos países

desenvolvidos e abaixo de recomendações do Ministério da Saúde (GOLDBARG, 2006; GOBLOS, 2008). A recomendação do Ministério é de 146 litros por criança até 10 anos de idade, por ano; 256 litros por jovens de 11 a 19 anos, por ano; e 219 litros por adulto acima de 20 anos, por ano. O consumo per capita de leite no Brasil em 2004 foi de 125 litros/ano, valor abaixo do recomendado pela Organização Mundial de Saúde (PONCHIO, 2008).

A indústria de laticínios tem potencializado o valor nutritivo do produto. Existe no mercado uma série de bebidas lácteas enriquecidas com vitaminas, minerais e ômega, assim como leites especiais para as pessoas que não conseguem digerir a lactose. Embora seja essencial para crianças até os 12 anos, é um erro pensar que o leite não é importante na fase adulta. Beber três copos por dia garante uma vida saudável na maturidade e ajuda a evitar problemas na terceira idade, como a incidência de osteoporose (ESTATÍSTICA..., 2008).

Além da sua importância nutritiva, o leite desempenha um relevante papel social, principalmente na geração de empregos. O País tem, hoje, acima de um milhão e cem mil propriedades que exploram leite, ocupando diretamente 3,6 milhões de pessoas. Para ter-se uma idéia mais objetiva do impacto deste setor na nossa economia, a elevação na demanda final por produtos lácteos em um milhão de Reais gera 195 empregos permanentes. Este impacto supera o de setores tradicionalmente importantes como o automobilístico, o de construção civil, o siderúrgico e o têxtil. Em uma análise retrospectiva, a produção brasileira de leite nos últimos 25 anos aumentou 150 %. Passando de 8 bilhões (1975) para 19,8 bilhões de litros (2000). A expectativa é de que se tenha produzido próximo a 21 bilhões de litros em 2001 (ESTATÍSTICA..., 2008).

2.1.2 Mercado de leite e derivados

As mudanças do início da década de 90, com a abertura da economia, liberação de preços e o plano de estabilização, trouxeram modificações importantes para toda a cadeia agroindustrial do leite, aumentando os investimentos no setor. O novo cenário foi reforçado com a implementação do Plano Real em 1994, aumentando o mercado consumidor e viabilizando aumentos de produção. Uma das mais significativas mudanças ocorrida no mercado de lácteos trata da importância assumida pelos supermercados como pontos de distribuição, a partir principalmente da entrada do leite longa vida (ou UHT) no

mercado, que veio atender às exigências de comodidade e conveniência do consumidor, cada vez mais consciente de seus direitos (ESTATÍSTICA..., 2008).

A demanda por leite e derivados pode ser aumentada por diversos fatores, entre eles o aumento de população, crescimento de renda, redução de preços relativos, normalmente, de produtos concorrentes ou substitutos, e mudanças nos hábitos alimentares. Na realidade a demanda é alterada por diversos fatores que podem ocorrer simultaneamente.

A demanda da indústria de transformação é dependente do consumidor final e do conjunto de produtos lácteos que ele consome. No caso brasileiro, houve mudanças substanciais na demanda e no conjunto de produtos ofertados e consumidos. Destaca-se o crescimento do leite longa vida e o crescimento dos produtos de maior valor agregado como queijos, iogurtes e sobremesas.

Ocorreu após o Plano Real a abertura econômica, que levou a uma elevação dos requerimentos de qualidade, advindos da comparação entre produtos nacionais e importados, e maior conscientização do consumidor a respeito de saúde e segurança alimentar (ESTATÍSTICA..., 2008).

2.1.3 Composição do leite

O leite apresenta-se como uma emulsão líquida em que a fase contínua é formada de água e de substâncias hidrossolúveis e que a fase interna ou descontínua é formada, principalmente, de micelas de caseína e de glóbulos de gordura (SGARBIERI, 2005; GERRA FILHO, 2007). É constituído por uma mistura complexa e heterogênea de substâncias, apresentando uma combinação de vários componentes com a água (OLIVEIRA, 2004), contendo:

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

A composição do leite pode alterar significativamente em função do efeito da alimentação, do manejo reprodutivo e da genética sobre a lactação do rebanho

(OLIVEIRA, 2004 e MARTINS et al., 2006). A sua composição média varia com a raça e com a região na qual foi criado o rebanho, tendo como características principais à alimentação, o estágio de lactação, a idade da vaca, a estação do ano e a saúde da glândula mamária. Na Tabela 1 é mostrada a composição do leite em função da raça e do seu cruzamento, e na Tabela 2 a composição média do leite de vaca.

Tabela 1 – Composição típica do leite de vacas Holandesa e Zebu e seus cruzamentos nos trópicos * (OLIVEIRA, 2004)

Componentes	H	3/4 H + 1/4 Z	5/8 H + 3/8 Z	1/2 H + 1/2 Z	3/4 H + 1/2 Z	1/4 Z
Proteína (%)	3,00	3,20	3,42	3,52	3,54	3,83
Gorduras (%)	3,32	3,66	4,01	4,00	4,08	4,39
Lactose (%)	4,56	4,62	4,73	4,80	4,82	4,85
SNG (mg/100 mL)	8,26	8,52	8,55	9,02	9,06	9,43
ST (mg/100 mL)	11,58	12,18	12,86	13,02	13,14	13,82
Ca (mg/100 mL)	109,70	117,50	120,80	125,20	124,00	136,00
P (mg/100 mL)	82,60	90,10	94,80	92,40	90,00	103,00
Mg (mg/100 mL)	10,0	11,70	11,60	11,50	13,00	13,84
Na (mg/100 mL)	46,0	46,70	44,70	57,70	53,90	55,90
K (mg/100 mL)	166,7	166,10	155,20	137,70	130,40	143,90

SNG= sólidos não gordurosos; ST= sólidos totais; H= raça Holandesa; Z= raça Zebu.

*Define-se como trópicos a região situada entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, entre as latitudes 23,45°N e 23,45°S, onde há estação fria e baixa amplitude térmica ao longo do ano. A temperatura máxima apresenta-se acima de 30°C para grande parte do ano.

Tabela 2 – Composição média do leite de vaca

Elemento	Composição (%)
Água	87
Proteína	3,2
Gordura	3,4
Lactose	4,6
Minerais	0,7

Fonte: Lobato (1997).

A lactose (C₁₂H₂₂O₁₁ - Figura 1) é o segundo componente, em termos percentuais, presente no leite, depois da água. Este carboidrato é característico do leite e apresenta sobre duas formas: a alfa (α) e beta (β) lactose (GUERRA FILHO, 2007; OLIVEIRA, 2004).

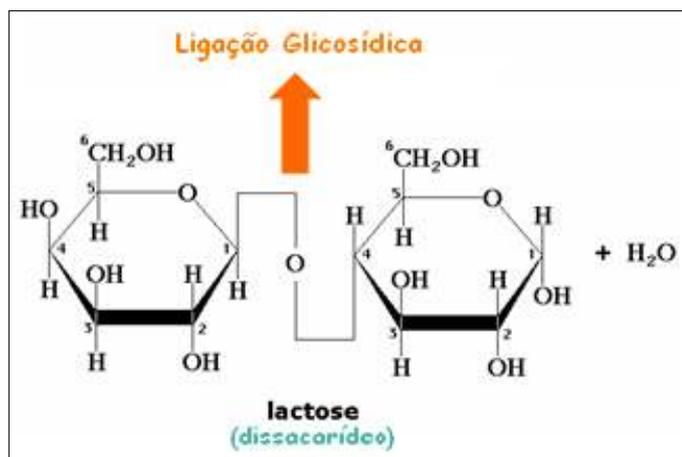


Figura 1 – Estrutura Química da Lactose

A caseína representa cerca de 80 % da proteína presente no leite. Normalmente, a caseína não é afetada pela pasteurização, permanecendo estável, e, entretanto, quando há acidificação do leite ocorre a desestruturação de suas micelas e formação do coágulo (GUERRA FILHO, 2007; OLIVEIRA, 2004; GONZÁLES; CAMPOS, 2003).

O componente lipídico do leite é formado por uma complexa mistura, sendo os triglicerídeos, os lipídios mais importantes e com maior variação (GONZÁLES; CAMPOS, 2003). De acordo com Souza et al. (2003), não se observou diferença significativa na participação dos ácidos graxos agrupados insaturados, monoinsaturados, poliinsaturados e a relação AGI/AGS (AGI - ácido graxo insaturado; AGS - ácido graxo saturado) no leite de vaca cru e no pasteurizado.

2.1.4 Tipos de leite e suas características

O leite é classificado segundo as características do mesmo, seja na maneira em que ele é captado, tratado ou envasado. A Tabela 3 mostra os diversos tipos de leite existentes hoje no mercado (tipos de leite e suas características).

Tabela 3 – Tipos de leite e suas características

Tipos de Leite	Características
Leite Cru	Sem tratamento térmico, obtido e comercializado sem controle sanitário.
Leite Pasteurizado	É submetido ao tratamento térmico a uma temperatura de 72 a 75 °C por 15 a 20 segundos, e refrigeração à temperatura entre 2 e 5 °C, sendo envasado em seguida.
Leite Longa Vida, ultrapasteurizado ou UHT	Leite homogeneizado, submetido durante 2 a 4 segundos, a uma temperatura entre 130 e 150 °C, mediante um processo térmico de fluxo contínuo; imediatamente resfriado a uma temperatura inferior a 32 °C, e envasado assepticamente.
Leite B	É o leite obtido da ordenha completa e ininterrupta e 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.
Leite C	É o leite obtido da ordenha completa e ininterrupta e que não foi resfriado na propriedade rural leiteira, e entregue à indústria até as 10:00 horas do dia da sua obtenção. É transportado para o estabelecimento industrial e submetido à pasteurização. O teor de gordura pode ser integral, padronizado, semidesnatado ou desnatado
Leite 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, de 20 a 40 minutos, sofrendo resfriamento numa temperatura de 20 a 35 °C. Pode ser integral ou desnatado.
Leite Homogeneizado	Indica que o leite passou pelo processo chamado homogeneização, através deste, a gordura do leite é uniformemente distribuída, evitando a formação da nata e a separação da gordura.
Leite Evaporado	É o leite que passa por um processo de redução de água de sua composição e resulta em um leite concentrado e rico em nutrientes.
Leite Integral	Contém no mínimo um teor de gordura de 3 %
	Contém teor de gordura de 2,9 a 0,6 %.
	Contém no máximo um teor de gordura de 0,5 %
Leite semi-desnatado	Pode conter as vitaminas A, D, B ₆ , B ₁₂ , C, E, além de elementos como o ácido fólico e a nicotinaminda.
Leite desnatado	
Leite enriquecido com vitaminas	

continua

Tipos de Leite	Características
Leite enriquecido com Ferro	Além dos nutrientes naturalmente presentes no leite, algumas empresas desenvolveram o leite 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.
Leite enriquecido com Cálcio	Algumas empresas enriquecem o leite com maior quantidade de cálcio, além do que está presente no leite.
Leite com ômega	Ômegas são ácidos graxos poliinsaturados e não são produzidos pelo organismo.
Leite com lactose reduzida	É o leite que contém todos os nutrientes, porém com teor reduzido de lactose.
Leite enriquecido com Fibras	É enriquecido com a inulina, que é um tipo de fibra alimentar. Uma substância totalmente natural, solúvel, e que ao ser adicionada no leite não altera seu aspecto e nem seu sabor.

Fonte: Centro de Inteligência do Leite, 2008.

2.1.5 Derivados do leite

Os principais derivados do leite contribuem como uma fonte alternativa de consumo e comercialização. Têm suas próprias características organolépticas e físicas. São produtos da transformação do leite decorrentes da coagulação (queijos), da fermentação (iogurte), do tratamento térmico (doce de leite, leite condensado) ou da utilização de um dos componentes do leite, como o creme de leite e manteiga.

2.1.5.1 Queijos

O queijo é um produto de alto valor nutricional e muito recomendado na alimentação de um indivíduo devido ao alto teor de cálcio e fósforo, que favorece o fortalecimento dos dentes e ossos. Obtido pela coagulação do leite e uma posterior desidratação da coalhada, podendo ser de massa fresca ou de massa maturada (REIS, 2000).

Quanto aos tipos de queijos existentes é possível classificá-los a partir de três critérios: obtenção da massa, tratamento da massa e teor de gordura, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação de Queijos e suas características

Classificação de Queijos		Características da Massa
Obtenção da massa	Massa obtida por coalho	Precipitada pela coagulação enzimática do leite. Ex: queijo Prato, Minas, Parmesão, Mussarela.
	Massa obtida por fermentação ácida	Obtida pela redução do pH por fermentação ácida. Ex: Cottage-cheese.
	Massa extraída do soro	Precipitada pela aplicação do calor e adição de solução ácida. Ex: Ricota.
	Massa obtida por fusão	Obtida pela ação do calor com os sais fundentes. Ex: queijos fundidos ou pasteurizados.
Tratamento da massa	Massa crua	Processo de obtenção sem aquecimento, além do necessário para coagulação;
	Massa semi-cozida	Processo com aquecimento em torno de 41 a 42 °C.
	Massa cozida	Processo com aquecimento superior a 45 °C chegando a 51 °C.
Teor de gordura	Queijo gordo	Teor superior a 40 %
	Queijo meio gordo	Teor entre 25 e 40 %
	Queijo magro	Teor entre 15 e 25 %
	Queijo desnatado	teor inferior a 15 %.

Fonte: Brandão, 1995.

2.1.5.2 Iogurte

Na fabricação do iogurte o leite é primeiramente fermentado para depois passar por uma etapa de coagulação. É utilizado para isso um fermento próprio que consiste de *Lactobacillus bulgaricus* e *Streptococcus thermophilus*. Produtos fermentados como este ajudam a prevenir desordens gastrintestinais, reduzem a alergia à proteínas do leite, além de reduzir radicais livres originados pelo metabolismo que são prejudiciais à saúde (BRANDÃO, 1995; TAMINE, 1991).

Por possuir uma maior concentração de cálcio do que o leite, o iogurte tem um papel muito importante na alimentação. Porém, devido o tratamento realizado durante o

processamento, necessita de um enriquecimento na quantidade de vitaminas presentes, sendo adicionada à polpa de frutas como forma de reposição, já que ela é rica em vitaminas (DEETH; TAMINE, 1981).

O aproveitamento do soro é utilizado na produção de iogurte líquido e de bebidas lácteas. O soro que seria desprezado ganha, então, uma importância maior, além de apresentar um bom valor nutricional.

Os vários tipos de iogurte são classificados segundo o processo de elaboração em que são submetidos, bem como adição de ingredientes ou características próprias de cada um como composição, textura dentre outros (BRANDÃO, 1987). A Tabela 5 apresenta a classificação e os tipos de iogurte segundo o processamento empregado para sua fabricação.

Tabela 5 – Tipos de iogurte e sua classificação segundo seus processamentos

Tipos de iogurte	Processamento
Iogurte tradicional	A fermentação ocorre dentro da própria embalagem, produto firme.
Iogurte batido	A fermentação ocorre em incubadoras com posterior quebra do coágulo.
Iogurte líquido	A fermentação ocorre em tanques e a comercialização em embalagens plásticas.
Bebidas lácteas	Contém iogurte e soro de queijo com um teor de gordura inferior ao de um iogurte.

Fonte: Brandão, 1987.

2.1.5.3 Requeijão

É um produto lácteo do aproveitamento do leite excedente ou desclassificado. É obtido por acidificação direta ou controlada.

O requeijão é tipicamente brasileiro e produzido por pequenas instalações. Como seu teor de umidade é variável podem-se encontrar diversos tipos de requeijão, como o do nordeste que é mais duro e o requeijão mineiro mais macio ou pastoso.

2.1.5.4 Doce de leite

Resultante do cozimento de leite e açúcar podendo ser adicionadas outras substâncias para variar o sabor, o doce de leite é um produto de alto valor nutritivo e saboroso. Comercializado na forma de pasta ou de tabletes.

2.1.5.5 Manteiga

A manteiga é obtida através da nata ou o creme que é formado na superfície do leite. Essa camada menos densa é rica em gordura, sendo responsável pelo característico sabor da manteiga (LOBATO, 1997).

2.2 Indústria de laticínios

A indústria laticinista adquire a matéria-prima, processa, produz e vende diversos derivados lácteos. A variedade de produtos dessas indústrias é grande, abrangendo desde o processamento do leite ou queijo até uma complexa flexibilidade de multiprodutos, tais como: requeijão, cremes, sorvetes, iogurtes, leite em pó, leite condensado, entre outros.

A Figura 2 ilustra o diagrama geral da produção de laticínios.

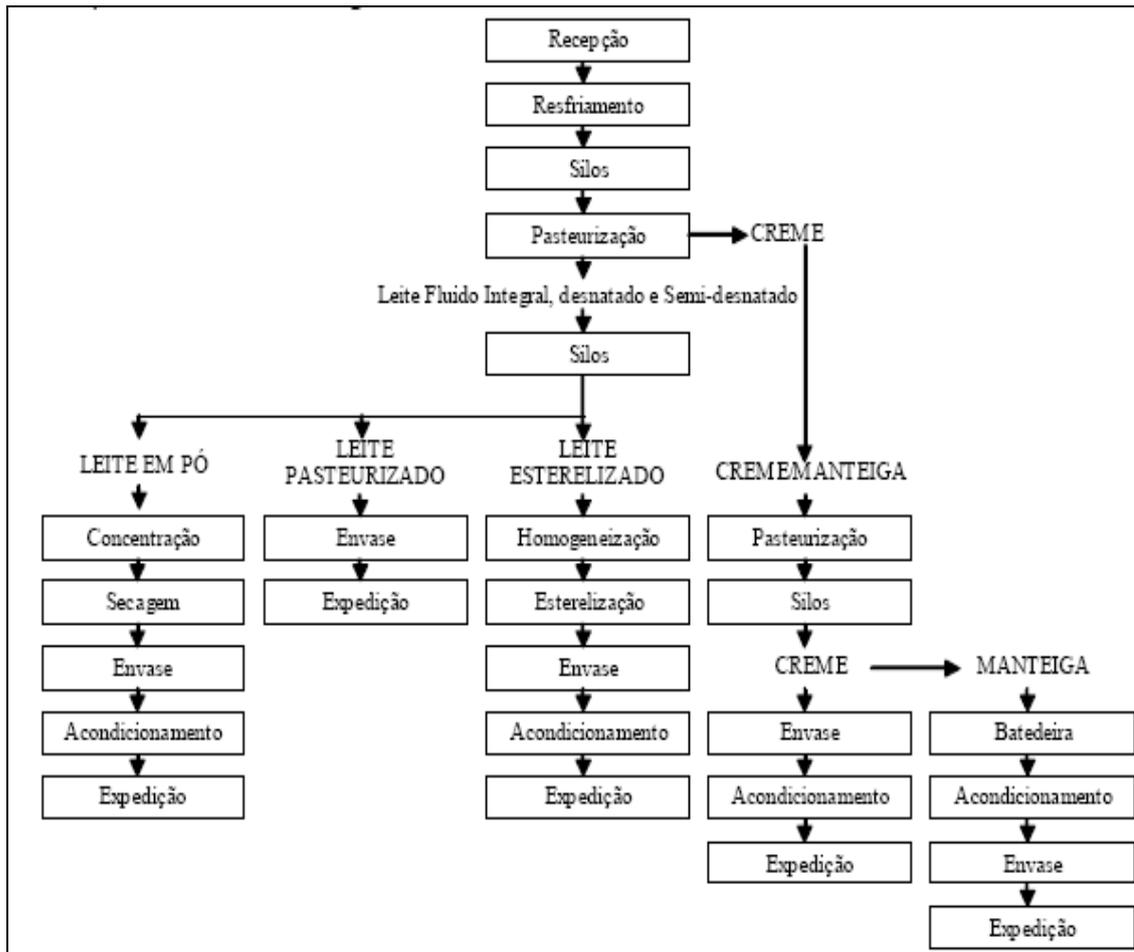


Figura 2 – Diagrama geral da produção de laticínios (BRIÃO, 2007)

No Brasil este setor é formado por empresas com características bastante diferentes. Fazem parte desse setor (BRIÃO, 2007):

- Indústrias multinacionais (grandes grupos controlados por capital externo), tais como a Nestlé, Parmalat, Danone e outras;
- Indústrias nacionais (capital nacional), de diferentes portes e em número expressivo, tendo como destaque o Grupo Mansur;
- Cooperativas de produtores de leite, tendo como exemplos a Cooperativa Central dos Produtores Rurais de Minas Gerais (Itambé) e a Cooperativa Central de Laticínios do Estado de São Paulo (Paulista);
- Comerciais Importadores, também chamados de “negociantes sem fábrica”;

Os agentes que comercializam leitespot (leite comercializado entre as indústrias, como é o caso da Cooperativa Central de Goiás (Centro leite).

A indústria de laticínios constitui uma parcela importante da indústria alimentícia, e sua contribuição material em termos de poluição de águas receptoras é significativa, sendo, portanto, necessário e obrigatório o tratamento prévio de seus despejos líquidos antes do lançamento para disposição final em curso d'água.

A indústria de laticínios representa uma atividade de grande importância na economia mundial, sendo o Brasil, o 6º lugar com uma produção superior aos 27,5 bilhões de litros de leite em 2008, em que aproximadamente 97,6 % foram para o abastecimento do mercado interno (ESTATÍSTICA..., 2008; IEA, 2008; IBGE, 2008), sendo que 8,3 bilhões de litros foram destinados ao processamento nas maiores empresas de laticínios no Brasil (ESTATÍSTICA..., 2008). A Figura 3 mostra a evolução da produção de leite.

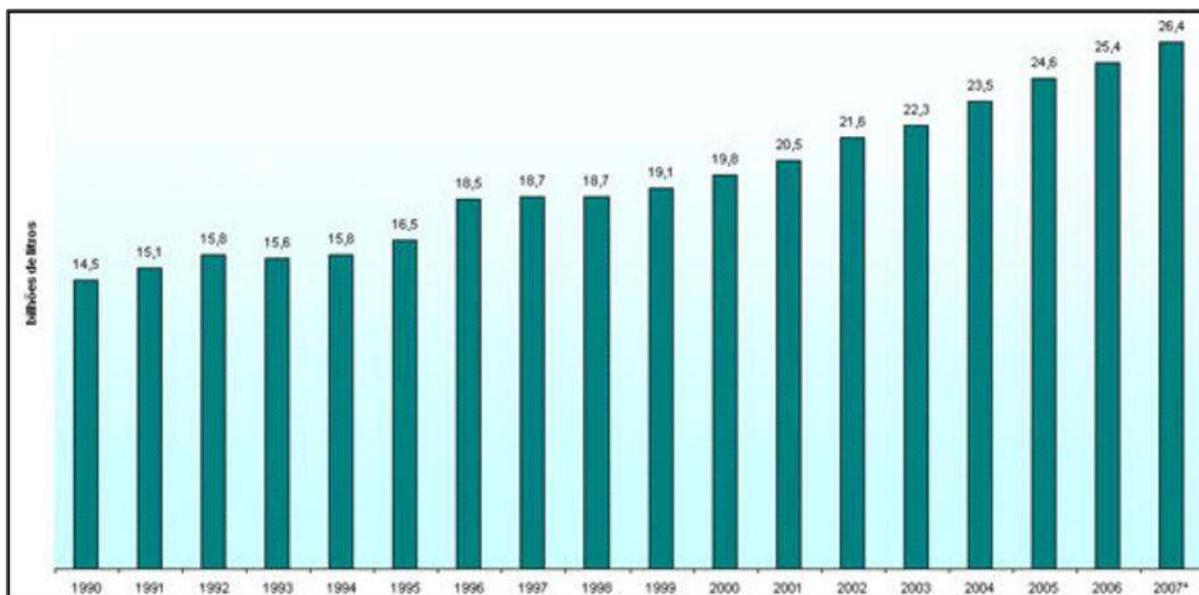
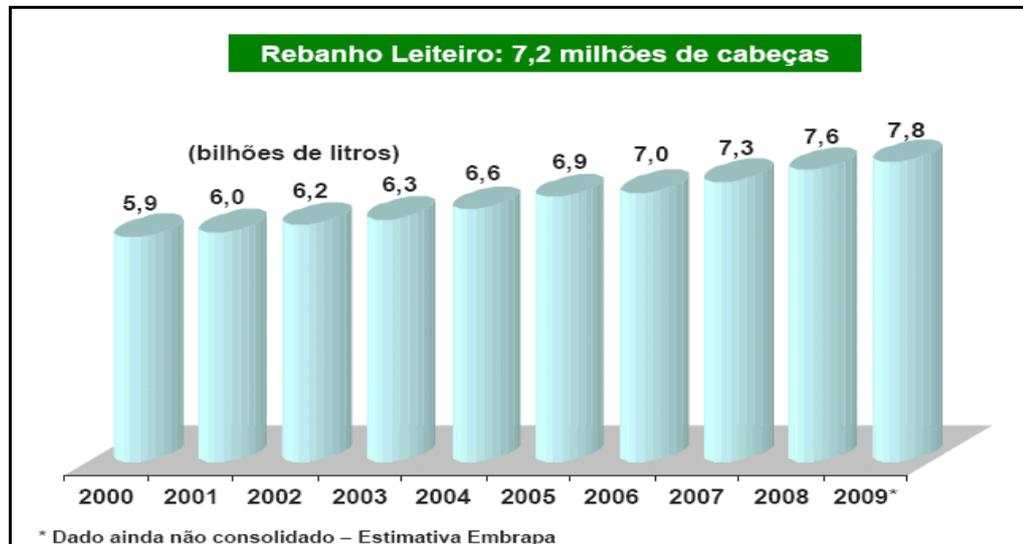


Figura 3 – Evolução da produção de leite no Brasil entre os anos de 1991 a 2007 (IBGE, 2008)

A região Sudeste é responsável por 39 % da produção de leite, alavancada principalmente pelo Estado de Minas Gerais, que produziu cerca de 7,7 bilhões de litros no ano de 2008 (5,3 % a mais que em 2007). A Figura 4 mostra a evolução da produção de leite no Estado de Minas Gerais. O Rio Grande do Sul manteve-se na segunda posição, com 3,3 bilhões de litros (aumento de 12,6 % sobre 2007). A terceira posição passou a ser ocupada por Goiás, com produção de 2,87 bilhões de litros (alta de 8,9 % sobre 2007). Com isso, o Paraná passa à quarta posição, com produção em 2008 de 2,83 bilhões de litros (4,7 % maior que em 2007), e o Estado de São Paulo ocupa a 6ª posição com

produção de 1,740 bilhões de litros. A Figura 5 mostra a evolução da produção de leite no Estado de São Paulo.



*Em 2009 estima-se que 7,8 bilhões de litros de leite sejam produzidos no Estado de Minas Gerais (Fonte: Embrapa 2007)

Figura 4 – A evolução da produção de leite desde 2000 é uma curva ascendente

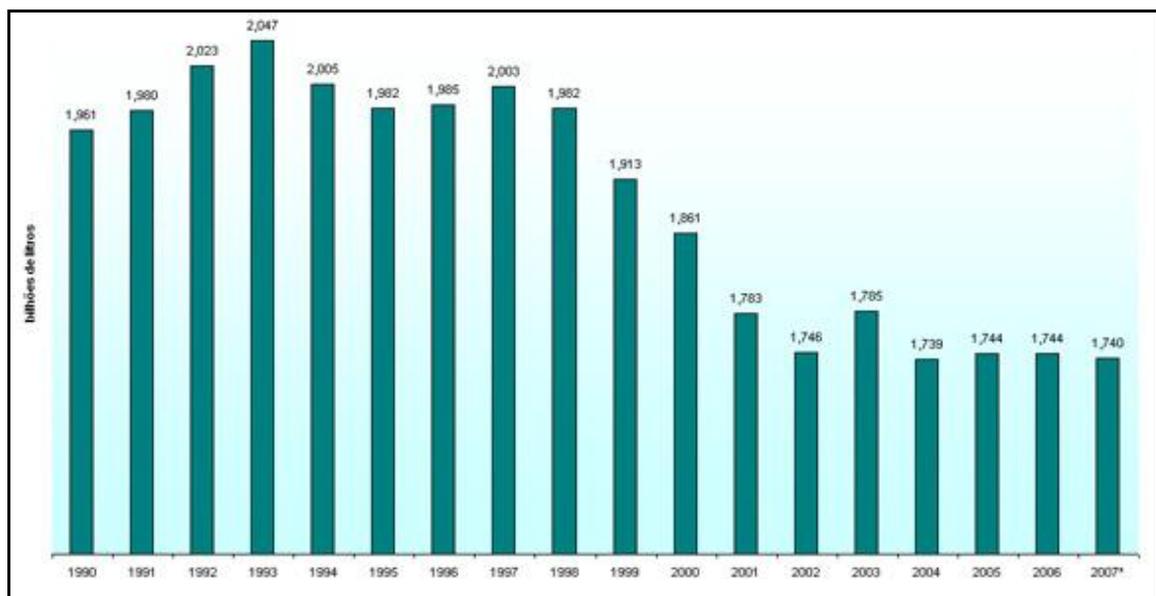


Figura 5 – Evolução da produção de leite em São Paulo, 1990-2007 (IBGE – Pesquisa Pecuária Municipal). Estimativa Embrapa Gado de Leite

Nos últimos anos observa-se um salto no volume de negócios no setor. O saldo da balança comercial brasileira de lácteos em 2007 foi de US\$ 147,4 milhões, com exportações atingindo o recorde de US\$ 298,9 milhões, conforme pode ser visto na Figura 6.

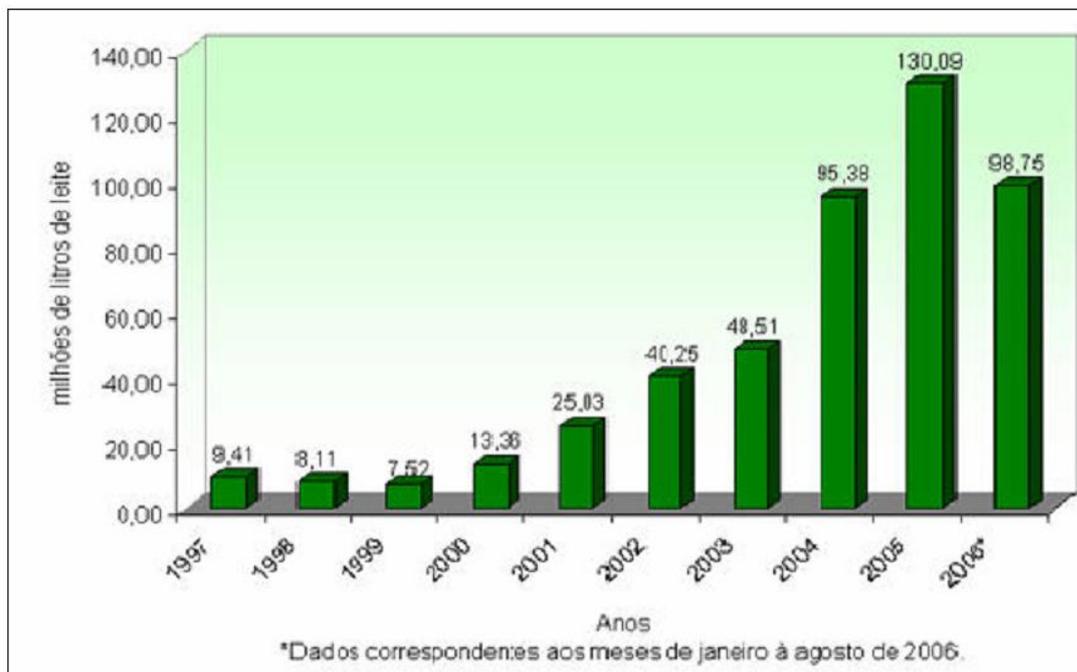


Figura 6 – Evolução das exportações brasileiras de produtos lácteos, 1997–2006 (Embrapa/Gado de Leite, 2008)

Minas Gerais foi o estado que mais contribuiu para este resultado, exportando US\$ 141 milhões e um saldo de US\$ 132,7 milhões (CARVALHO; VIEIRA, 2008). Em 2008, no período de janeiro a maio, o valor da exportação ficou em torno de US\$ 227,0 milhões, o que demonstra a franca expansão deste segmento agroindustrial.

Consequentemente, a contribuição material em termos de poluição de águas receptoras é significativa, devido ao volume de resíduos líquidos gerados e pelo alto consumo de volume de água (BRAILE; CAVALCANTE, 1993). Desta forma, os órgãos reguladores de legislações específicos para os produtos lácteos devem estabelecer normas mais rigorosas, a fim de estabelecer uma política à nível nacional, para um planejamento otimizado nas diversas produções lácteos, visando à diminuição do consumo de águas e, principalmente, incentivar o seu reuso. Para isso é necessária a busca de tecnologias físico-químicas ou mesmo químicas atrativas, para o tratamento prévio das águas de processamento e lavagens para o seu reaproveitamento, ou, em último caso, tratamentos

viáveis de seus despejos líquidos antes do lançamento em corpos receptores (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; FARIA et al., 2004; VOURCH et al., 2008; SALAZAR, 2009).

O setor de laticínios tem convivido com o consumo de água de limpeza, que representa mais de 80 % da demanda de água nestas agroindústrias, sendo, posteriormente, tratada em sistema de tratamento de resíduos. Os sólidos solúveis e suspensos, tratados nestes sistemas, representam parte da matéria prima ou resíduos de sanitizantes. Considerando os diferentes estágios de geração de efluentes na indústria de laticínios, as etapas de limpeza também acrescentam às águas compostos tanto derivados do leite, quanto estranhos à sua composição (BRIÃO, 2007).

2.3 Efluente lácteo

As águas residuárias do processamento de produtos animais, tais como, as geradas em laticínios, matadouros e curtumes, são muito poluidoras, podendo conter gordura, sólidos orgânicos e inorgânicos, além de substâncias químicas que podem ser adicionadas durante as operações de processamento.

Os efluentes de laticínios são compostos por quantidades variáveis de leite diluído, materiais originados de diversas fontes, como detergentes, desinfetantes, lubrificantes e esgoto doméstico. 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 (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; FARIA et al., 2004; ALTURKMANI, 2010).

A introdução de compostos poluentes na água, como: matéria orgânica traduzida em demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), pH, gordura, fosfatos, dentre outros, por parte da indústria, potencializa a necessidade de tratamento dos despejos, minimizando assim os efeitos devastadores, decorrentes da poluição dos efluentes, os quais degradam os cursos d'água e prejudicam o meio ambiente e a saúde animal e humana (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; FARIA et al., 2004; ALTURKMANI, 2010).

2.3.1 Soro

O soro do leite é um subproduto resultante da fabricação de queijos, por coagulação da caseína, obtido por adição de ácido ou de enzima (soro doce). Possui alto valor nutricional, conferido pela presença de proteínas com elevado teor de aminoácidos essenciais. Os aminoácidos, presentes nas proteínas do soro, superam as doses recomendadas às crianças de dois a cinco anos e aos adultos (MACHADO, 2001). Conforme a Tabela 6 pode se observar alguns produtos obtidos a partir do soro.

Tabela 6 – Produtos lácteos obtidos a partir do soro

Produtos	Forma de obtenção
Ricota	Precipitação de proteínas do soro por aquecimento e acidificação.
Bebida Láctea	Produto elaborado a partir do soro de queijo, acrescido de leite e outros componentes alimentares.
Soro concentrado	Remoção da umidade do soro por tratamento térmico ou osmose reversa.
Soro em pó	Secagem do soro com tratamento térmico (evaporador ou secador).
Soro para alimentação animal	Soro utilizado <i>in natura</i> .

Fonte: Machado, 2001.

Sabe-se que o leite é rico em gorduras e proteínas. Quando a partir dele se obtém queijo, tem-se como resíduo o soro. Esse soro pode ser centrifugado para obtenção de creme que, devidamente batido, dá origem à manteiga e libera como subproduto o que se denomina leitelho de soro. No setor de laticínios, o processamento do leite para a fabricação de queijos responde por uma importante fatia no mercado brasileiro e mundial, e o soro, seu subproduto, é altamente poluente e tem sido objeto de pesquisas visando seu melhor aproveitamento. Atualmente, apenas 50 % da produção mundial de soro de queijo é tratado ou transformado em produtos alimentícios. O desenvolvimento da ultrafiltração e a aplicação da filtração possibilitaram a produção comercial de concentrado protéico de soro, que é atualmente um ingrediente lácteo amplamente utilizado na indústria de alimentos (NETTO, 2009).

A disposição do soro é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria leiteira em muitas partes do mundo (TAWFIK et al., 2006; PANESAR et al., 2007; PATTNAK et al., 2008; VOURCH et al., 2008). De acordo com ABIQ (Associação Brasileira das Indústrias Produtoras de queijo), a produção anual de queijo no Brasil é de aproximadamente 350.000 toneladas por ano, gerando 3,5 milhões de toneladas de soro de queijo. Este resíduo é caracterizado principalmente pela elevada carga orgânica (DQO de 50000 a 80000 mg L⁻¹ e DBO de 30000 a 60000 mg L⁻¹) (ALMEIDA et al., 2004).

Em relação aos aspectos nutricionais e fisiológicos, as proteínas do soro do leite podem ser usadas em aplicações nutricionais; na forma de proteínas nativas ou pré-digeridas, pois contribuem com o ganho de peso em pacientes pós-cirúrgicos, geriátricos e mobilizados; numa dieta de alimentos de baixa caloria; e na substituição de gordura, ou na formulação de alimentos e bebidas saudáveis (MACHADO, 2001). No Brasil a comercialização e reaproveitamento deste componente ainda são pequenos.

Em vista dos problemas gerados pelo destino do soro enquanto resíduo, uma alternativa que está sendo adotada recentemente é o tratamento deste, cujo objetivo é aproveitá-lo como ingrediente na fabricação de diversos tipos de alimentos; para isso, realiza-se a desidratação da matéria líquida, o que resulta em um produto sólido, o soro concentrado, podendo ser ainda enriquecido com proteínas.

2.4 A cooperativa de laticínios da cidade de Guaratinguetá/SP - CLG

A CLG tem seu mercado de atuação no ramo alimentício, bem especificamente no segmento lácteo, e destina seus produtos em diversas regiões, dentre eles: São Paulo, Vale do Paraíba, litoral Norte e Rio de Janeiro.

São realizados diariamente análises físico-químicas e microbiológicas do leite e seus derivados, e mensalmente são enviados a laboratórios credenciados ao Ministério da Agricultura para monitoramento dos produtos.

Visando diminuir a geração de efluentes, a CLG reaproveita ao máximo o leite na produção de seus subprodutos. Os efluentes industriais e, neles se englobam as águas de lavagem, e os efluentes sanitários são tratados biologicamente via aeração prolongada por batelada, com introdução de oxigênio na água. O lodo formado é posteriormente lançado em leitos de secagem e removido periodicamente, transformado em adubo.

O efluente de laticínio é rico em carga orgânica, o seu tratamento e controle desses componentes deve ser sempre cautelosos, para que não seja lançado diretamente nos corpos receptores (texto adaptado de material cedido pela COOPERATIVA DE LATICÍNIOS DE GUARATINGUETÁ-SP). Na realidade, todos os efluentes gerados na CLG são pré-tratados quimicamente, pela diminuição do pH, utilizando-se ácido clorídrico, antes que o mesmo seja lançado nos tanques de tratamento biológico. Como é de conhecimento, os efluentes lácteos sofrem hidrólise em pH ácido, fazendo com que uma grande quantidade da carga orgânica seja precipitada. Sabe-se que a caseína e proteína, que perfazem a maior parcela protéica do leite e do soro, precipitam em pH ácido (QUICK, 1974; FARIA, 2004). Após o período de decantação, o sobrenadante é neutralizado com solução de soda cáustica, e, então, bombeado para os tanques de aeração, para o tratamento biológico com lodo ativado. No capítulo 5 avaliou-se o comportamento do efluente mediante a variação do pH e a precipitação da carga orgânica.

Evidentemente, o pré-tratamento por processo físico para a remoção das gorduras, e o processo químico para a diminuição dos sólidos são imprescindíveis para o melhor desempenho do processo biológico (a Empresa não informou o que realmente faz com o precipitado). A implantação de um processo oxidativo avançado como pré-tratamento do efluente lácteo bruto, como por exemplo, a fotocatalise poderia ser uma proposta viável, como o pré-tratamento químico para o processo biológico, eliminando a formação de um passivo durante o processo de tratamento.

2.5 Legislação ambiental e qualidade das águas

O aumento da atividade industrial nos últimos tempos, associado à crescente escassez de recursos naturais, vem aumentando significativamente à consciência ambiental. Embora exista a preocupação em se evitar episódios de contaminação, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo, principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes. Parte desse problema advém de processos industriais agressivos, em que há uma elevada geração de efluentes líquidos e gasosos, além de resíduos sólidos, com grande impacto à natureza. No entanto, não menos importante é a contribuição das atividades agrícolas, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos (DANTAS, 2005; ROSA, 2004). Sendo assim, foram elaborados decretos, leis

e normas que têm, por finalidade, resguardar os recursos naturais e normatizar o uso destes resíduos.

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial, em que a ação antrópica tem atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água. A poluição do meio ambiente por efluentes industriais vem se caracterizando como uma das principais causas para o agravamento desse problema. Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, frequentemente contêm poluentes que são tóxicos e resistentes aos tratamentos convencionais, como por exemplo, coagulação/floculação ou biodegradação (MULBRY et al., 2008; AL-MOMANI et al., 2007), sendo, geralmente, descartados inadequadamente, causando grandes danos. Com isso, foram elaborados decretos, leis e normas que têm por finalidade, resguardar os recursos naturais e normatizar o uso destes resíduos. A Resolução CONAMA 357, publicada em 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como, estabelece padrões de lançamento de efluentes. Já a legislação vigente para o Estado de São Paulo sobre emissão de efluentes é fiscalizada pela CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, e determina que efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água, desde que obedeçam as condições estabelecidas pela Legislação Ambiental (CETESB, 2009).

2.5.1 Parâmetros de controle para a qualidade das águas

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) é o parâmetro fundamental para o controle da poluição das águas por matéria orgânica. Nas águas naturais, a DBO_5 representa a demanda potencial de oxigênio dissolvido que poderá ocorrer devido à estabilização dos compostos orgânicos biodegradáveis, o que poderá trazer os níveis de oxigênio nas águas abaixo dos exigidos pelos peixes, levando-os à morte, bem como a biota como um todo (PIVELI; MORITA, 1996; RASTOGI et al., 2003; LIMA et al., 2006).

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil

quando utilizada juntamente com a DBO, para observar e, de uma certa forma, avaliar a biodegradabilidade de despejos (HU; GRASSO, 2005). Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que a que resulta mediante a ação de microrganismos, exceto raríssimos casos, como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Desta forma, os resultados da DQO, que utiliza o dicromato de potássio como agente de oxidação, de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO, significa que mais facilmente biodegradável será o efluente (PIVELI; MORITA, 1996; HU; GRASSO, 2005; AQUINO et al., 2006).

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).

Os materiais solúveis em n-hexano provocam obstrução em redes coletoras de esgotos e inibição nos processos biológicos de tratamento. Por estes motivos, no Estado de São Paulo, o limite para materiais solúveis em n-hexano nos lançamentos de efluentes na rede pública de coleta de esgotos é de 150 mg L^{-1} . Nas águas naturais, os materiais solúveis em n-hexano acumulam-se nas superfícies, podendo trazer sérios problemas ecológicos por dificultar as trocas que ocorrem entre a massa líquida e a atmosfera, como as trocas gasosas, especialmente a do oxigênio. Acumulam-se em praias e margens de rios, trazendo problemas estéticos e ecológicos. Por estes motivos a legislação do Estado de São Paulo estabelece o limite de 100 mg L^{-1} para a concentração de materiais solúveis em n-hexano nos efluentes lançados diretamente nas águas naturais (PIVELI; MORITA, 1998).

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica, incluindo-se os metais pesados, são previstas em lei; principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte, conforme o CONAMA 357 e pelo que prevê 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). Pequenas concentrações de contaminantes inorgânicos nas águas podem trazer efeitos adversos à saúde. Suas concentrações em águas potáveis são limitadas pela Portaria 36 do Ministério da Saúde. Devido aos prejuízos que podem causar aos ecossistemas aquáticos naturais ou de sistemas de tratamento biológicos de esgotos, são também padrões de classificação das águas naturais e de emissão de esgotos, na legislação federal e na estadual.

Nas águas naturais os metais podem se apresentar na forma de íons solubilizados e de partículas inorgânicas formando precipitados. As águas que recebem efluentes contendo contaminantes inorgânicos apresentam 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 na corrente líquida (PIVELI; MORITA, 1996).

Em fábricas de produção de polpa celulósica e alimentos em conserva não são toleráveis quaisquer vestígios de ferro (BRAILE; CAVALCANTE, 1993). Conforme a Environmental Protection Agency (EPA), o teor de ferro em água potável padrão não deve ser superior a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto a United Nation for Food and Agriculture Organization (FAO) recomenda teor de ferro em água de irrigação por volta de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece, através da resolução N° 357, que os níveis de ferro dissolvido não deve ser superiores a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ em águas doce, salina e salobra (todas Classe 1), e para descarte de efluente não deve ultrapassar a concentração de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005). Este controle é importante nos POAs, principalmente quando se utiliza o processo Fenton.

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, o tornando mais fértil e possibilitam o crescimento em maior extensão dos seres vivos que os utilizam, especialmente as algas. Quando as descargas de nutrientes são muito grandes, ocorre o florescimento muito intenso de gêneros que predominam em cada situação em particular, processo que é chamado de eutrofização. 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

et al., 2004). Alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas 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 et al., 2004).

2.6 Estado da arte

Em vista ao que foi descrito sobre o leite e seus derivados são dispostas soluções consideradas básicas, até então, as mais adequadas para o tratamento e a disposição dos efluentes líquidos gerados pela indústria de laticínios.

2.6.1 Caracterização quantitativa dos efluentes

O volume diário (m^3 /dia) — também referido como vazão diária — dos efluentes líquidos das indústrias de laticínios pode ser avaliado por meio do denominado coeficiente de volume de efluente líquido, expresso em termos de volume de efluente líquido gerado na indústria, dividido pelo volume de leite por ela recebido. Esse é um coeficiente bastante prático, permitindo a rápida estimativa da vazão do efluente líquido, uma vez conhecido o volume de leite recebido pela indústria de laticínios e o período de trabalho.

Machado et al. (1999) realizaram estes cálculos considerando em litros de leite de despejos por litro de leite processado: 5,0 litros nos pequenos laticínios; 4,0 litros nos médios laticínios, 3,0 litros nos grandes laticínios. Adotando, também, que a vazão máxima é quatro vezes maior do que a vazão média e a mínima 20 % da média. Os valores obtidos estão na Tabela 7.

Tabela 7 - Características quantitativas dos efluentes líquidos de indústrias de laticínios

Capacidade produtiva (L.leite/dia)	Coeficiente de volume (L/L de leite)	Volume diário (m ³)	Período funcionamento* (h/dia)	Vazões m ³ /h		
				Max.	Méd.	Mín.
1000	5,0	5,0	5	4,0	1,0	0,2
5000	5,0	25,0	6	16,8	4,2	0,8
10000	5,0	50,0	8	25,2	6,3	1,3
20000	5,0	100,0	8	50,0	12,5	2,5
40000	4,0	160,0	16	40,0	10,0	2,0
80000	4,0	320,0	16	80,0	20,0	4,0

*considerou-se o período de efetivo funcionamento da empresa (Machado et al., 1999)

Na Tabela 7 pode-se notar ainda que, empresas de maior porte tem um volume diário maior e, conseqüentemente um período de funcionamento de até o dobro de uma empresa pequena. Sendo que, o coeficiente de volume é pequeno, portanto, mais do leite coletado é processado, ou seja, há um maior aproveitamento do leite recebido.

2.6.2 Caracterização qualitativa dos efluentes

A caracterização qualitativa dos efluentes da indústria de laticínios é bastante variável, em função das condições operacionais das indústrias. Principalmente em pequenos laticínios, onde a segregação do soro é realizada de forma precária, com valores típicos de DBO na faixa de 1000-1500 mg L⁻¹ (BRAILE; CAVALCANTE 1993, CETESB, 2010). Valores menores foram encontrados em empresas em que há o aproveitamento do soro. Em alguns casos, os valores de DBO até são abaixo da faixa, mas com excessivo consumo de água.

Quando a indústria de laticínios está entre médio e grande porte, a segregação do soro é melhor, e conseqüentemente a carga orgânica é mais baixa.

Machado et al. (1999) realizaram os mesmos cálculos para a carga orgânica em função da DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), sendo apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Caracterização qualitativa dos efluentes líquidos de indústrias de laticínios

Capacidade produtiva (L.leite/dia)	Volume diário (m³)	Período func. (h/dia)	DBO (mg L⁻¹)	Carga orgânica (kg/dia)
1000	5,0	5	6000	30
5000	25,0	6	6000	150
10000	50,0	8	6000	300
20000	100,0	8	6000	600
40000	160,0	16	5000	800
80000	320,0	16	5000	1600

Fonte : Machado et al., 1999

É possível observar que, em termos de DBO, valores altos estão mais presentes nas pequenas indústrias porque o reaproveitamento não é ainda tão eficiente. Ainda assim a carga orgânica continua sendo grande. Desta forma, é necessário conhecer bem o tipo de efluente que está sendo gerado para que se possa optar pelo melhor sistema de tratamento para ele, ou aquele que se adequa melhor.

2.6.3 Seleção dos sistemas de tratamento

Para pequenas e médias indústrias são ou podem ser implementados os seguintes sistemas de tratamento: filtro anaeróbio; lagoa facultativa; filtro biológico; lodos ativados aeração prolongada e fluxo em batelada.

Para médias indústrias (capacidade de recepção de 40000 e 80000 litros de leite/dia) selecionaram-se: lodos ativados com aeração prolongada e fluxo contínuo; reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), precedido de floculação e flotação para remoção de gorduras (PRINCE, 1999).

2.6.4 Estimativa de custos da seleção de tratamentos

Através da análise dos sistemas de tratamento de efluentes para a indústria de laticínios foi calculada uma estimativa de custo de construção e operação para eles. Os custos apresentados por Machado et al. (1999) estão sujeitos a variações de até 40 %.

2.6.5 Estimativa de custos

Para a estimativa de custos de construção das alternativas propostas foram considerados os serviços; materiais e equipamentos. As unidades de tratamento consideradas nos levantamentos de custos foram as seguintes:

- unidades de tratamento preliminar: (gradeamento, caixa de areia, calha Parshall, sistema de neutralização do pH e caixa de gordura);

- sistema biológico: Filtro anaeróbio (FA); Lagoa facultativa (LAGOA); Lodos ativados fluxo batelada (LAB); Filtro biológico (FB); Lodos ativados fluxo contínuo – tanqueem concreto (LAC); Lodos ativados fluxo contínuo – tanque no solo (LAS); Reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) com flotor para remoção de gordura.

- sistema de secagem do lodo: Leitos de secagem (LS) e Filtros-prensa (FP)

A estimativa de custos de operação mensal foi efetuada considerando-se: pessoal e leis sociais; produtos químicos; energia elétrica; eventuais. Os custos de construção das alternativas são dispostos na Figura 7 e os custos de operação mensal na Figura 8.

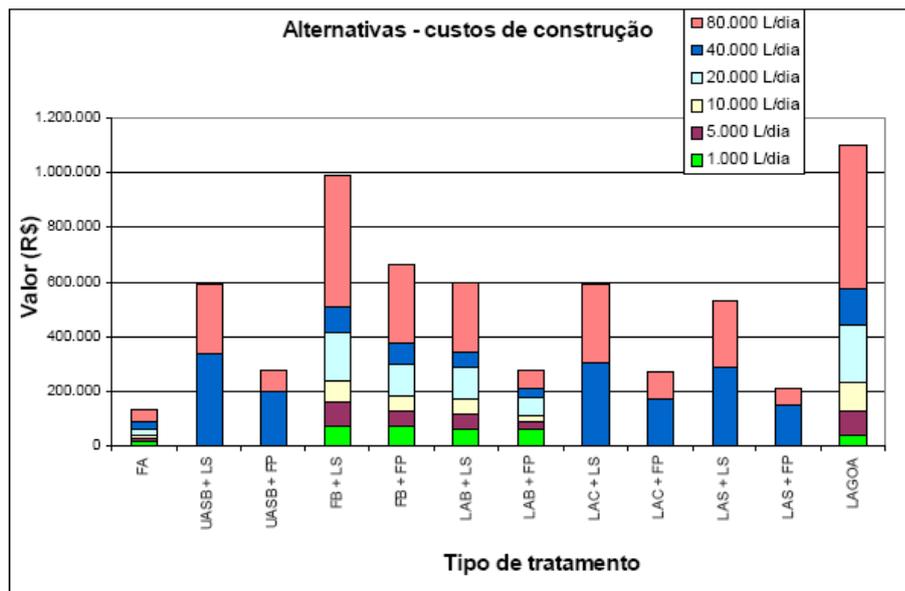


Figura 7 – Resumo dos custos de construção das alternativas (Machado et al., 1999)

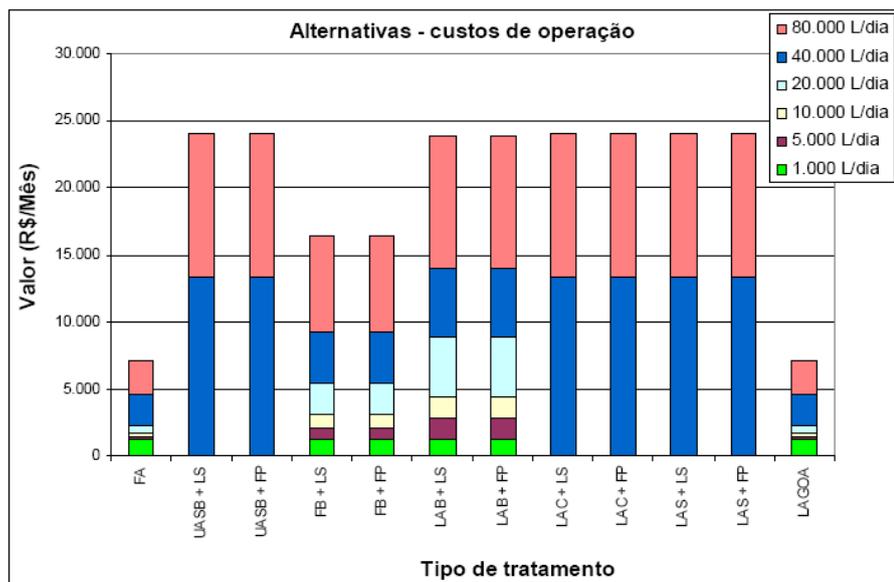


Figura 8 – Resumo dos custos de operação mensal das alternativas (Machado et al., 1999)

Em vista do que se tem observado no panorama nacional das indústrias de laticínios, todos os sistemas propostos até então têm condições técnicas de atender a legislação. A implantação da mais adequada depende da localização da indústria e da área destinada ao sistema de tratamento.

O uso de filtros biológicos ainda não é muito difundido, mas a técnica tem sido alvo de pesquisas em muitos países no intuito de se reduzir custos (METCALF; EDDY, 1991).

O sistema de lodos ativados, por batelada, tem-se mostrado muito eficiente e seguro operacionalmente, porém os custos tornam a técnica pouco atraente para grandes capacidades.

O sistema de lodos ativados contínuo é empregado para maiores capacidades.

Os reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB) são normalmente vantajosos para o tratamento de efluentes orgânicos. Entretanto, para laticínios, devido ao elevado teor de óleos e graxas é necessário um processo anterior ao reator UASB para a retirada desse material. Além disso, o sistema conjugado (pré-tratamento + UASB) exige operadores mais qualificados, devido à complexidade operacional (METCALF; EDDY, 1991).

Em termos de pesquisa de bancada, o emprego de POAs (Processos Oxidativos Avançados) têm ganhado destaque, sobretudo pelos resultados obtidos. A matéria orgânica é mineralizada a CO_2 e H_2O . No entanto, a aplicabilidade dos POAs em escala industrial ainda está muito limitada, principalmente pelo elevado custo, dependendo do processo realizado.

2.7 Processos de tratamento de efluentes

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

Estão disponíveis várias técnicas para tratamento de efluentes (processos físicos, químicos e biológicos), bem como, o uso de suas combinações para melhor efetivação do processo, porém cada processo tem suas limitações em aplicabilidade, eficiência e custo.

2.7.1 Processos físicos

Os tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

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

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

2.7.1.1 O uso de processos físicos no tratamento de efluentes de laticínios

Estes sistemas são empregados no setor laticinista para promover a concentração de sólidos oriundos da fermentação láctea, e permitir o reuso da água do processamento para higienização. Em outros casos, estes sistemas são aplicados como etapa de pós-tratamento do efluente, oriundo de um tratamento biológico (BALANNEC et al., 2002; TAWFIK et al., 2006). Dentre os principais sistemas físicos de tratamentos, observa-se o emprego de membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (BALANNEC et al., 2002; AKOUM et al., 2004; TAWFIK et al., 2006; VOURCH et al., 2008).

Akoum et al. (2004) desenvolveram um sistema em escala de bancada, constituído de membranas de nanofiltração e osmose reversa de eixo rotativo. Neste experimento foi estudada a influência da temperatura, do tipo de membrana empregado e da pressão de bombeamento de uma amostra de efluente lácteo de uma indústria de beneficiamento de leite UHT, com DQO inicial de $36000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Conseqüentemente, pôde-se desenvolver um processo capaz de determinar as melhores condições de trabalho de cada uma das membranas estudadas e otimizar o processo, reduzindo a carga orgânica do meio e o valor de DQO.

Balanec et al. (2002) verificaram o desempenho de membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa para o tratamento da água de reuso, com o objetivo de aumentar o grau de pureza desta água, bem como, recuperar e aproveitar os constituintes sólidos que se perdem na “água de lavagem” de processamentos laticinistas. Os resultados demonstraram a eficiência de um sistema que contivesse uma membrana de ultrafiltração para a retenção de sólidos advindos do leite, não sendo, porém, eficiente para garantir um padrão aceitável para o reuso desta água de lavagem. Entretanto, Vourch et al. (2008) ao tratarem as águas de lavagem de indústrias laticinistas na França, com membranas de osmose reversa, obtiveram uma recuperação de 95 % da água de reuso, quando se trabalhou com uma vazão de tratamento de $100 \text{ m}^3/\text{dia}$. Os sistemas de tratamento por membranas apresentaram bons resultados para a redução da carga orgânica de efluente lácteo, entretanto, os volumes de torta gerada por dia de produção conduzem a problemas ambientais, devido ao gerenciamento e possível utilização da torta gerada.

2.7.2 Processos biológicos

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

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

A principal aplicação deste tipo de processo está condicionada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT). Na Tabela 9 são mostrados processos biológicos tradicionais, adotados com a finalidade de estabilização da matéria a ser tratada.

Conforme Mendes (2004), “os processos anaeróbios são conduzidos, principalmente, por bactérias e arqueas (classe de bactérias que sobrevivem em condições ambientais extremas)”. A eficiência global de conversão da matéria orgânica em produtos estabilizados e/ou mineralizados depende da eficiência de cada reação, e o equilíbrio entre as espécies e entre os grupos de bactérias presentes no sistema anaeróbio (LEMA et al., 1991 Apud MENDES, 2004).

LEMA, J. M.; MÉNDEZ, R.; IZA, J. POLANCO, F. F. Chemical reactor engineering concepts in design and operation of treatment processes. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 8, p. 79 – 86, 1991.

Tabela 9 – Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas

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

Fonte: Cookson Jr. (1995) (Apud MENDES, 2004).

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

2.7.2.1 Método de lodo ativado

O sistema de lodos ativados é bastante utilizado, em nível mundial, principalmente em situações em que se deseja tratar efluentes com valores de biodegradabilidade acima de 0,5 (relação entre a demanda bioquímica de oxigênio – DBO₅ e a demanda química de oxigênio - DQO), uma significativa qualidade do efluente tratado e com pequena metragem de área. No entanto, a complexidade operacional, o nível de mecanização e o consumo energético são mais elevados (SPERLING, 2005).

O processo de lodos ativados consiste na manutenção de uma massa ativa de organismos que, em presença de oxigênio, é capaz de estabilizar a matéria orgânica presente nos despejos líquidos, onde ocorre, inicialmente, a remoção dos sólidos coloidais e dos sólidos em suspensão por aglomeração física, floculação e por adsorção dentro dos flocos biológicos (METCALF; EDDY, 1991; BARROS et al., 2007). Em seguida, a

matéria orgânica é então decomposta por processo de oxidação biológica, transformando-se em CO₂, H₂O, NH₃, novos organismos, energia e outros produtos (BURKHEAD; MCKENNEY, 1969; ECKENFELDER; GRAU, 1992).

A matéria orgânica, em suspensão, tende a se sedimentar no corpo d'água formando o lodo de fundo. A matéria orgânica dissolvida, e suspensa, em pequenas dimensões (difícilmente sedimentável), permanece na massa líquida.

Essa oxidação corresponde ao principal fator de consumo de oxigênio. A equação simplificada de estabilização da matéria orgânica é dada pela Equação 1.



As bactérias, na presença de oxigênio, consomem e convertem a matéria orgânica a compostos simples e inertes, como água e gás carbônico. Com isto, elas tendem a crescer e se reproduzir, gerando mais bactérias, enquanto houver disponibilidade de alimento (matéria degradável e micronutrientes) e oxigênio dissolvido.

O sistema de aeração consiste em ar, dispositivo para introduzir ar no tanque de aeração, utilizando-se normalmente pratos, domos ou tubos cerâmicos construídos de óxido de alumínio, numa massa porosa. A eficiência é função da porosidade. O ar é fornecido por compressores e tubulações ou aeradores mecânicos.

A quantidade de oxigênio existente e/ou necessária para a redução de matéria orgânica é quantificada por meio de medidas de oxigênio dissolvido, sendo este valor proporcionais em termos de demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅).

Um teste utilizado para medir o conteúdo de matéria orgânica de águas residuárias e naturais é a DQO. O teste de DQO é importante na quantificação de matéria orgânica em despejos que contenham substâncias tóxicas. A DQO, em um despejo, é mais alta que a DBO₅, em virtude da maior facilidade com que grande número de compostos podem ser oxidados por via química do que por via biológica.

Neste processo, os sólidos (biomassa aglutinada) são recirculados do fundo da unidade de decantação, por meio de bombeamento, para a unidade de aeração. Esse processo de recirculação de sólidos se constitui no princípio básico do sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados, garantindo a elevada eficiência do processo em questão. Vale ressaltar que o tempo de detenção hidráulico do líquido é da ordem de 6 a 8 horas no sistema de lodo ativados convencionais, implicando no volume reduzido do

tanque de aeração (reator biológico). O tempo de retenção dos sólidos no sistema é denominado de idade do lodo, sendo da ordem de 4 a 10 dias no sistema de lodos ativados convencionais (SPERLING, 2005).

Apenas a microfauna é encontrada nesses processos, pois a turbulência não permite o desenvolvimento de organismos maiores. Segundo Sperling (2005), os microrganismos pertencem, de maneira geral, ao reino protista. A Tabela 10 apresenta uma descrição sucinta dos principais microrganismos de interesse dentro da Engenharia Ambiental.

A turbidez do meio provoca a ausência de luz, evitando o desenvolvimento de algas. Entre a microbiota normalmente são encontrados vários tipos de bactérias, entre elas as filamentosas, formando a biomassa e, às vezes, fungos e leveduras. As bactérias são organismos sapróbicos, consumidores primários que degradam a matéria orgânica do despejo, promovendo sua estabilização (VAZOLLÉR, 1989).

As bactérias filamentosas, presentes no floco e livres, igualmente degradam a matéria orgânica, mas seu crescimento deve ser controlado, pois pode causar problemas na decantação do lodo. Como representantes da micro-fauna, encontram-se protozoários e micrometazoários.

Tabela 10 – Principais microrganismos de interesse

Microrganismo	Descrição
Bactérias	Organismos protistas unicelulares; apresentam-se em várias formas e tamanhos; são os principais responsáveis pela estabilização da matéria orgânica; algumas bactérias são patogênicas, causando principalmente doenças intestinais.
Fungos	Organismos aeróbios, multicelulares, não fotossintéticos, heterotróficos; também de grande importância na decomposição da matéria orgânica; podem crescer em condições de baixo pH.
Protozoários	Organismos unicelulares sem parede celular; a maioria é aeróbica ou facultativa; alimentam-se de bactérias, algas e outros microrganismos; são essenciais no tratamento biológico para a manutenção de um equilíbrio entre os diversos grupos; alguns são patogênicos.
Vírus	Organismos parasitas, formados pela associação de material genético (DNA ou RNA) e uma carapaça protéica; causam doenças e podem ser de difícil remoção no tratamento da água ou do esgoto.
Helmintos	Animais superiores; ovos de helmintos presentes nos esgotos podem causar doenças.

Fonte: Metcalf e Eddy (1991).

O aspecto do lodo ao microscópio em geral pode ser descrito da seguinte forma: as bactérias se agregam formando flocos biológicos, que também congregam bactérias filamentosas. Na superfície desses flocos fixam-se os protozoários sésseis, ciliados pedunculados ou peritriquias. Há protozoários que vivem em estreita ligação com os flocos, alimentando-se destes e mantendo-se, sempre em torno deles, sem estar, porém, fisicamente a eles ligados (ciliados hipotriquias). Por último, existem os ciliados livre-natantes, que se movem nos espaços entre os flocos, os flagelados e as amebas, podendo estes dois últimos estar preferencialmente tanto na superfície do floco quanto no espaço entre eles, dependendo da espécie. Os micrometazoários (rotíferos e pequenos vermes) também se locomovem, em geral, no espaço entre os flocos (CETESB, 2002).

A natureza da microfauna presente é característica da idade do lodo, que é o tempo médio de permanência do lodo no reator. É também característica da saprobicidade, nível de qualidade da água, refletido pelas espécies que constituem a comunidade presente, de acordo com a matéria orgânica biodegradável, expressa em DBO. Assim, uma determinada comunidade é indicadora do nível sapróbico de um determinado meio.

Nos tratamentos aerados de despejos, como é o caso do processo de lodos ativados, o meio no tanque de aeração, segundo a saprobicidade, pode variar de oligosapróbica (condições excelentes de depuração, com DBO_5 média em torno de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$), a polisapróbica (condições inferiores de depuração, com DBO_5 média em torno de 50 mg L^{-1}). As condições intermediárias de nível de qualidade de efluente que podem apresentar-se são: β -mesosapróbica (DBO_5 média de 5 mg L^{-1}) e α -mesosapróbica (DBO_5 média em torno de 10 mg L^{-1}). As condições β e α -mesosapróbicas são as mais frequentes em tratamentos aerados.

As espécies microbianas reagem aos fatores de seleção do meio (tróficos ou físico-químicos), individualmente, segundo as suas características próprias. O fato da microfauna sofrer a ação simultânea de todos os parâmetros de processo e de subsistir em condições não ideais, torna-a um indicador extremamente sensível. A microfauna é indicadora, portanto do conjunto de parâmetros de funcionamento do processo de lodos ativados, uma vez que sua natureza varia com o nível de depuração, com a concentração de oxigênio dissolvido, com a presença de substâncias tóxicas etc (CETESB, 2002).

2.7.2.2 Principais microrganismos

1 - Microfauna: são frequentemente encontrados organismos de diversos gêneros, que podem ser agrupados de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11 – Agrupamento de organismos de diversos gêneros

Grandes Grupos	Gêneros Frequentes
Classe Ciliata	
a) ciliados livre-natantes	<i>Paramecium, Colpidium, Litonotus, Trachelophyllum, Amphileptus, Chilodonella</i>
b) ciliados pedunculados	<i>Vorticella, Operculária, Epistylis, Charchesium</i> e assuctórias <i>Acineta</i> e <i>Podophrya</i>
c) ciliados livres, predadores do floco	<i>Aspidisca, Euplotes, Stylonychia, Oxytricha,</i>
Classe Mastigophora - flagelados	<i>Bodo, Cercobodo, Mona sp, Oicomonas sp, Euglena sp, Cercomonas sp, Peranema</i>
Classe Sarcodina - amebas	<i>Amoeba, Arcella, Actinophrys, Vahlkampfi, Astrapoeba, Diffugia, Cochliopodium</i>
Classe Rotífera – rotíferos	<i>Philodina, Rotaria, Epiphanes</i>
Classe Nematoda - nematóides	<i>Rhabditis</i>
Filo Anelida – anelídeos	<i>Aelosoma</i>

(Fonte)

2 – Bactérias: as bactérias unicelulares mais frequentes nos lodos ativados, além da *Zoogloeramigera*, considerada por muito tempo como a única responsável pela floculação, pertencem aos gêneros *Achromobacterium*, *Chromobacterium*, (*Flavobacterium*) e *Pseudomonas*. A *Zoogloea* forma massas gelatinosas, reconhecíveis ao microscópio porque formam estruturas dendríticas. Dentre as bactérias filamentosas, a *Sphaerotilus natans* é a mais comum em lodos ativados, caracterizando-se pela presença de bainha e ramificação falsa. São filamentos finos e, em geral, os septos celulares não são visíveis. Um crescimento excessivo de bactérias filamentosas dificulta a decantação do lodo, causando um estado chamado intumescimento filamentosos do lodo. Por isso, é necessário um controle constante da concentração de filamentos como prevenção para não levar à perda de sólidos em suspensão pelo efluente.

3 – Fungos: os fungos não são muito comuns em lodo ativados e, quando presentes, em geral são Deuteromicetos (fungos imperfeitos). Com maior frequência são encontradas

espécies do gênero *Geotrichum*. Quando se desenvolvem em excesso, também são passíveis de provocar intumescimento do lodo. Podem predominar em processos em que se verifique acentuada queda de pH.

É importante salientar que cada sistema de lodos ativados se comporta como um ecossistema único, dependendo das características do efluente, da configuração hidráulica do sistema, da idade do lodo, da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido. Portanto, os valores apresentados nas tabelas a seguir podem variar a cada caso. A Tabela 12 apresenta as faixas de operação para os sistemas de lodo ativado.

Tabela 12 – Faixas de operação para os sistemas de lodos ativados

Parâmetros	Faixa
Tempo de detenção hidráulico (θ_h)	2 a 12 horas
Idade do lodo (θ_c)	3 a 15 dias
Remoção de DQO	80 a 95 %
SSVTA	1000 a 2500 mg L ⁻¹
IVL	50 a 700 mL g ⁻¹
pH	6 a 7,5
Temperatura	18 a 25 °C
OD	3 a 6 mg L ⁻¹

SSVTA – Sólidos suspensos voláteis e totais,
IVL – Índice volumétrico do lodo,
OD – Oxigênio dissolvido. (Fonte)

A Tabela 13 apresenta os microrganismos típicos existentes no sistema de lodo ativado e a Tabela 14 mostra a relação entre os tamanhos de filamentos e flocos e características do lodo. A Tabela 15 apresenta os principais microrganismos indicadores das condições de depuração do efluente sendo que, a presença desses microrganismos indicam as condições que se apresentam o lodo no sistema.

Tabela 13 – Análise microbiana típica do lodo ativado

Grupo	Ordem de grandeza (org mL ⁻¹)
Ciliados livres	10 ³ a 10 ⁴
Ciliados pedunculados	10 ³ a 10 ⁴
Rizópodes	10 ² a 10 ⁴
Flagelados	10 ² a 10 ³
Rotíferos	10 ² a 10 ³
Nematóides	10 ¹ a 10 ²
Anelídeos	10 ¹ a 10 ²

Tabela 14 – Relação entre os tamanhos de filamentos e flocos e características do lodo

Filamentos (bac.mL ⁻¹)	Flocos	Características
10 ¹ a 10 ²	Pequeno diâmetro (< 50 µm)	Lodo disperso (<i>pint-point</i>)
10 ² a 10 ⁶	Pequeno diâmetro (< 50 µm)	Provável intumescimento do lodo*
	Médio a grande diâmetro (> 100 a 300 µm)	Lodo em boas condições
10 ⁶ a 10 ⁸	Pequeno a médio diâmetro (< 100 µm)	Muito provável intumescimento do lodo
	Grande diâmetro (> 150 µm)	Provável intumescimento do lodo
>10 ⁸	----	Intumescimento do lodo

(*) Intumescimento do lodo ou *bulking* filamentoso. (Fonte)

Tabela 15 – Microrganismos indicadores das condições de depuração

Microrganismos	Características do processo
Predominância de flagelados e rizópodes	Lodo jovem, característico de início de operação ou θ_c baixa
Predominância de flagelados	Deficiência de aeração, má depuração e sobrecarga orgânica.
Predominância de ciliados pedunculados e livres	Boas condições de depuração
Presença de <i>Arcella</i> (rizópode com teca)	Boa depuração
Presença de <i>Aspidisca costata</i> (ciliado livre)	Nitrificação
Presença de <i>Trachelophyllum</i> (ciliado livre)	θ_c alta
Presença de <i>Vorticella microstoma</i> (ciliado pedunculado) e baixa concentração de ciliados	Efluente de má qualidade
Predominância de anelídeos do gên. <i>Aelosoma</i>	Excesso de oxigênio dissolvido
Predominância de filamentos	Intumescimento do lodo ou <i>bulking</i> filamentoso *

(*) Para caracterizar o intumescimento do lodo é necessário avaliar os flocos. (Fonte)

2.7.2.3 O uso de processos biológicos no tratamento de efluentes de laticínios

Recentes trabalhos têm reportado o uso de sistemas híbridos para o tratamento de efluente lácteo, onde um dos módulos se baseia na biodegradação da matéria orgânica (LANSING; MARTIN, 2006; TAWFIK et al., 2006). Neste segmento, Tawfik et al. (2006) propuseram um sistema híbrido de tratamento composto por um reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), com tempo de retenção de 24 h, seguido de um sistema de lodo

ativado, para o tratamento de resíduos domésticos e lácteos simultaneamente. As cargas iniciais variaram 1,9 a 4,4 kg DQO/m³. Foi observado a redução da DQO_{total} e DBO_{total} de 69 % e 79 %, respectivamente. Bae et al. (2003) propuseram um sistema híbrido composto por um reator batelada, baseado em sistema biológico acoplado com uma membrana de osmose reversa sequencial, para a remoção de nutriente. Quando se adaptou o sistema de aeração foi possível manter as condições de operação em regime permanente por mais de 110 dias, operando-se com uma única membrana. A remoção da DBO₅ foi de 97 a 99 % e, quando o sistema foi otimizado, obteve-se um fluxo de remoção da DQO e eficiência de processo próximos a 80 %.

2.7.3 Processos enzimáticos

Os processos enzimáticos correspondem a uma das mais recentes tecnologias para o tratamento biológico de efluentes. Dentro deste contexto, cabe às enzimas ligninolíticas (lignina peroxidase e manganês peroxidase) um papel de destaque, em função da sua capacidade para degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes. Obviamente, o emprego de processos enzimáticos somente será viável economicamente, se as enzimas forem imobilizadas em um suporte adequado. Estudos recentes têm mostrado uma grande potencialidade dos processos enzimáticos para a degradação de efluentes provenientes da indústria papelreira. Dentre outros resultados, destaca-se a degradação de efluentes derivados do processo de branqueamento de polpa, utilizando-se lignina peroxidase (*Phanerochaete chrysosporium*) imobilizada em resinas de troca iônica (PERALTA-ZAMORA, 1998).

2.7.3.1 O uso de processos enzimáticos no tratamento de efluentes de laticínios

Bons resultados têm sido obtidos na imobilização de peroxidase de raiz forte e lignina peroxidase (*Chrysonilia sitophila*) em Sepharose (FERRER, 1992; DEZOTTI et al., 1995) e lacase em alginato (DAVIS, 1994). Este último estudo reporta uma eficiência significativamente maior dos sistemas enzimáticos imobilizados. Peroxidase imobilizada

tem-se mostrado eficiente no tratamento de clorofenóis. Estudos mecanísticos com cloroperoxidasas também têm sido realizados (AITKEN et al., 1994).

Mendes et al. (2006) estudaram o efeito do pré-tratamento de efluente de laticínios por lipase pancreática, com objetivo de remover o material orgânico presente, bem como, verificar a formação de metano por biodegradação anaeróbia, conseguindo uma percentagem de degradação de lipídios na ordem de 80 % e aumentando em duas vezes o volume de metano produzido (437 mL), para um tempo de 24 horas de reação. Ribeiro et al. (2005) verificaram a eficiência de um preparado enzimático sólido (PES), contendo lípases oriundas da fermentação do *Penicillium restrictum*, na etapa de pré-tratamento de um efluente lácteo com alto teor de gorduras e DQO. Deste modo, Ribeiro (2005) verificou que ao aplicar o PES como pré-tratamento houve menor acúmulo de gordura no lodo do biorreator.

2.7.4 Processos ecológicos de tratamento

Sistemas de tratamento ecológico são compostos por uma série de reatores anaeróbios e aeróbios, clarificadores e terras úmidas, e têm sido usados para a remoção de nutrientes de efluentes domésticos e industriais. Conforme Lansing e Martin (2006), estes sistemas são capazes de remover nutrientes com bom desempenho, devido ao fato de integrar sistemas aeróbios e anaeróbios e diferentes tempos de retenção hidráulica entre os meios.

2.7.4.1 O uso de processos ecológicos de tratamento de efluentes de laticínios

Apesar dos STE apresentarem boa eficiência de remoção de nutrientes, ainda não é conhecida a capacidade ideal para o tratamento de efluente lácteo. Morgan e Martin (2008) investigaram o efeito de diluição e o impacto da carga orgânica para o tratamento de efluente lácteo. Empregaram-se 3 razões de diluição (efluente lácteo/efluente doméstico): 1:3, 1:1 e 2:1 v/v. Verificou-se que quanto maior a carga orgânica, maior o tempo de retenção hidráulica no módulo aeróbico para que se fosse observada redução do $N_{\text{inorgânico}}$ e

DBO. Lansing e Martin (2006) obtiveram um sistema de tratamento contínuo com capacidade para tratar 1310 L/dia de efluente lácteo, porém com o tempo de retenção hidráulica superior a 20 dias e os efeitos da sazonalidade sobre o sistema ecológico de tratamento não foram bem investigados.

2.7.5 Processos de tratamento tipo terra úmida

Os sistemas de terras úmidas de leito horizontal, onde a alimentação é feita em camadas internas do solo, vem sendo usado por mais de 30 anos, sendo empregado, em muitos casos, para o tratamento de resíduos líquidos de alimentos processados (VYMAZAL, 2008). Pattnak et al. (2008) empregaram o sistema de terras úmidas, baseado em dois tipos de solo (Leilehua e Perlite) para avaliar a eficiência de remoção de $N_{\text{inorgânico}}$ e fosfato de efluente lácteo. Os resultados revelaram que a remoção do $N_{\text{inorgânico}}$ foi similar para ambos os solos analisados, oscilando em 22 a 93 % em solo Leilehua, e 21 a 96 % em solo Perlite. Entretanto, para a remoção de fosfato verificou-se maior eficiência de remoção no sistema de solo Leilehua (64 a 99 %), quando comparado ao sistema de solo Perlite (9 a 97 %). Em 2004, Rousseau et al. (2004) avaliaram a eficiência de mais de 100 construções de terras úmidas, compostos de leito de junco e feno na região de Flanders (Bélgica), e constataram que o sistema que operava com maior eficiência era aquele que apresentava fluxo ascendente, com eficiência de remoção de 94 % de DQO, 98 % de sólidos suspensos, 52 % de nitrogênio total e 70 % de fósforo total. Apesar de significativas capacidades de remoção já alcançados, a concentração final de muitos sistemas permanece muito alta, oferecendo grandes riscos de eutrofização dos corpos de água receptores (ROUSSEAU et al., 2004; SALAZAR, 2009).

2.7.6 Outros processos empregados para o tratamento de efluentes de laticínio

Outros processos são investigados buscando possíveis utilizações de parte ou de todos os constituintes que compõem o efluente lácteo. Pan et al. (2006) verificaram a eficiência de um pré-tratamento em efluente da indústria laticinista, assistido em

tratamento por microondas associado a um POA (H_2O_2 /microondas), obtendo-se uma recuperação de valor % do fósforo contido em uma solução láctea, que foi tratada por 5 min a 170 °C. Assim como Pan et al. (2006), Harris et al. (2007) buscaram estudar e viabilizar um processo de recuperação de fósforo contido no efluente da indústria laticinista, através da adição de sais de MgSO_4 e CaCO_3 em meio básico. O processo foi conduzido em reator tipo batelada em escalade bancada, e deste estudo pode-se verificar maior eficiência na recuperação de sais de fósforo em pH alcalino. Dentre os trabalhos e projetos de pesquisas, com o objetivo de solucionar as questões pertinentes ao descarte e aproveitamento dos resíduos advindos da produção deste setor, muito poucos trabalhos são conduzidos empregando-se POAs (ALMEIDA et al., 2004; PAN et al., 2006; GUERRA FILHO; 2007; VILLA et al., 2007; BANU et al., 2008; SALAZAR, 2009).

Banu et al. (2008) avaliaram a eficiência de um sistema híbrido, constituído por um tratamento primário anaeróbio (RAFA) e um pós-tratamento por POA fotocatalisado por TiO_2 /solar. Banu et al. (2008) otimizaram um sistema de tratamento capaz de tratar 19,2 kg DQO m^{-3} /dia de uma planta laticinista com 95 % de remoção da DQO. Recentemente Villa et al. (2007) avaliaram a eficiência do processo Foto-Fenton/solar na redução da carga orgânica do efluente lácteo oriundo de um laticínio em São Carlos, visando sua aplicação como etapa de pré-tratamento ou de tratamento emergencial. Ao analisar a eficiência do processo para diferentes cargas orgânicas (COT de 350, 2500 e 5000 mg L^{-1}) observaram a redução do COT em 90, 86 e 50 %, respectivamente, para um tempo de irradiação de 3,5 horas. Estes trabalhos são um dos pioneiros na aplicação de POA para o tratamento de efluente lácteo, e estimulam os novos estudos que possam aumentar ainda mais sua eficiência em diferentes cargas orgânicas e incentivar suas aplicações.

2.7.7 Processos oxidativos convencionais

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

tóxicos (OPPELT, 1986).

Comparado ao valor econômico, o tratamento biológico, por sua vez, é a técnica mais utilizada devido ao baixo custo e versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos, conforme descrito no item 2.7.2. Embora muito utilizado devido ao seu baixo custo, a possibilidade de tratar grandes volumes e, no caso de solos, permitir o tratamento *in situ*, o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis. Outras desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica (ou na concentração de descarte), a dificuldade de disposição do lodo e a faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo (HIDAKA et al., 1989; AUGUGLIARO et al., 1991).

2.7.8 Processos oxidativos avançados

As técnicas de tratamento para este efluente geralmente estão associadas aos processos tradicionais que combinam tratamento físico (ou físico-químico) com tratamento biológico. Entretanto, a moderada eficiência destes para remoção de compostos eutrofizantes, bem como as desvantagens específicas de cada tratamento biológico levam à busca de sistemas que atendam às necessidades crescentes referentes à qualidade do efluente tratado. A aplicação de técnicas para o tratamento de efluentes tem sido valorizada no sentido de recuperação de compostos presentes na corrente descartada para um possível reuso desses compostos, ocorrendo cada vez mais um maior número de pesquisas com vistas nesse objetivo. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados enquadram-se como alternativas bastantes viáveis (BRIÃO et al., 2007).

Os POAs são definidos como processos com grande capacidade de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (POULOPOULOS et al., 2006; KUSIC et al., 2007). Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 2), este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos.



Essa é sua grande vantagem, serem processos destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como ocorre, por exemplo, em processos físico-químicos de adsorção, filtração, precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004) em que, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução, ou seja, um passivo (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002). É um reagente pouco seletivo, tem caráter eletrofílico, fácil de produzir e detém controle da cinética de reação (OPPENLÄNDER, 2003). Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 combinados ou não com radiação UV, com sais de Ferro II ou III combinados ou não com radiação, fotocatalise com TiO_2 ou fotólise de água com radiação UV (FERREIRA; DANIEL, 2004). A Tabela 16 apresenta potenciais de oxidação de algumas espécies. Observa-se que depois do flúor, o radical hidroxila ($\bullet OH$) é o oxidante mais energético (SALAZAR, 2009).

Tabela 16 – Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes (SALAZAR, 2009)

Espécie	E^0 (V, 25 °C) ¹
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila ($\bullet OH$)	2,80
Oxigênio atômico (O_2)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Radical perhidroxila ($HO_2\bullet$)	1,70
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso ($HClO$)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09
Iodo (I_2)	0,54

¹ Os potenciais referem-se ao eletrodo padrão de hidrogênio.

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

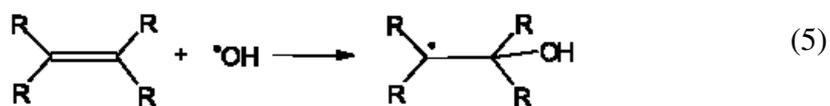
2.7.8.1 Abstração de átomo de hidrogênio

Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 3). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 4), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO₂, água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

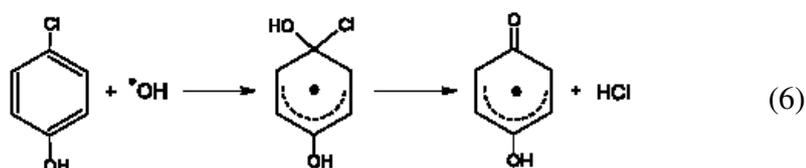


2.7.8.2 Adição eletrofílica

Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 5. Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



A rápida descloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto (Equação 6).



2.7.8.3 Transferência eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 7) (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



2.7.8.4 Reações radical-radical

Outras reações radicalares também podem ocorrer (Equações 8 e 9), no entanto, são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\bullet\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação.



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

Os vários POAs encontram-se divididos em dois grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozônio, H_2O_2 ou reagente Fenton (mistura de H_2O_2 com sal de Fe^{2+}) como geradores de radicais hidroxila. Os segundos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco etc.) (TOBALDI et al., 2008). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxila e a conseqüente oxidação do efluente. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. A Tabela 17 mostra os sistemas mais utilizados para a produção de radical hidroxila.

Tabela 17 – Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila (MORAIS, 2005)

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

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

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

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

Para iniciar a produção de radicais hidroxila e começar, assim, as oxidações, é usada frequentemente radiação ultravioleta (UV). Comumente, adiciona-se à água poluída peróxido de hidrogênio, H₂O₂, que é irradiado na solução com radiação ultravioleta fornecida por uma fonte potente na faixa de 200-300 nm. O peróxido de hidrogênio absorve a radiação ultravioleta (mais especialmente próxima a 200 nm do que a 300 nm), e usa a energia obtida desta maneira para clivar a ligação O–O o que resulta na formação de dois radicais •OH, conforme mostrado na Equação 10.



De maneira alternativa, mas menos comum, o ozônio é produzido e decomposto por via fotoquímica mediante UV; o átomo de oxigênio resultante reage com água para

produzir $\bullet\text{OH}$ de forma eficiente, via produção intermediária de peróxido de hidrogênio, que é fotolisado (Equações 11 e 12) (RUFINO; FARIA, 2007). A eficiência do tratamento de efluentes com ozônio pode ser melhorada pela adição de H_2O_2 ao meio reacional e/ou o uso de radiação UV (AGUIAR et al., 2006), onde ambas as técnicas aumentam a geração de $\bullet\text{OH}$ (RATHI et al., 2003; KURBUS et al., 2003).



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

A eficiência do processo de ozonização foi estudada por Almeida et al. (2004) no tratamento do efluente gerado na produção de queijo, especificamente o soro de queijo, com o objetivo de reduzir parte da carga orgânica. Foram estudadas diferentes dosagens (7 e 14 mg L^{-1}) de ozônio, bem como, diferentes valores de pH inicial do efluente (4 e 10), com intuito de otimizar as condições experimentais.

Foi demonstrado que o processo de ozonização, tanto por via direta (meio ácido) como indireta (meio alcalino), não é eficiente na remoção da carga orgânica do soro, em nenhuma das condições estudadas. Como o principal problema ambiental associado ao efluente queijeiro é a elevada carga orgânica, o processo de ozonização, com estas variáveis estudadas, não se apresenta como uma alternativa viável de tratamento. Processos biológicos combinados parecem ser mais adequados para a remediação deste tipo de efluente, uma vez que possibilitam a remoção gradual da carga orgânica presente.

2.7.9 Vantagens dos processos oxidativos avançados

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

- Em comparação às tecnologias convencionais, que utilizam espécies fortemente

oxidantes e não alcançam a total oxidação, através dos POAs geralmente consegue-se a mineralização completa dos poluentes;

- São muito utilizados na destruição de compostos refratários resistentes a outros tratamentos, sobretudo o biológico;
- Permitem a conversão de compostos recalcitrantes e contaminantes refratários em produtos degradáveis e biodegradáveis;
- Podem ser empregados juntamente a outros processos como pré ou pós-tratamento;
- Possuem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação;
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamento alternativo, como a desinfecção;
- Tendo sido utilizada a quantidade de oxidante otimizada, podem mineralizar o contaminante sem formar subprodutos de reação;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Quando comparado aos processos de destruição térmica (incineração) para efluentes líquidos, em muitos casos os POAs consomem menos energia, devido a esses tratamentos apresentarem muitas limitações, tanto de custo quanto de quantidade;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

2.7.10 Desvantagens dos processos oxidativos avançados

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

- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes;
- Podem sofrer alteração em função do pH, como afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas e as posições das bandas de condução e valência (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

2.7.11 Processos homogêneos

2.7.11.1 Processos H₂O₂/ UV

Uma das maneiras de formação de radicais hidroxila é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, como potencial padrão de redução de 1,8 V. Sob irradiação UV, ocorre a quebra homolítica da molécula de H₂O₂ produzindo radicais hidroxila (Equação 13), com rendimento quântico quase unitário ($\phi \cdot \text{OH} = 0,98$ em 254 nm) (DOMÈNECH et al., 2001).



Geralmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, que emitem em comprimento de onda de 254 nm. No entanto, o coeficiente de absorvidade molar do H₂O₂ é baixa nesta região do espectro ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sendo necessárias altas concentrações do oxidante para atingir eficiente oxidação dos contaminantes (DOMÈNECH et al., 2001). A concentração ótima de H₂O₂ depende da concentração, do tipo dos poluentes contidos no efluente e da constante cinética da reação de recombinação. A concentração ótima deve ser obtida experimentalmente em escala de laboratório ou, caso contrário, houver dados disponíveis na literatura com condições similares de operação (PEIXOTO et al., 2008; CARROCCI, 2009).

2.7.11.2 Processos O₃/ H₂O₂

Os processos que utilizam ozônio também podem ser combinados com peróxido de hidrogênio. As reações que ocorrem entre eles iniciam-se com a transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido. Em uma segunda etapa, este íon reage com o ozônio para produzir O₃^{•-} e o radical hidroperóxido. Estes produtos podem formar radicais hidroxila, e desde que esses radicais estejam formados, a geração de outros

radicais hidroxila segue o mecanismo autocatalítico (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é (Equação 14):



O processo é caro, porém rápido, podendo tratar contaminantes orgânicos que estejam presentes em concentrações muito baixas e pH entre 7 e 8; a relação molar ótima de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é aproximadamente de 2,1. A cinética do processo é favorecida à medida que se eleva o pH (DOMÈNECH et al., 2001).

2.7.11.3 Processos O_3/UV

O efeito provocado pela ação conjunta do O_3 com irradiação UV tem sido amplamente estudado, pois se torna interessante na medida em que coexistem 3 processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas (OELLER; DEMEL; WEINBERGER, 1997).

Essa conversão começa com a fotólise de ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon hidroperóxido (HO_2^-) pode reagir com ozônio para produzir O_3^- e radicais hidroxila. Estas espécies iniciam uma reação em cadeia e, como resultado, compostos normalmente refratários à simples ozonização são rapidamente convertidos a CO_2 e H_2O (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é (Equação 15):



2.7.11.4 Processos $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Este é um processo oxidativo híbrido muito eficiente, que pode levar à completa mineralização de muitos poluentes em tempo relativamente curto. É considerado o método mais efetivo para tratamento de efluentes altamente poluentes (WU; RUDY; SPARK,

2000; CARR; BAIRD, 2000; TEZCANLI-GUYER; INCE, 2004; ANDREOZZI et al., 2003). As reações representativas para a geração do radical hidroxila podem ser resumidas nas Equações 16 e 17.

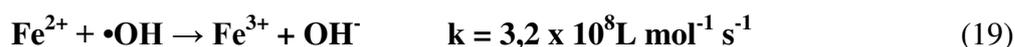


2.7.11.5 Processo Fenton

Na reação de Fenton (Equação 18), o radical hidroxila é a espécie oxidante catalisada pelo íon ferro neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea, mesmo ocorrendo no escuro (GUEDES, 2000).



Na ausência de um substrato ou na prevalência de altas concentrações de Fe^{2+} , o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon ferroso a íon férrico, como na Equação 19.



É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos.

Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH como mostrado nas equações 20 a 22, formando também íons ferrosos e radicais. As constantes de velocidade foram determinadas por diferentes autores (RIGG et al., 1954; BUXTON; GREENSTOCK, 1988).



Estas reações mostram que o ferro atua como catalisador, porém, como a redução do Fe^{3+} é geralmente muito mais lenta que a oxidação do Fe^{2+} , o ferro existe em solução principalmente na forma de Fe^{3+} (CARDEÑA, 2009).

Como pode ser visto na Equação 9, H_2O_2 pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), o qual apresenta um menor potencial padrão de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) que $\bullet\text{OH}$, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de H_2O_2 , pois neste caso, a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação a de Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 15) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 13). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado por diversos autores (OLIVEIRA et al., 2009; PEIXOTO et al., 2008), o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada.

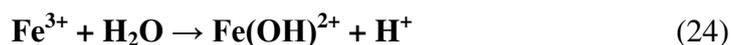
O processo de oxidação com Fenton tem sido aplicado com sucesso ao tratamento de efluente têxtil (ALEBOYEH et al., 2008; ARSLAN-ALATON et al. 2008; BARAN et al., 2008). O aspecto chave do processo Fenton é creditado às condições dos reagentes, ou seja, às relações $[\text{Fe}^{+2}]$, $[\text{Fe}^{+3}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e características da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos). Estes parâmetros determinam a eficiência da reação global e é importante entender a relação mútua entre eles, em termos de produção e consumo de radicais hidroxila. Desta forma, o processo para ser efetivo exige uma otimização prévia das variáveis, pois, caso contrário, o efeito cinético de uma das variáveis pode ser favorável a diminuição da concentração dos radicais hidroxila. Um exemplo característico deste é o modo de adição dos reagentes peróxido e íons de ferro no início da reação.

2.7.11.6 Processo Foto-Fenton

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de $\bullet\text{OH}$, responsáveis pelas reações de oxidação (BATES; URI, 1953).

A geração de $\bullet\text{OH}$ a partir da fotólise de espécies de Fe(III) foi também observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, considerado

responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais. Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por ex. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. O primeiro equilíbrio de hidrólise está representado na Equação 24.



Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (Equação 25), formando radical hidroxila (LANGFORD; CAREY, 1975).



O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton (Equação 13). Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado. A utilização de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação é chamada de reação Foto-Fenton.

A absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível, dependendo do pH, pois o pH 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. Outras informações sobre a atuação do ferro em função de pH são descritas no trabalho de Cardeña, (2009).

É importante ressaltar que muitas reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema Foto-Fenton, dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorvância das espécies presentes. A fotólise de H_2O_2 , que gera dois radicais hidroxila (Equação 10), pode ocorrer simultaneamente ao processo Foto-Fenton. No entanto, sua baixa absorvância ($18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) faz com que tenha um papel menos importante no processo Foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos.

Sendo os processos Fenton e Foto-Fenton catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e

considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem um papel muito importante nas reações envolvidas, o que conseqüentemente afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos. Essa influência do pH foi avaliada em diversos trabalhos, mas sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação (PARSONS, 2005).

Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\bullet\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila de acordo com a Equação 26.



Além disso, a menor absorvidade de espécies $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ em relação a $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, cujos comprimentos de onda e respectivos gráficos estão no Anexo A, forma de hidroferrosos que formam durante a reação em função do pH, limita a absorção da irradiação. Esta estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton e Foto-Fenton é uma das grandes limitações do processo, pois há a necessidade de ajuste de pH para máxima eficiência do tratamento durante todo o processo, além da necessidade de neutralização após tratamento antes do descarte em corpos d'água. Para superar a limitação com relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos da neutralidade, bem como, a imobilização de Fe em membranas. A utilização do processo Fenton ou Foto-Fenton heterogêneo com o ferro imobilizado em membranas ou outros suportes apresenta vantagens, como a reutilização do ferro, dispensando procedimentos de remoção que se fazem necessários, considerando-se o limite de 15 mg L^{-1} deste metal imposto para o descarte de efluentes tratados.

O processo Foto-Fenton é eficaz para a remoção de uma ampla faixa de carga orgânica de efluentes de laticínios. Segundo Dalla Villa et al. (2007) a concentração de ferro que já existe na composição do efluente não é suficiente para promover a mineralização, sendo necessária a adição de ferro solúvel. Ainda segundo Dalla Villa et al. (2007), o aumento da concentração de ferro aumenta a velocidade de degradação, no entanto, a remoção de COT final tende a se igualar para concentrações entre $1,5$ e 6 mmol L^{-1} , após 3 h de reação. Altas concentrações de H_2O_2 não favorecem a remoção da carga

orgânica, o que foi evidenciado pela maior remoção de COT com adições múltiplas e pela maior degradação em concentração inicial de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ em relação a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, principalmente se forem utilizadas baixas concentrações de ferro. O processo Foto-Fenton é também eficiente para altas cargas orgânicas, o que complementa os processos biológicos que, em geral, são lentos e perdem eficiência com o aumento da mesma.

O valor de pH também representa grande dificuldade para a aplicação do método. A faixa ótima de pH está entre 3 e 5, quando o pH está acima de 5 ocorre transição dos íons Fe^{2+} hidratados para espécies coloidais férricas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e também decomposição do H_2O_2 em O_2 e H_2O , impedindo a formação de $\bullet\text{OH}$.

Manenti et al. (2009) estudaram a remoção de poluentes orgânicos do efluente de uma indústria de transformação alimentícia com base na técnica Foto-Fenton, utilizando irradiação artificial, em escala laboratorial. Aplicaram um planejamento fatorial 2^3 a fim de otimizar o processo Foto-Fenton, baseado na avaliação dos valores da demanda química de oxigênio (DQO), da cor e da turbidez. O modelo estatístico de segunda ordem proposto resultou em um bom ajuste linear, com as variáveis pH inicial e as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 sendo estatisticamente significativas para a remoção da DQO e da cor. O melhor desempenho do processo Foto-Fenton artificial foi alcançado para as concentrações de $\text{Fe}^{2+} = 0,26 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 22,0 \text{ g L}^{-1}$, e o pH inicial em 3,0. O processo obteve ótima eficiência na remoção dos parâmetros com apenas dez minutos de reação, apresentando 93 % na redução da DQO, 95 % de descoloração e 98 % de redução da turbidez.

Silva et al. (2009) estudaram a utilização do processo Foto-Fenton para reduzir a toxicidade de águas produzidas em campos de petróleo, através da oxidação dos compostos orgânicos presentes nessas águas. Na indústria do petróleo, as águas de produção representam 98 % de todos os efluentes gerados. Afirmam que este processo apresenta como grandes vantagens a baixa carga residual gerada e o baixo custo, quando se utilizam reatores solares. Os resultados mostram a viabilidade de estudar a aplicação deste processo para o tratamento de águas de produção em campos de petróleo. A análise da água tratada revelou que a mesma apresenta níveis aceitáveis para a utilização em irrigação.

Martín et al. (2009) estudaram a degradação completa de uma mistura de pesticida através da combinação de um pré-tratamento com Foto-Fenton e processo biológico com lodo ativado. Foram escolhidos quatro pesticidas comerciais, Laition, Metasistox, Sevnol e Ultracid. A concentração do pesticida original foi de 200 mg L^{-1} . O biotratamento começou depois de 31 % da mineralização fotocatalítica, onde permaneceu durante 5 h em um reator tanque de mistura por batelada de 6 L com lodo ativado não aclimatado, deixando o

efluente produto do Foto-Fenton completamente degradado. Este tempo de biotratamento foi mais curto do que geralmente é encontrado em plantas de estação de tratamento de esgoto municipal (normalmente, de 8 a 10 h). Portanto, o processo combinado foi eficiente para a degradação rápida do pesticida no efluente com remoção completa das combinações e da concentração de DQO associada. No entanto, a avaliação desta tecnologia foi limitada na concentração dos contaminantes, não levando em conta concentrações de pesticidas mais altas e como este fator pode afetar a oxidação fotocatalítica e biológica.

Navarro et al. (2010) estudaram a oxidação com Foto-Fenton para a degradação de fenol e a remoção subsequente dos íons de ferro. Numa razão molar de fenol:Fe (II):H₂O₂ na proporção de 1:0,5:15, o resultado da análise de COT mostrou uma mineralização quase completa de fenol (concentração de 10,6 mM), depois de 2 h a um pH controlado em 3. Subprodutos de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, particularmente o ácido oxálico, foram destruídos. Uma solução rica em ferroso foi gerada de forma que a alcalinização em pH 10,5 gerou um lodo escuro. Os flocos exibiram uma afinidade forte por um ímã e sua estrutura química, comparada a um padrão de difração de raio X, mostrou uma semelhança íntima a uma magnetita de spinel padrão. Com o monitoramento adequado de Fe (II) e oxigênio dissolvido, a reação foi controlada com êxito para gerar flocos com mais de 30 % de seu conteúdo de magnetita.

Huang et al. (2010) estudaram tanto a degradação do citrato como a do hipofosfito em solução aquosa por processos oxidativos avançados (Fe²⁺/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂, e eletrólise/Fe²⁺/H₂O₂). Foram estudadas as eficiências de oxidação na comparação dessas técnicas. Descobriu-se que o processo Fenton não pode degradar completamente o citrato na presença de hipofosfito, uma vez que este causa uma série de inibições. Portanto, a luz UV (Foto-Fenton) ou corrente de elétron (eletro-Fenton) foi aplicada para melhorar a eficiência de degradação do processo Fenton. Resultados mostraram que tanto o Foto-Fenton como o processo eletro-Fenton poderiam superar a inibição do hipofosfito, especialmente o eletro-Fenton.

2.7.11.7 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

Comumente é observado que a taxa de oxidação é determinada pela quantidade de H₂O₂ presente no sistema (CHAMARRO et al., 2001). Kwon et al. (1999) obtiveram uma

evidência clara deste fato quando verificaram que, para a degradação de *p*-clorofenol com reagente Fenton, independente da concentração inicial de íons ferrosos, ao utilizar uma mesma concentração de peróxido de hidrogênio, a decomposição do poluente cessava sempre em um mesmo nível.

Tem-se verificado que a porcentagem de degradação do poluente cresce com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio (KWON et al., 1999; KANG; HWANG, 2000; RIVAS et al., 2001; PERES et al., 2004), mas em alguns casos, acima de determinados valores, o aumento da concentração do peróxido não causa aumento significativo na eficiência de degradação (MALIK; SAHA, 2003; GUEDES et al., 2003; MACIEL et al., 2004) e pode, inclusive, provocar redução na eficiência do processo (LUNAR et al., 2000).

2.7.11.8 Efeito da concentração de íons de ferro

Lu et al. (1997) e Goi e Trapido (2002) afirmam que, normalmente a taxa de degradação cresce com o aumento da concentração de íons ferrosos apesar deste aumento ser, na maioria das vezes, acima de certas concentrações (TANG; TASSOS, 1997; LIN et al., 1999; LUNAR et al., 2000; KANG; HWANG, 2000; RIVAS et al., 2001; MALIK; SAHA, 2003; MACIEL et al., 2004).

Pérez et al. (2002), ao avaliarem a oxidação de efluentes têxteis, observaram que, apesar de, nos primeiros minutos, reações com elevada concentração de Fe^{2+} terem conduzido a uma alta taxa de degradação, em tempos maiores de duração, a queda da DQO observada foi apenas ligeiramente superior àquela obtida para concentrações de Fe^{2+} consideradas baixas. Os autores relataram que esta mudança no comportamento pode ser explicada levando-se em consideração que a reação de Fenton, que se completa após poucos segundos, beneficia-se da alta concentração de Fe^{2+} , enquanto a reação apresentada na Equação 19, devido à baixa concentração de $\bullet\text{OH}$ precisa de um maior período para se manifestar e seus efeitos aparecem apenas em tempos de reação suficientemente longos, quando ela compete com reações mais lentas. Assim, o excesso de Fe^{2+} , que a princípio apresenta-se positivo, por fim causa a captura de radicais hidroxila (Equação 19). Desta mesma forma, os íons férricos, quando em solução aquosa, podem formar complexos com substâncias orgânicas, tornando-se indisponíveis para reagirem com o H_2O_2 , e, assim, provocam a diminuição ou o fim da reação de Fenton.

2.7.11.9 Relação estequiométrica entre H_2O_2 e Fe^{2+}

A dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reação (CHAMARRO et al., 2001). Todavia, o excesso de qualquer um destes reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, uma vez que tanto o H_2O_2 quanto o Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxila (TANG; TASSOS, 1997). A utilização de relações estequiométricas ótimas para tratar um determinado efluente, então, pode reduzir a formação de equações de captura do radical hidroxila, como, por exemplo, a Equação 9 (TEEL et al., 2001).

Usualmente, a razão molar ótima $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ recomendada para o tratamento Fenton é de 10 a 40 (TANG; HUANG, 1997; RUPPERT et al. Apud GOI; TRAPIDO, 2002). Na Tabela 18 estão apresentadas as razões $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{poluente}$ usadas para o tratamento de algumas substâncias com reagente Fenton. Como pode-se observar, não há relações estequiométricas universais para a reação de Fenton.

Tabela 18 – Relações estequiométricas (molares) envolvidas no tratamento de diversos poluentes pelo processo Fenton

Referência	Poluente	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{poluente}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
TANG e HUANG (1997)	Etilenos clorados	-	5-11
TANG e TASSOS (1997)	Bromofórmio	-	5-2
TEEL <i>et al.</i> (2001)	Tricloroetileno	2,5	-
GOI e TRAPIDO (2002)	Nitrofenóis	5-10	10-20
MALIK e SAHA (2003)	Corantes	9,1-14	17-33
KAVITHA e PALANIVELU (2004)	Efluente de uma Fábrica de Resina	2,2*	0,026
BURBANO <i>et al.</i> (2005)	Metil <i>terc</i> -Butil Éter	10	1

* $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ (razão mássica) (Fonte: GOI; TRAPIDO, 2002)

RUPPERT, G., BAEUR, R. UV- O_3 , UV- H_2O_2 , UV- TiO_2 and photo-Fenton reaction – comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 28, n. 8, p. 1447-1454, 1994.

2.7.11.10 Efeito do pH

Na maior parte dos experimentos descritos na literatura, o pH do sistema afeta significativamente a degradação de poluentes quando estes são tratados pelo processo Fenton. Apesar da grande diversidade de substâncias testadas, na maioria dos estudos realizados o pH considerado ótimo encontra-se entre 2 e 4, como pode-se observar na Tabela 19. De modo geral, em $\text{pH} > 7$ a remoção de DQO ocorre escassamente (RIVAS et al., 2001; BURBANO et al., 2005) e, por isso, muitos pesquisadores costumam elevar o pH do meio reacional a fim de cessar instantaneamente a reação de Fenton (LIN; LO, 1997; LIOU et al., 2003; MALIK; SAHA, 2003; KAVITHA; PALANIVELU, 2004).

Tabela 19 – Valores de pH ótimo para o tratamento de diferentes poluentes com reagente de Fenton

Poluente	pH ótimo	Referência
Polivinil Álcool (PVA) + Corante	3,0	LIN e LO (1997)
Etilenos Clorados	3,5	TANG e HUANG (1997)
Chorume	4,0	KANG e HWANG (2000)
Efluente do Cozimento de Cortiça	3,2	GUEDES et al. (2003)
Têxtil	3,5	OLIVEIRA (2009)

Fonte: TANG; HUANG, 1997; RUPPERT et al. Apud GOI; TRAPIDO, 2002

Inúmeras são as razões que levam o processo Fenton a ter eficiência mais alta numa estreita faixa de pH em meio ácido, dentre as quais pode-se citar:

- A presença de H^+ no meio reacional favorece a reação de Fenton (Equação 18), uma vez que desloca o equilíbrio para a geração de HO^\cdot e, conseqüentemente, de radical hidroxila (CASTRO, 2004; NEYENS; BAEYENS, 2003).
- O peróxido de hidrogênio, em $\text{pH} < 2$, pode ficar estável ao solvatar um próton, formando o íon oxônio (H_3O_2^+). A solvatação torna o peróxido de hidrogênio eletrofílico e aumenta sua estabilidade, presumidamente reduzindo de forma substancial sua reatividade em relação ao íon ferroso (KWON et al., 1999).
- Em $\text{pH} > 4$ a eficiência de remoção de DQO por oxidação decresce rapidamente pela decomposição do peróxido de hidrogênio (que é mais estável na faixa de pH de 3-4).
- Em $\text{pH} > 5$, não só ocorre desestabilização do H_2O_2 , mas também há desativação do catalisador ferroso através da formação de complexos de hidróxido férrico (KANG;

HWANG, 2000; PÉREZ et al., 2002).

- RIVAS et al. (2001) observaram que em pH neutro o íon ferroso é prontamente oxidado pelo oxigênio dissolvido, segundo a Equação 27. Burdano et al. (2005) relataram que a oxidação do Fe^{2+} em meio aquoso é proporcional a $[\text{HO}^\cdot]^2$. Portanto, em pH neutro ou próximo, a oxidação de Fe^{2+} e a subsequente formação e precipitação de oxihidróxidos de Fe^{3+} ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é significativa. Assim, a disponibilidade do Fe^{2+} é fortemente limitada.



- Em pH alcalino ocorre depleção do peróxido de hidrogênio, como mostrado na Equação 28. Em elevados níveis de pH, o decaimento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ pode chegar a 100 % (CHU et al., 2004).



- Como já relatado anteriormente, o potencial de oxidação do radical hidroxila decresce em pH alto. Enquanto seu valor varia entre 2,65-2,80 V em pH 3, em pH 7 é de apenas 1,90 V (BURBANO et al., 2005).
- O pH pode, ainda, gerar impacto sobre a degradação dos poluentes se sua alteração influenciar a estrutura de espécies orgânicas e/ou inorgânicas presentes no meio reacional, tornando-as capazes de estabilizar ou promover, por complexação, a auto oxidação dos íons ferrosos (RIVAS et al., 2001).

Pelo o que foi exposto acima, fica evidente a influência do pH sobre a remoção de matéria orgânica, quando este é variado de ácido para básico, ou vice-versa. Contudo, alguns autores apontam para uma situação diferente dentro de determinadas faixas de pH. KANG e HWANG (2000) relataram que a remoção de DQO raramente é influenciada quando o pH está abaixo de 4. Truong et al.(2004) notaram que quando o pH encontra-se na faixa entre 0 e 4 ele não exerce nenhum efeito sobre a constante de velocidade da reação de Fenton (Equação 18). O mesmo foi observado por Lipczynska-Kochany et al.(1995), mas para pH entre 2 e 4.

2.7.11.11 Efeito da temperatura

Poucos foram os estudos já realizados que avaliaram o efeito da temperatura sobre a taxa de degradação dos poluentes. A justificativa para este aparente desinteresse recai sobre o fato de a realização do processo Fenton em temperatura ambiente ser mais segura e apresentar boa eficiência.

Casero et al. (1997) e Rivas et al. (2001) relataram que a eficiência de degradação não é afetada quando se aumenta a temperatura de 10 para 40 °C, o que significa que a energia de ativação do processo Fenton deve ser baixa. Malik e Saha (2003) relataram que a extensão da degradação de corantes pelo processo Fenton é aumentada com a elevação da temperatura de 20 a 40 °C. Aumentado a temperatura acima dos 40 °C, estes pesquisadores observaram um declínio na eficiência utilização do H₂O₂, devido à acelerada decomposição deste reagente.

2.7.11.12 Efeito da agitação

O radical •OH é geralmente conhecido por reagir com os compostos orgânicos através de um mecanismo controlado pela difusão. Assim, uma forte agitação pode aumentar a taxa de reação do radical hidroxila e acelerar a destruição dos poluentes (KONG et al., 1998).

2.7.11.13 Efeito de íons inorgânicos e espécies capturadoras de radicais hidroxila no meio reacional

A reação de Fenton é extremamente sensível à presença de ânions em solução. Estes ânions podem ser originários de várias fontes: 1) íons gerados do ácido utilizado para o ajuste do pH do meio e do íon ferroso; 2) íons produzidos pela decomposição da matéria orgânica; 3) íons existentes na própria água (ou solvente).

Lu et al. (1997), num estudo sobre a oxidação de dichlorvos (substância contida em inseticidas) com reagente de Fenton, testaram a influência da presença de íons

provenientes da água sobre a eficiência de degradação. Estes ânions inibiam a decomposição dos poluentes na seguinte ordem: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \sim \text{ClO}_4^-$.

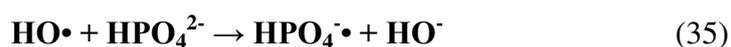
Lipczynska-Kochany et al. (1995), em pesquisa sobre a influência de alguns constituintes da água superficial e subterrânea na degradação de 4-clorofenol pela reação de Fenton, observaram que a constante de reação da Equação 18 decrescia na presença de determinados ânions: $\text{ClO}_4^- \sim \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \gg \text{HPO}_4^- > \text{HCO}_3^-$.

ClO_4^- e NO_3^- não complexam os íons férricos, logo, a reação entre os íons férricos e o peróxido de hidrogênio não é suprimida. Além disso, estes íons interferem de forma negligenciável na cinética de degradação dos poluentes, uma vez que não reagem com o radical hidroxila (LU et al., 1997). SO_4^{2-} e Cl^- afetam a eficiência do processo Fenton por: (i) formarem complexos com o Fe^{2+} e com o Fe^{3+} ; (ii) a reatividade dos complexos formados poder ser diferente da reatividade dos íons livres do ferro; (iii) sulfato e cloreto podem capturar radicais hidroxila, formando radicais inorgânicos, cuja reatividade com os poluentes orgânicos é menor que a do radical hidroxila (TRUONG et al., 2004). As reações do cloreto com o íon férrico e com o radical hidroxila estão apresentadas, respectivamente, nas Equações 29-31 (LU et al., 1997) e 30-33 (MALIK; SAHA, 2003).



Kwon et al. (1999) observaram que o efeito negativo da presença de cloretos sobre a degradação de *p*-clorofenol encontrava-se em pH 3.

O bicarbonato e o fosfato interferem tanto na reação de Fenton (Equação 18) quanto na oxigenação do íon ferroso (Equação 27), que não produz radical hidroxila. Todavia, estes efeitos parecem ser menos importantes que o efeito capturador de radicais $\cdot\text{OH}$ apresentado por ambos os ânions. As reações de captura estão apresentadas nas Equações 34 e 35 (LIPCZYNSKA-KOCHANY et al., 1995).



Quando em pH 3, o fosfato existe primariamente como H_2PO_4^- . Esta espécie reage com os íons ferrosos e férricos, formando complexos, como mostrado nas Equações 36 e 37. A formação dos complexos reduz a eficácia do ferro como catalisador.



Alguns autores utilizaram espécies capturadoras de radicais hidroxila (metanol, álcool *terc*-butil, entre outras) para parar a reação de Fenton com o intuito de avaliar a evolução de um determinado parâmetro com o tempo (RIVAS et al., 2001; CHU et al., 2004; MACIEL et al., 2004), ou investigar o mecanismo de oxidação do processo (TEEL et al., 2001). RIVAS et al. (2001) observaram que na presença de álcool *terc*-butil, considerado um severo capturador de radicais hidroxila, a degradação do ácido *p*-hidroxibenzóico (*p*HB) pelo processo Fenton não sofreu grande inibição. Isto sugere a presença de outras espécies oxidantes, além do radical hidroxila, no meio reacional.

2.7.11.14 Aplicações dos processos Fenton e Foto-Fenton ao tratamento de efluentes

No processo industrial, o sistema Foto-Fenton é aplicado antes do tratamento biológico, para remoção de compostos que são refratários, tóxicos e inibidores das culturas (SOUZA, 2005). A composição diversificada dos efluentes pode limitar a eficiência e muitos processos convencionais de tratamento. Nas indústrias têxteis, por exemplo, é comum a presença de EDTA, tensoativos, enzimas, corantes, metais e outros compostos orgânicos, que podem afetar a proliferação de microrganismos e dificultar os tratamentos biológicos (NEAMTU et al., 2003). A coagulação, seguida de separação por flotação ou sedimentação são muito eficientes na remoção de material particulado de diversos efluentes. No entanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos é necessária a aplicação de tratamentos complementares. É neste contexto que os processos Fenton e Foto-Fenton surgem como uma alternativa viável ao tratamento de diversos tipos de efluentes. A Tabela 20 apresenta alguns exemplos dessas aplicações.

Tabela 20 – Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/Foto-Fenton

Efluente de	Alvo	Eficiência
Indústria têxtil	corantes JE Reverzol 3RS 150 e RO Everzol 3BS 150	40 % de remoção de COT após 100 min de irradiação
	pigmentos azo: C.I. amarelo reativo 84 e C.I. vermelho reativo 120	98 % de descoloração
	álcool polivinílico e corante R94H	96 % de descoloração em 30 min
	corante Remazol Red 120 (RR)	98 % de descoloração e 92 % de remoção de DQO
Indústria papelreira	carga orgânica	88 % de remoção de COT
	carga orgânica	90 % de remoção de COT após 15 min de reação
Indústria tabagista	DQO (324-1874 mg L ⁻¹)	60 % de remoção de DQO
Indústria petroquímica (petrolífera)	Compostos fenólicos (CF)	95 % de degradação de CF
	gasolina e diesel	remoção média entre 66 e 91 % da cargas orgânica após 4,5 h
Indústria farmacêutica	DQO (36,2 g O ₂ L ⁻¹)	Redução de 90 % de DQO após 10 min de experimento
Chorume	Carga orgânica	60 % de remoção de COT
Indústria beneficiamento de azeite	DQO	Redução de 76 % de DQO
	DQO, DBO ₅ e compostos fenólicos (CF)	Redução de 60 % de DQO, 40 % de DBO ₅ e 100 % de CF
Indústria de tintas	Carga orgânica	75 % de remoção de COD
Indústria de processamento de batatas	Formaldeído, melanina, uréia, extratos de madeira, lignina entre outros	Redução de 70 % de DQO após 800 kJ m ⁻²
Indústria de pesticidas	Formetanato metamidofos, propamocarb, imidacloprid, oxamyl, endossulfan α-β, lufenuron e outros	80 % de remoção de COT após 2 h de irradiação
	DDT, DMDT, fenitrothion, chlorfenvinphos entre outros	Degradação média de 90%
Doméstico	carga orgânica	Redução: 82 % DQO e 80 % DBO
	DQO	Redução de 82 % de DQO
Indústria de fermento	Carga orgânica devido à Saccharomyces cerevisae	Redução de 75 % de DQO
Indústria de cortiça	Fenóis e compostos aromáticos	98 % de remoção de COT e 75 % de fenóis
Indústria bélica	Solução de explosivos de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e hexaidro-1,3,5- trinitro- 1,3,5- triazina (RDX)	95 % de remoção de COT
Indústria química	Ácido p-nitrotolueno-o-sulfônico	Redução de 95 % de DQO
Indústria de Laticínio	Carga orgânica DQO e COT	Redução de 50-90% COT após 3,5 h

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias; COT: Carbono Orgânico Total; COD: Carbono Orgânico Dissolvido.
 Fonte: PUPO NOGUEIRA et. al. (2007)

2.8 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 et al., 2003; PEIXOTO et al., 2008). Seu princípio básico permite variar de uma só vez, todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas, de maneira programada e racional, diminuindo o número de experimentos sem que ocorra a limitação do número de fatores a ser analisados (PEIXOTO et al., 2008).

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

Ao empregar ferramentas de planejamento de experimentos Enriquez et al. (2004) otimizaram um sistema de tratamento para a degradação do 2,4-xilidina através de reação de Foto-Fenton solar. Em outros estudos Raj e Quen (2005) empregaram a técnica estatística de Taguchi para análise, avaliação e otimização de um sistema híbrido composto dos seguintes processos:

- Um módulo baseado em processo oxidativo avançado (UV/H₂O₂)
- Um segundo módulo baseado em tratamento biológico para a degradação de águas residuárias contendo tetrahydrofurano.

Se considerarmos a redução da DQO do efluente como um “produto final” que será obtido através da ação de inúmeras variáveis presentes no tratamento, poderemos ter uma idéia do grande número de experimentos necessários para se estudar a influência das variáveis de processo de tratamento nas características finais do efluente (OLIVEIRA, 2009).

2.8.1 Método de Taguchi

O método de Taguchi é uma aplicação sistemática de planejamento de experimentos. Esta técnica de Genichi Taguchi, que foi projetada visando especificamente aperfeiçoar a qualidade dos manufaturados japoneses no período pós-guerra, em conjunto

com a análise de variância (ANOVA), tem sido extremamente bem sucedida. Pode ser utilizada para otimizar qualquer processo complexo (PHADKE, 1989; RAJ; QUEN, 2005; ROSA, et al., 2009, OLIVEIRA, 2009).

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

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

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

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

Os fatores de controle que contribuem na redução de variação (aperfeiçoamento da qualidade) podem ser rapidamente identificados, observando o quanto de variação aparece como resposta. Taguchi idealizou uma transformação dos dados da repetição em outro valor, que representa a medição da variação existente. A transformação é designada como razão sinal-ruído (S/R). A razão S/R combina diversas repetições (exigem-se no mínimo, dois valores observados) em um valor que reflete o quanto de variação está presente. Existem diversas razões S/R disponíveis, de acordo com o tipo de característica; menor-é-melhor (meM), nominal-é-melhor (noM) e maior-é-melhor (MeM).

A razão S/R é tratada como resultado do experimento, que constitui uma medida da variação dentro de um ensaio quando os fatores de ruído estão presentes. Se um arranjo externo é empregado, a variação de ruído é estimulada num experimento; porém, com repetições simples (sem arranjo externo), a variação de ruído não sofre estímulo. A relação S/R consiste num resultado que concentra as repetições e o efeito dos níveis de ruído em um único valor observado. A ANOVA padrão pode ser realizada de acordo com a relação

S/R, que identificará fatores significativos para aumento do valor médio de S/R e, subsequentemente, redução da variação.

Oliveira (2004) elaborou um estudo estatístico utilizando o método de Taguchi para designar o experimento fatorial e análise dos resultados na degradação ambiental de resíduos orgânicos gerados em laboratórios de ensino. Uma experiência com três níveis foi usada para determinar os fatores com efeitos significantes.

Carneiro (2007) utilizou o método de Taguchi em uma matriz L_{16} como ferramenta estatística para selecionar os fatores mais significantes para a degradação do efluente de resina poliéster por processos oxidativos avançados. Concluiu que as variáveis de maior influência segundo os resultados obtidos pelo método de Taguchi foram as concentrações iniciais de Fe^{2+} , peróxido de hidrogênio e radiação UV, sendo, portanto, o processo Foto-Fenton o mais eficaz na redução de DQO do efluente resina poliéster.

2.8.2 O modelo de Box-Behnken como uma ferramenta para otimização múltipla

Os modelos Box-Behnken (BOX e BEHNKEN, 1960) são uma classe de modelos rotacionais ou quase rotacionais de segunda ordem baseados nos modelos fatoriais incompletos de três níveis. Para três fatores a sua representação gráfica pode ser vista de duas formas:

1a. Um cubo que consiste num ponto central e pontos centrais nas bordas, como pode ser observado na Figura 9.

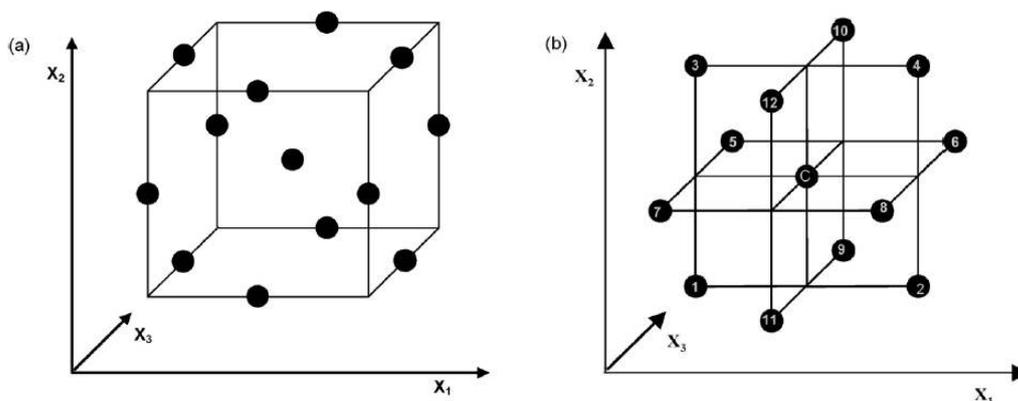


Figura 9 – (a) o cubo para o modelo de Box-Behnken e (b) o modelo fracional 2^2 e 3 interligamentos

A Tabela 21 apresenta os níveis de fatores codificados para um modelo Box-Behnken de um sistema de três variáveis.

Tabela 21 – Níveis e fatores codificados para um modelo Box-Behnken de um sistema de 3 variáveis

Experimento	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

1b. Uma Figura de modelos fatoriais 2^2 e 3 interligamentos e um ponto central, como mostrado na Figura 9b.

O número de experimento (N) requerido para o desenvolvimento do modelo Box-Behnken é definido como $N=2k(k-1) + C_0$, (onde k é o número de fatores e C_0 é o número de repetições no ponto central). Para comparação, o número de experimentos para um modelo composto central é $N=2k + 2k + C_0$.

Uma comparação entre o modelo Box-Behnken e outros modelos de superfície de resposta (composto central, matrix Doehlert e modelo fatorial completo de três níveis) demonstraram que o modelo Box-Behnken e a matriz Doehlert são ligeiramente mais eficientes do que o modelo composto central, mas muito mais eficiente do que os modelos fatoriais completos de três níveis, nos quais a eficiência de um modelo experimental é definida pelo número de coeficientes do modelo estimado dividido pelo número de experimentos. Outra vantagem do modelo Box-Behnken é que ele não contém combinações pelas quais todos os fatores estão simultaneamente nos seus maiores e menores níveis. Logo estes modelos são úteis em evitar experimentos realizados sob

condições extremas, nos quais resultados insatisfatórios podem ocorrer. Contrariamente, eles não são indicados para situações em se quer saber as respostas dos extremos, ou seja, todos os vértices do cubo.

Modelo Box-Behnken para quatro e cinco fatores podem ser arranjados em blocos ortogonais, como mostrado na Tabela 22. Nesta Tabela, cada combinação (± 1 , ± 1) dentro de uma linha representa um modelo 2^2 completo. Linhas traçadas separam os blocos diferentes. Por causa da ortogonalidade do bloco, o modelo de segunda ordem pode ser aumentado para incluir efeitos de bloco sem afetar as estimativas dos parâmetros, isto é, os próprios efeitos são ortogonais para os efeitos do bloco. Esta blocagem ortogonal é uma propriedade desejável quando os experimentos têm que ser dispostos em blocos e os efeitos do bloco e são provavelmente grandes.

Tabela 22 – Níveis de fatores codificados para o modelo Box-Behnken para otimizações envolvendo quatro e cinco fatores

4 Fatores				5 Fatores					
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	
± 1	± 1	0	0	± 1	± 1	0	0	0	
0	0	± 1	± 1	0	0	± 1	± 1	0	
0	0	0	0	0	± 1	0	0	± 1	
-----				± 1	0	± 1	0	0	
± 1	0	0	± 1	0	0	0	± 1	± 1	
0	± 1	± 1	0	0	0	0	0	0	
0	0	0	0	-----					
-----				-	0	± 1	± 1	0	0
± 1	0	± 1	0	± 1	0	0	± 1	0	
0	± 1	0	± 1	0	0	± 1	0	± 1	
0	0	0	0	± 1	0	0	0	± 1	
-----				0	± 1	0	± 1	0	
-----				0	0	0	0	0	

2.8.3 Teste do modelo de Box-Behnken

Para o teste do modelo empregado foram feitos novos experimentos alterando os valores das variáveis, mas mantendo dentro da faixa estudada, gerando valores reais e preditos que confirmam ou não o modelo.

2.8.4 Método Desirability

O método Desirability – expressão não traduzida por entender-se não ser apropriado – é um algoritmo criado originalmente por Harrington (1965) e, posteriormente aprimorado por Derringer e Suich (1980), para tratar da otimização simultânea de modelos de múltiplas respostas.

Segundo Van Gyseghem et al. (2004), o Desirability é um método multiresposta capaz de avaliar um conjunto de respostas simultaneamente, e que permite a determinação do conjunto de condições mais desejáveis para as propriedades estudadas.

Utilizando-se a Metodologia da Superfície de Resposta (MRS) e o método dos Mínimos Quadrados Ordinários (OLS), estabelece-se um relacionamento entre as respostas e as variáveis independentes e, utilizando-se a formulação unilateral ou bilateral de Harrington (1965) e Derringer e Suich (1980), cada uma das respostas do conjunto original é transformada tal que d_i pertença ao intervalo $0 \leq d_i \leq 1$. O valor de d_i aumenta quando a i -ésima resposta se aproxima dos limites impostos (Wu, 2005).

A Equação 38, abaixo, é utilizada para se encontrar o índice global D, a partir da combinação de cada uma das respostas transformadas através de uma média geométrica.

$$D = (d_1(Y_1) \cdot d_2(Y_2) \cdot K \cdot d_u(Y_u))^{1/u} \quad (38)$$

Como resultante da média geométrica representada pela Equação 38, o valor de D avalia de maneira geral os níveis do conjunto combinado de respostas. É um índice também pertencente ao intervalo [0,1] e será maximizado quando todas as respostas se aproximarem o máximo possível de suas especificações. Osborne et al. (1997) e Rossi (2001) afirmaram que, quanto mais próximo de 1 estiver D, mais próximas as respostas originais estarão de seus respectivos limites de especificação. O ponto de ótimo geral do sistema é o ponto de ótimo alcançado pela maximização da média geométrica (Equação 38), calculada a partir das funções desirability individuais. A utilização da média geométrica tem a vantagem de fazer com que a solução global seja alcançada de maneira balanceada, permitindo que todas as respostas atinjam os valores esperados e forçando o algoritmo a se aproximar das especificações impostas. Caso isto não seja possível o algoritmo retorna uma solução inviável (e indesejável) para o problema.

Na essência, este método condensa um problema de otimização multivariada em

um problema univariado. A desvantagem segundo Khuri e Colon (1981), é que nesta transformação, a estrutura de variância-covariância das respostas é totalmente ignorada. Outra desvantagem do método segundo Ortiz et al. (2004), é o aumento da não linearidade de D à medida que se considera um número maior de variáveis de resposta, caso em que o método poderá conduzir à localização de ótimos apenas locais.

O algoritmo de Derringer e Suich (1980) depende do tipo de otimização desejada para a resposta (maximização, normalização ou minimização), dos limites (valores desejados) e das respectivas importâncias de cada resposta. A Tabela 23 apresenta as principais características dos diferentes tipos de otimização utilizando-se este método.

Tabela 23 – Objetivos de otimização no método de Derringer

Objetivo	Características	Representação Esquemática
Minimizar	O valor da função desirability aumenta enquanto que o valor da resposta original se aproxima de um valor alvo mínimo. Abaixo do alvo $d = 1$; acima do limite superior, $d = 0$.	
Normalizar	Quando a resposta se move em direção ao alvo, o valor da função desirability aumenta. Acima ou abaixo dos limites, $d = 0$; no alvo $d = 1$.	
Maximizar	O valor da função desirability aumenta quando o valor da resposta aumenta. Abaixo do limite inferior, $d = 0$; acima do alvo $d = 1$.	

Fonte: Paiva (2006)

Derringer e Suich (1980) apresentam funções utilidade individuais para respostas do tipo Nominal é Melhor (NTB – Nominal The Better), Maior é Melhor (LTB – Larger The Better) e Menor é Melhor (STB - Smaller The Better). Quando o valor alvo (T) de uma resposta ($\hat{y}(x)$) está entre um valor máximo (U) e um valor mínimo (L), a resposta diz-se do tipo NTB e a correspondente função utilidade $d(\hat{y}(x))$, que por uma questão de simplificação se passará a representar por d , pode ser definida como na Equação 39.

$$d = \begin{cases} \left[\frac{\hat{y} - L}{T - L} \right]^S & L \leq \hat{y} \leq T \\ \left[\frac{\hat{y} - U}{T - U} \right]^R & T \leq \hat{y} \leq U \\ 0 & \hat{y} < L \text{ ou } \hat{y} > U \end{cases} \quad (39)$$

Onde R e S são fatores de ponderação.

Quando o valor alvo deve atingir o valor máximo da função, a resposta diz-se do tipo LTB e a correspondente função utilidade $d(\hat{y}(x))$ pode ser definida como na Equação 40.

$$d = \begin{cases} 0 & \hat{y} < L \\ \left[\frac{\hat{y} - L}{U - L} \right]^R & L \leq \hat{y} \leq T \\ 1 & \hat{y} > U \end{cases} \quad (40)$$

Quando o valor alvo deve atingir o valor mínimo da função, a resposta diz-se do tipo STB e a correspondente função utilidade $d(\hat{y}(x))$ pode ser definida como na Equação 41.

$$d = \begin{cases} 0 & \hat{y} > U \\ \left[\frac{\hat{y} - U}{L - U} \right]^R & L \leq \hat{y} \leq U \\ 1 & \hat{y} > L \end{cases} \quad (41)$$

2.8.5 Fatorial Completo 2^x

Há certos tipos de planejamentos fatoriais que são muito úteis. Um deles é o planejamento fatorial com k fatores (ou variáveis), cada um deles presente em diferentes níveis. Esses planejamentos têm uma análise estatística grandemente simplificada e formam, também, a base de muitos outros planejamentos úteis (BUTTON, 2005).

Um planejamento fatorial é completo quando todas as possíveis combinações entre os fatores envolvidos são experimentadas (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978). Em um experimento planejado, segundo a técnica do fatorial completo, cada fator é testado e retestado um número igual de vezes em cada um dos seus níveis, os quais são escolhidos de maneira apropriada dentro de sua amplitude normal de variação. Arranjos fatoriais completos cobrem todo o espaço experimental e correspondem ao arranjo experimental mais comum (PAIVA, 2006).

Tal técnica permite avaliar não somente os efeitos principais dos fatores, como também os efeitos de interação entre os mesmos. O número de experimentos é igual ao número de níveis experimentais elevado ao número de fatores. Para experimentos fatoriais em dois níveis, o número de corridas experimentais (N) para se avaliar os k fatores é dado por $N = 2^k$. Logo, enquanto o número de fatores cresce linearmente, o número de corridas cresce exponencialmente (PONTES, 2007).

Um planejamento fatorial completo 2^2 foi usado para o estudo do tratamento biológico aeróbio, segundo o fator resposta Carbono Orgânico Total (COT).

3 OBJETIVOS

Geral

Este trabalho tem como objetivo central o estudo do tratamento do efluente bruto de laticínio gerado pela Cooperativa de Laticínios de Guaratinguetá, por meio do Processo Oxidativo Avançado, através da reação Foto-Fenton, seguido de um posterior tratamento biológico aeróbio. Como resultado final, após o tratamento híbrido (POA – Biológico), obter um produto final com os parâmetros regulamentados pela legislação ambiental local para descarte em águas superficiais (rio).

Específicos

As etapas desse trabalho consistiram em:

- 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 B) e Artigo 34 do CONAMA 357/05 (Anexo C).
- Verificar a melhor condição do processo Foto-Fenton pelo método de Taguchi para o tratamento do efluente lácteo, utilizando as seguintes variáveis pH, concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} no reagente Fenton, temperatura e potência de UV artificial (lâmpadas), sendo analisada pelas ferramentas estatísticas (ANOVA e Minitab), em função da redução do Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) como fator resposta;
- Efetuar experimentos utilizando o modelo superfície de resposta Box-Behnken com pontos centrais, para o estudo comparativo com o planejamento de Taguchi, buscando uma maximização na eficiência da aplicação do processo Foto-Fenton.
- Após análises dos planejamentos de experimentos, repetir a melhor condição experimental e com o produto desta reação fotocatalítica, efetuar o tratamento biológico aeróbio. Neste procedimento, realizar um planejamento de experimentos fatorial completo 2^2 , com variáveis de entrada a concentração do lodo e o pH do meio;
- Avaliar o produto obtido após o tratamento pelo processo híbrido POA (Foto-Fenton)-Biológico (lodo ativado), e discutir o seu específico destino final segundo legislações ambientais.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Amostragem e preservação

O efluente utilizado é oriundo de uma empresa de laticínios localizada na região de Guaratinguetá-SP. Este foi coletado na linha de produção que alimenta a estação de tratamento da cooperativa de laticínios, antes do pré-tratamento ácido. Foram recolhidos 400 L do efluente bruto (amostragem única coletada), sendo estes armazenados em recipientes plásticos (bombonas de 50 L) e estocados em uma câmara fria a 4 °C. Para cada experimento realizado, a quantidade da amostra necessária era separada no mesmo dia, minimizando, assim, possíveis alterações físico-químicas na amostra. Este projeto foi desenvolvido nos laboratórios de Engenharia Química e da ETE da Escola de Engenharia de Lorena – USP.

4.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados

4.2.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes/soluções:

a) Para o processo Foto-Fenton: peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30 % m/m), solução de sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0,82 \text{ mol L}^{-1}$), solução de hidróxido de sódio (NaOH , 5 eq L^{-1}) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 5 eq L^{-1});

b) Para as caracterizações analíticas: solução de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $1,0 \text{ eq L}^{-1}$), solução de ácido sulfúrico concentrado/sulfato de prata ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$), biftalato de potássio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0,025 \text{ mol L}^{-1}$), fenantrolina monoidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), sulfato ferroso, e outros, conforme constam nas metodologias anexas.

4.2.2 Equipamentos

Utilizou-se uma balança analítica marca ADA, modelo 210/L; um espectrofotômetro UV-Vis modelo Bel Photonics; uma placa de aquecimento marca Fisatom, modelo 752 A, potência de 650 W. As medidas de pH foram feitas em pHmetro marca Digimed, modelo DM-22. O forno digestor de DQO foi construído no Departamento de Engenharia de Materiais (LOM-EEL-USP) a partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio.

Todas as determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse nas amostras “in natura” foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo Aanalyst 800 (Figura 10), que possui um sistema integrado incorporando os componentes para operação chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo a troca automática da técnica de atomização escolhida. O equipamento apresenta sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), com componentes óticos revestidos com material anti corrosivo e tampa protetora. Monocromador motorizado tipo Littrow para seleção automática do comprimento de onda, ajuste e alinhamento. Faixa de trabalho de 185 a 870 nm, com grade de difração de 1800 linhas/mm e detector de estado sólido. Correção de background, para chama, por lâmpada de deutério. O forno de grafite possui aquecimento transversal, proporcionando um perfil uniforme de temperatura, com correção de background por efeito Zeeman longitudinal. Controle automático via software, que permite um programa analítico com até 12 steps de parâmetros programáveis, tais como temperatura (até 2600 °C com intervalos de 10 °C) e rampa de aquecimento (programável de 1 a 99 s).



Figura 10 – Espectrômetro de absorção atômica, com módulos de atomização por chama e por forno de grafite, utilizado na determinação de elementos metálicos

4.2.2.1 Processo Foto-Fenton para a degradação do efluente lácteo

A reação de oxidação do efluente lácteo foi realizada em um reator tubular Germetec (modelo GPJ-463/1), com volume nominal de aproximadamente 1 L e que recebe a irradiação de lâmpada de mercúrio de baixa pressão do tipo GPH-463T5L, emitindo radiação UV em 254 nm e com potência de 15 W e 28 W (planejamento com dois níveis de potência), protegida por um tubo de quartzo. O reator tubular é mostrado conforme a Figura 11.



Figura 11 – Reator tubular utilizado para o tratamento fotoquímico

No procedimento para todos os experimentos de Foto-Fenton do planejamento de Taguchi L_9 foram utilizados 3,0 litros do efluente in natura, previamente condicionado à temperatura ambiente e homogeneizado. Em seguida, adicionou-se o volume da solução de sal Fe (II) ($0,82 \text{ mol L}^{-1}$) no início da reação, e o volume de H_2O_2 (30 % m/v) foi adicionado durante 50 min do tempo total de 1 h da reação, através de uma bomba dosadora Masterflex C/L (modelo 77120-70).

A temperatura do meio reacional durante todo o período do processo fotocatalítico foi controlada por meio de um banho termostático UNITEMP (Mod. 112D Fanem). A medida do pH reacional foi realizado através de um eletrodo combinado de vidro, adaptado ao reservatório, sendo o mesmo conectado ao potenciostato digital da Digimed. A circulação do efluente entre o reator tubular e o tanque de armazenagem foi realizada por meio de uma bomba centrífuga da marca Invensys BAV1101-04V com potência de 34 W, 127 V e 60 Hz.

O tubo de quartzo que protege a lâmpada possui alto valor de transmitância na região espectral de trabalho, fazendo com que a irradiação UV não seja dispersa.

O tratamento fotoquímico foi realizado em batelada, sendo o reagente Fenton adicionado nas seguintes concentrações dos reagentes: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2O_2 a 30 % m/m, e os reagentes de controle (soluções de NaOH e H_2SO_4 , ambas a 5 eq L^{-1}) foram adicionados e controlados no sistema reacional usando uma proveta graduada, bureta, conta-gotas e uma bomba dosadora, da seguinte forma: após condicionamento térmico da amostra no sistema, adicionou-se, concomitantemente, no início da reação, a solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,82 \text{ mol L}^{-1}$), durante 20 a 30 min, através de uma bureta, e o

volume de H_2O_2 (30 % m/m), durante 50 min do tempo total de 1 h, através de uma bomba dosadora. Durante todo o período reacional, controlava-se o pH com adição da solução alcalina ou ácida, através de um conta-gotas, previamente medida em uma proveta graduada, na qual o valor exato do pH (variável) era medido por um eletrodo de vidro combinado acoplado a um potenciômetro, previamente calibrado (soluções tampão) antes de cada experimento. Para a exatidão da medida analítica, o volume final do produto da reação oxidativa foi medido. A Figura 12 apresenta o esquema detalhado para os tratamentos com POA.

As etapas operacionais do procedimento do processo Foto-Fenton foram as seguintes:

- 1° - Mediram-se 3 L do efluente lácteo condicionado à temperatura ambiente e homogeneizado e colocaram no reservatório de vidro;
- 2° - Ligou-se o banho termostático e a bomba de recirculação;
- 3° - Ajustou-se a temperatura conforme planilha de experimentos;
- 4° - Ajustou-se o pH conforme planilha de experimentos;
- 5° - Coletou-se a amostra 0 (20 mL), ligou-se o reator para dar início à emissão da radiação UV;
- 6° - Concomitante, iniciou-se a adição da solução de ferro ($0,82 \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 (30 % m/m);
- 7° - Após o ajuste de todos os parâmetros, começou-se a contagem do tempo de 1 hora, sendo que, durante o período reacional, o pH foi controlado com as soluções de NaOH e H_2SO_4 , ambas a 5 eq L^{-1} ;
- 8° - Procedeu-se à retirada de alíquotas (20 mL) a cada 10 minutos. Estas alíquotas foram antes ajustadas a pH entre 8,0 a 9,0, para a precipitação do íons de ferro e, em seguida, após o período de sedimentação, foram filtradas em papel de filtro quantitativo. Posteriormente, cada alíquota foi submetida às análises para a determinação das concentrações de DQO, H_2O_2 e COT.

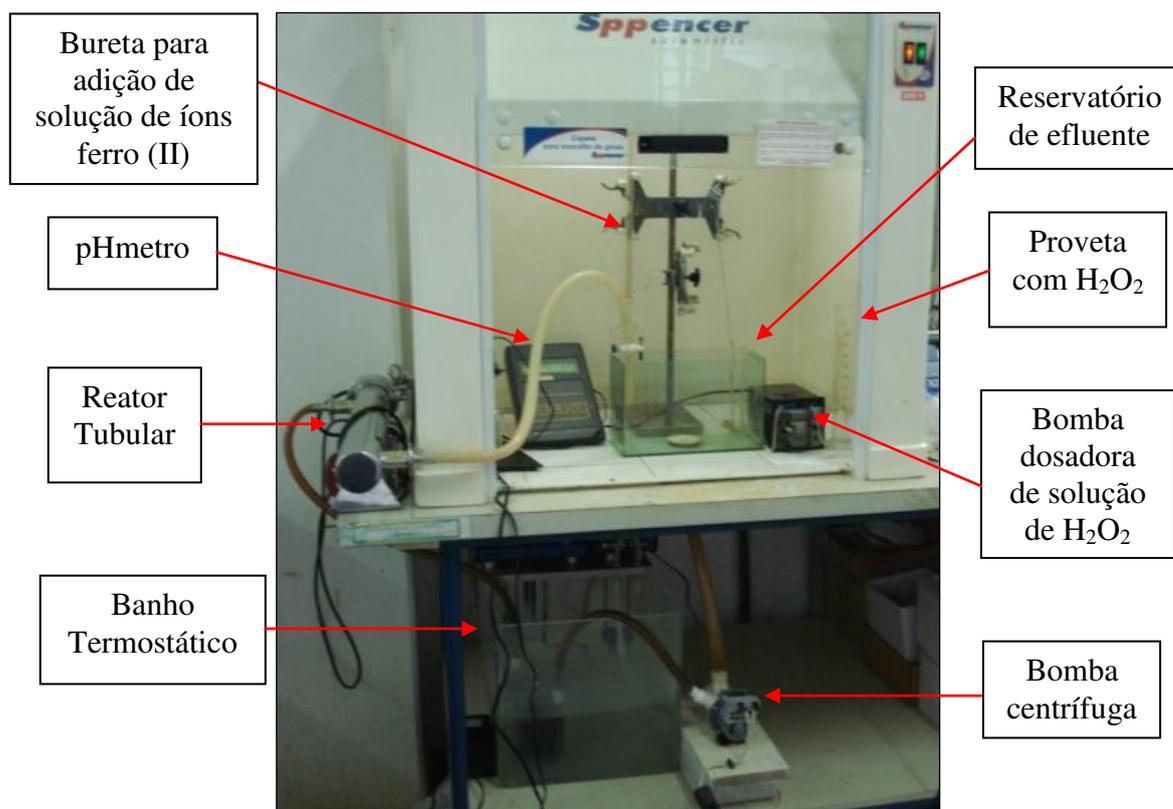


Figura 12 – Layout do procedimento experimental de bancada para a etapa de tratamento com POAs

4.2.2.2 Degradação do efluente por tratamento biológico aeróbio

Com relação ao tratamento biológico foram realizados, primeiramente, ensaios para avaliar o efeito de diferentes concentrações de lodo e pH do meio. O objetivo desta etapa foi determinar as melhores condições para o planejamento fatorial completo do sistema de lodo ativado.

O reator utilizado na adequação do lodo ativado com capacidade de 10 L é apresentado na Figura 13. Difusores de ar circulares foram acoplados em sua base e ligados a uma bomba de ar comprimido. Após adequação da concentração de lodo sob a cultura digestora e do pH do meio, realizou-se um planejamento fatorial completo (2^2) para o tratamento da amostra, que foi submetida ao tratamento fotoquímico. Desta forma, repetiu-se o melhor experimento do planejamento da reação de fotocatalise, em duplicata, para que houvesse amostra suficiente para dar prosseguimento ao tratamento do efluente lácteo. Todos os experimentos da planilha (item 4.5.4) foram realizados simultaneamente em função das possíveis alterações nas variáveis de controle.



Figura 13 – Lodo ativado utilizado no tratamento biológico

O tempo de tratamento adotado foi de 8 horas. A eficiência do processo foi avaliada em termos de redução (%) de COT e DQO. Para o melhor ensaio foram feitas análises de DQO, DBO, teor de sólidos (ST, STF e STV), elementos metálicos, fenol e nitrogênio (amoniacoal e orgânico).

O processo de tratamento biológico com lodo ativado (Figura 14) foi conduzido em recipientes com capacidade de 0,75 L, contendo um difusor de ar ($Q_{ar} = 075 \text{ L min}^{-1}$).



Figura 14 – Sistema aerado utilizado no tratamento biológico

4.3 Metodologias analíticas

4.3.1 Determinação de pH

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

Avaliou-se o comportamento físico-químico do efluente lácteo variando-se o seu pH. Este teste foi de fundamental importância, pois possibilitou verificar em qual faixa de pH ocorria a precipitação dos sólidos dissolvidos no efluente, permitindo, desta forma, a seleção de uma faixa otimizada na escala de pH para o estudo na oxidação da carga orgânica, minimizando interferências inerentes no processo fotocatalítico e na catálise homogênea. O procedimento utilizado foi o seguinte:

- Adicionou-se aproximadamente 5 gotas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, ambos 5 mol L^{-1} , medindo com pHmetro,
- Após 4 minutos de reação pode-se observar a precipitação da caseína em pH ácido conforme pode ser observado no Capítulo 5.2 de resultados e discussões.

4.3.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

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

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

4.3.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

A DBO₅ de um efluente é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia, para uma forma inorgânica estável. A DBO₅ é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20°C é frequentemente usado e referido como DBO₅ (APHA-AWWA, 1998; SOTTORIVA, 2006).

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

4.3.3.1 Razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO)

A razão DBO₅/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (MALATO et al., 2000, 2002a; REUSCHENBACH et al., 2003; MORAIS, 2005). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Jardim e Canela (2004):

DBO₅/DQO < 0,2 - Não biodegradável

0,2 < DBO₅/DQO < 0,4 - Passível de biodegradação

DBO₅/DQO > 0,4 – Biodegradável

4.3.4 Determinação de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV)

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.

4.3.4.1 Sólidos totais (ST)

É constituído do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante. Para o cálculo da massa, utilizou-se a Equação 42.

$$S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (42)$$

Em que: S.T.: sólidos fixos (mg L^{-1}); M: massa da cápsula de porcelana com amostra após secagem a 105°C (g); M_0 : massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada; f: fator de conversão de unidades (10^6 neste caso); V: volume de amostra (mL).

4.3.4.2 Sólidos totais fixos (STF)

Representam a porção que permanece na cápsula após a calcinação dos sólidos. Para a determinação do teor de sólidos fixos utilizou-se a Equação 43.

$$S.T.F. = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V} \quad (43)$$

Em que: S.T.F.: sólidos totais fixos (mg L^{-1}); M_1 : massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g); M_0 : massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada; f: fator de conversão de unidades (10^6 neste caso); V: volume de amostra (mL).

4.3.4.3 Sólidos totais voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula contendo resíduo seco e o peso da cápsula com os sólidos calcinados equivalem ao peso dos sólidos voláteis. A Equação 44 fornece os valores de sólidos totais voláteis.

$$(S.T. - S.T.F.) \times f = S.T.V \quad (44)$$

Em que: S.T.V.: sólidos totais voláteis (mg L^{-1}); S.T.: sólidos totais (mg L^{-1}); S.T.F.: sólidos totais fixos (mg L^{-1}).

4.3.5 Determinação de íon ferroso (Fe^{2+})

Os procedimentos mais adequados para a análise de ferro em água e efluentes em relação a limite de detecção e sensibilidade são: métodos espectrométricos de absorção atômica, método espectrométricos de emissão atômica com plasma acoplado indutivo e os procedimentos espectrofotométricos. Quando se deseja determinar a espécie, agentes complexantes são utilizados em procedimentos espectrofotométricos e são específicos para a determinação de íon ferroso, pois os procedimentos de absorção atômica não são capazes de distinguir Fe^{2+} e Fe^{3+} (especiação) (APHA-AWWA, 1998). A metodologia utilizada baseou-se no procedimento padrão 3500-Fe A - Phenanthroline Method do Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. Os procedimentos adotados para a determinação de Fe^{2+} estão descritos no ANEXO F.

4.3.6 Determinação de nitrogênio

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 hidróxido de sódio para a elevação do pH. Esta alteração força a conversão da amônia à forma gasosa. Assim, o balão contendo a amostra é colocado em manta de aquecimento (ou chapa de aquecimento) para provocar o seu desprendimento. Após condensação, a amônia destilada é recolhida em solução de ácido bórico e a concentração de nitrogênio amoniacal é determinada na amostra. Para nitrogênio orgânico, após a remoção da amônia por destilação, o nitrogênio é convertido

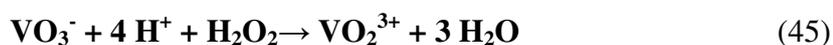
em sulfato de amônio por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e catalisador sulfato mercúrio. O produto digerido é, em seguida, tratado com solução de tiosulfato de sódio em meio alcalino, e a amônia resultante é destilada. Ambas as formas originais presentes na amostra serão convertidas em complexo estável com reagente de Nessler de coloração alaranjada ($\lambda = 420 \text{ nm}$) (APHA-AWWA, 1998). Os procedimentos adotados estão no ANEXO G.

4.3.7 Determinação de fósforo total

Alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, química sem geral, conservas 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 um parâmetro imprescindível em programas de caracterização de efluentes industriais que se pretende tratar por processo biológico. Os procedimentos adotados estão no ANEXO H.

4.3.8 Determinação de peróxido de hidrogênio residual

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o método espectrofotométrico no espectro visível, com o reagente complexante metavanadato de amônio. A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada pela formação de peroxovanádio, com a máxima absorvidade em 450 nm, pela reação de H_2O_2 com metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Equação 45), (OLIVEIRA et al., 2001; GUIMARÃES et al., 2007). Os procedimentos adotados estão no ANEXO I.



4.3.9 Análise do carbono orgânico total (COT)

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH (Figura 15), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO_2 por espectroscopia no infravermelho. Para determinação do carbono orgânico, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 - 500 mg L^{-1} . Para o carbono inorgânico (CI) a curva analítica foi preparada com um padrão misto de Na_2CO_3 e NaHCO_3 , na faixa compreendida entre 0 e 500 mg L^{-1} . O limite de detecção do método é de 2 mg L^{-1} e o coeficiente de variação estabelecido para análises de CO e CI foi de 2 %.

A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana (porosidade de 0,45 μ) e diluída a 25,0 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra foi injetada em um reator em alta temperatura (680 $^\circ\text{C}$), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO_2 foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e o COT determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a expressão (Equação 46):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (46)$$

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



Figura 15 – Analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH

4.3.10 Determinação de cloretos

A determinação dos íons cloretos foi realizada conforme metodologia padrão Standard Method, através da determinação espectrofotométrica, após reação com tiocianato mercúrico para formar cloreto de mercúrio e liberar o íon tiocianato. O íon tiocianato reage com o íon férrico para formar um complexo laranja de tiocianato férrico. A quantidade deste complexo é proporcional à concentração de cloreto na amostra. A metodologia detalhada está descrita no ANEXO J.

4.3.11 Óleos e graxas

O método mais indicado para a determinação de óleos e graxas é a de extração com solvente, conhecido como método Soxhlet. Neste, a amostra é inicialmente acidificada para promover a quebra de emulsão e facilitar a separação do óleo. A amostra é, em seguida, filtrada em filtro constituído de malha de musseline, papel de filtro e suspensão auxiliar de terra diatomácea. Após filtração e secagem em estufa a 105 °C, o material retido no filtro é extraído com hexano, sob aquecimento por 4 horas. Após o período de extração, retira-se o balão com o solvente contendo o óleo dissolvido, promovendo-se, em seguida, a destilação do solvente. Após esta operação, o balão permanece com o óleo retido e é pesado em balança analítica. A diferença de massa entre o balão com o óleo impregnado e o balão vazio, relativa à quantidade de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra. Para o cálculo da concentração de O&G's no efluente utilizou-se a Equação 47.

$$[O \& G] = \frac{m \times f}{V_{am}} \quad (47)$$

4.3.12 Determinação de cor

A cor foi determinada através de um espectrofotômetro UV-Visível (modelo Bel Photonics), fazendo-se a medida de absorbância no comprimento de onda de máxima

absorvidade, em função da espessura da célula. As análises de cor foram determinadas pela interpolação de uma curva analítica em função da medida de absorbância, no comprimento de onda 400 nm, e as respectivas concentrações dos padrões platina-cobalto, expressa em mgL^{-1} Pt-Co (APHA, 1995). A metodologia detalhada está descrita no ANEXO K.

4.3.13 Medida de turbidez

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

4.4 Delineamento experimental para a degradação do efluente lácteo por POA

4.4.1 Cálculos teóricos e experimentos exploratórios para a seleção dos níveis do planejamento experimental

4.4.1.1 Cálculo teórico da massa de H_2O_2 para a degradação do efluente lácteo

Para a determinação da quantidade de peróxido de hidrogênio, a ser utilizada na reação de oxidação, é necessário saber o total da carga orgânica no efluente a ser oxidado, que pode ser calculado em função do valor do COT.

Determinada a concentração de carbono no efluente lácteo, a partir da relação estequiométrica entre o carbono e o H_2O_2 (Equação 48), obtém-se a massa teórica necessária para a degradação da carga orgânica, considerando uma reação quantitativa.



A partir da massa de H_2O_2 é possível estimar, teoricamente, uma massa de ferro, proveniente de uma solução de sulfato ferroso, em função de uma proporcionalidade entre as massas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Como já discutido anteriormente, alto excesso de íons ferroso e de H_2O_2 capturam os $\bullet\text{OH}$ formado, tornando-se, neste caso, venenos catalíticos. Como já mencionado, a razão molar ótima $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ recomendada para o tratamento Fenton é de 10 a 40 (ou mássica de 6,1 a 24,3), mas de uma forma específica, relações estequiométricas ótimas para tratar um determinado efluente só é possível por tentativa e erro.

Neste trabalho, buscando uma melhor cinética na degradação do efluente lácteo, a relação mássica entre os dois reagentes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) foi variada entre 6,3 a 17,5, principalmente pela característica intrínseca deste efluente, que com menores relações mássicas as reações de oxidação se obtiveram melhores rendimentos, sendo melhor comprovado e discutido posteriormente.

4.4.1.2 Estimativa das massas de íon ferroso e de H_2O_2 usado no tratamento Foto-Fenton

Buscando uma melhor relação mássica do reagente de Fenton, para este específico efluente, foram realizados alguns experimentos exploratórios aleatórios, para melhor estimar as massas de íon ferroso e peróxido de hidrogênio a serem usadas no planejamento de experimentos, sendo estes sob as seguintes condições: $\text{pH} = 3,0$; temperatura = $25\text{ }^\circ\text{C}$; tempo de reação = 2 horas; irradiação no UV = 28 W, sendo coletadas alíquotas a cada 30 minutos. Também, buscando otimizar as etapas operacionais da reação fotocatalítica, realizou-se um experimento com a adição do reagente Fenton no início da reação, ou seja, ambos os volumes totais das soluções de H_2O_2 e Fe^{2+} no tempo inicial, e mais 5 experimentos com a adição dos reagentes durante a reação de oxidação.

4.4.1.3 Experimentos com a adição inicial total das soluções de Fe^{2+} e de H_2O_2 na reação fotocatalítica

No experimento feito com a adição inicial total dos reagentes, utilizaram-se 5 g de Fe^{2+} (correspondendo a 248 mL de solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $0,18\text{ mol L}^{-1}$) e 31,4 g de

H_2O_2 (correspondendo a 94 mL de solução a 30 % m/m). Para este experimento, cuja relação mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ foi de 6,28, a montagem e etapas operacionais foram iguais as descritas no item 4.2.2.1, exceto na adição do reagente Fenton. Após montagem dos equipamentos de processo e de controle das variáveis, adicionaram-se 3 litros do efluente lácteo, previamente condicionado à temperatura ambiente, acionou-se a bomba do sistema e ajustou a temperatura de trabalho e, em seguida, adicionou, primeiramente, o volume da solução de Fe^{2+} . Em função da alteração do pH do meio reacional causado, principalmente, pela solução ferrosa, ajustou-se o pH do meio reacional com solução de NaOH e, finalmente, adicionou o volume de solução de H_2O_2 . Após 10 s de homogenização do meio reacional, retirou-se a primeira alíquota (50 mL) e, em seguida, ligou-se a lâmpada de UV do reator. Procedeu-se a reação de oxidação durante 2 h, retirando alíquotas a cada 30 min.

Em função do resultado obtido neste experimento, apresentando uma baixa eficiência no processo oxidativo, bem como, uma alta quantidade de precipitado de sais de ferro, efetuou-se um novo experimento com relação mássica de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 8,42 (32 g $\text{H}_2\text{O}_2/3,8$ g de Fe^{2+}).

4.4.1.4 Experimentos com a adição das soluções de ferro e de H_2O_2 durante a reação fotocatalítica

O mesmo procedimento experimental realizado no item 4.4.1.2 foi realizado, exceto na adição total dos volumes dos reagentes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ no início da reação. Também foram utilizados 5 g de Fe^{2+} e 31,4 g de H_2O_2 , sendo dosados simultaneamente ao sistema reacional por buretas. Esta adição foi realizada por um período de aproximadamente 90 min da reação de oxidação.

Em função de um melhor resultado, mas não significativo, na degradação do efluente lácteo comparado ao sistema anterior (adição inicial total do Fenton), optou-se em trabalhar na adição simultânea e durante um período da reação das soluções de H_2O_2 e de Fe^{2+} . Também, como nesta reação obteve as mesmas características físico-químicas reacionais da adição total inicial, ou seja, sistema heterogêneo em função da formação de insolúveis de sais de ferro, novos experimentos foram realizados a fim de obter uma relação mássica otimizada, onde houvesse melhor degradação e um sistema reacional oxidativo homogêneo. Neste caso, realizaram-se quatro novos experimentos, sendo que em

todos fixou-se a massa de H_2O_2 em 35 g (correspondendo a 105 mL de solução a 30 % m/m), aproximadamente 35 % em excesso da quantidade estequiométrica, e variou a massa da solução de Fe^{2+} de 2 a 5 g, correspondendo aos volumes de solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a $0,18 \text{ mol L}^{-1}$ de 99,0; 149,0; 198,0 e 248,0 mL, respectivamente. Nos experimentos exploratórios, a solução de sulfato ferroso utilizada foi a de concentração $0,18 \text{ mol L}^{-1}$ (OLIVEIRA, 2009).

4.4.2 Aplicação do método de Taguchi (arranjo ortogonal L_9)

Para a otimização dos parâmetros a serem testados foi realizado o planejamento estatístico fatorial representado pelo arranjo ortogonal de Taguchi L_9 , sendo a variável resposta o percentual de redução do COT. As variáveis independentes (fatores) propostas para esta etapa foram: pH, temperatura, concentrações de H_2O_2 e de Fe^{2+} no reagente Fenton e potência de radiação UV. As Tabelas 24 e 25 apresentam as variáveis com os respectivos níveis selecionados e o arranjo ortogonal L_9 , respectivamente, do tratamento com POA. Para as análises estatísticas foram utilizados os *softwares* STATISTICA 8.0, MINITAB 14, Origin 6.0 e planilha Excel (RIBEIRO; FERREIRA, 2008).

Tabela 24 – Fatores de controle e níveis para o estudo exploratório do tratamento do efluente lácteo com processo Foto-Fenton, utilizando a matriz L_9 de Taguchi

Fator	Simbologia	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Temperatura (°C)	A	20	30	35
pH	B	3	4	5
Reagente Fenton* ($m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ g + $m_{\text{Fe}^{2+}}$ g)	C	26,0 g H_2O_2 + 1,8 g Fe^{2+}	30,0 g H_2O_2 + 2,4 g Fe^{2+}	35,0 g H_2O_2 + 3,6 g Fe^{2+}
Ultravioleta	D	Sem	15 W	28 W

*Tanto o H_2O_2 como o Ferro II foram utilizados em soluções, cujas concentrações foram: $[\text{H}_2\text{O}_2]=30 \text{ % m/m}$ e $[\text{Fe}^{2+}]=0,82 \text{ mol L}^{-1}$; estes valores são proporcionais ao volume de efluente tratado de 3 L.

Tabela 25 – Arranjo Ortogonal L_9 de Taguchi, em 3 níveis (baixo representado por 1, intermediário representado por 2 e alto representado por 3), para o estudo exploratório do tratamento do efluente lácteo com processo Foto-Fenton.

Experimento	Temperatura (°C)	pH	Reagente Fenton	UV
	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	1
5	2	2	3	3
6	2	3	1	2
7	3	1	3	3
8	3	2	1	2
9	3	3	2	1

Para a determinação preliminar da relação mássica entre o H_2O_2 e o Fe^{2+} do reagente Fenton, primeiramente foi determinada a massa de H_2O_2 (30 % m/m) através de cálculos estequiométricos (item 4.4.1), em função da carga orgânica do efluente lácteo (concentração em função de COT), chegando-se a uma massa de H_2O_2 igual a 25,72 g por litro de efluente. A partir desse valor teórico de massa de H_2O_2 , estimou-se a relação mássica entre H_2O_2 e Fe^{2+} para cada nível do reagente Fenton, de modo que a concentração de ferro II não formasse complexos pouco solúveis nas condições reacionais em estudo, influenciando, possivelmente de uma forma negativa, na interação fotocatalítica do sistema de tratamento. Desta forma, testes iniciais foram realizados em diversas relações mássicas (H_2O_2/Fe^{2+}) e pode-se estabelecer condições mínimas e máximas para o planejamento de experimentos, em função de valores de % de redução da carga orgânica, além do aspecto visual, segundo o qual em concentrações de Fe^{2+} acima das selecionadas caracterizava-se por uma solução heterogênea e de coloração amarelo-alaranjado. Em todos os experimentos dos planejamentos, empregou-se a concentração da solução de sulfato ferroso de $0,82 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de minimizar a diluição do sistema reacional.

Os níveis foram escolhidos baseados na literatura. Na maioria dos estudos realizados com Fenton o pH é considerado ótimo na faixa entre 2 a 4, evitando a hidrólise dos sais de ferro. Neste planejamento de experimento para degradação do efluente lácteo, optou-se por trabalhar em uma faixa de concentração hidrogeniônica um pouco maior (pH de 3 a 5), para avaliar o comportamento do efluente sob as condições oxidativas em diferentes valores de acidez do meio. Os valores das temperaturas foram selecionados sob

dois aspectos importantes: a temperatura atmosférica média na nossa região e a temperatura de degradação da solução de peróxido a 30 % m/m. Os níveis para o reagente Fenton foram baseados em estudos preliminares descritos anteriormente. Para o uso da radiação ultravioleta foram utilizadas lâmpadas de baixa pressão com diferentes potências (15 e 28 W), visando o comportamento da radiação no processo Foto-Fenton no efluente lácteo caracterizado por alto sólidos dissolvidos e alto valor de turbidez.

4.4.3 Aplicação da matriz de Box-Behnken

Para a matriz de Box-Behnken os valores de pH e reagente Fenton foram otimizados em relação aos valores utilizados na matriz L_9 de Taguchi. Em função dos resultados obtidos na matriz experimental de Taguchi e aliada a análise estatística, pode-se selecionar novos valores dos níveis de cada variável estudada. Em relação ao reagente de Fenton aumentou-se a concentração do H_2O_2 para o menor nível, mas, em todos, mantiveram-se as mesmas proporções H_2O_2/Fe^{2+} dos níveis utilizados no planejamento de Taguchi. Como o efeito da temperatura mostrou-se pouco significativa ao processo de tratamento oxidativo, optou-se em retirar esta variável do planejamento posterior e trabalhar com a mesma fixada em um valor de 30 °C.

A Tabela 26 apresenta os fatores de controle e níveis para o tratamento com POA segundo matriz de Box-Behnken (utilizados na superfície de resposta).

Tabela 26 – Valores utilizados para a matriz experimental de Box-Behnken para os fatores pH, reagente Fenton e radiação ultravioleta no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton

Fator	Nível (-1)	Nível 0	Nível (1)
pH	3	3,5	4
Reagente Fenton ($m_{H_2O_2}$ g + $m_{Fe^{2+}}$ g)*	30,0 g H_2O_2 + 2,1 g Fe^{2+}	32,5 g H_2O_2 + 2,6 g Fe^{2+}	35,0 g H_2O_2 + 3,6 g Fe^{2+}
Ultravioleta	Sem	15 W	28 W

*Tanto o H_2O_2 como o Ferro II foram utilizados em soluções, cujas concentrações foram: $[H_2O_2]=30$ % m/m e $[Fe^{2+}]=0,82$ mol L^{-1} ; estes valores são proporcionais ao volume de efluente tratado de 3 L.

A Tabela 27 apresenta a matriz de Box-Behnken operando em 3 níveis para o planejamento de experimento com POA do efluente lácteo.

Tabela 27 – Matriz experimental de Box-Behnken utilizada no estudo do tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, por meio dos fatores pH, reagente Fenton e irradiação UV, operando em 3 níveis (baixo representado por -1, intermediário representado por 0 e alto representado por 1)

Exp	Ponto central	Blocos	pH	Fenton	UV
1	2	1	-1	0	-1
2	2	1	-1	0	-1
3	0	1	0	0	0
4	2	1	-1	-1	0
5	2	1	0	1	1
6	0	1	0	0	0
7	2	1	-1	0	1
8	2	1	0	1	1
9	2	1	-1	1	0
10	2	1	0	-1	-1
11	0	1	0	0	0
12	0	1	0	0	0
13	2	1	1	0	-1
14	0	1	0	0	0
15	2	1	-1	-1	0
16	2	1	0	1	-1
17	2	1	1	-1	0
18	2	1	-1	1	0
19	2	1	0	-1	-1
20	2	1	1	-1	0
21	2	1	-1	0	1
22	2	1	1	1	0
23	2	1	0	-1	1
24	2	1	0	-1	1
25	2	1	0	1	-1
26	2	1	1	0	1
27	0	1	0	0	0
28	2	1	1	1	0
29	2	1	1	0	1
30	2	1	1	0	-1

4.4.4 Estudo da efetiva degradação do efluente após POA

Como já bem discutido todo tratamento de efluente onde se aplica o processo oxidativo avançado com o reagente Fenton, faz-se necessário o emprego de uma operação

posterior a este tratamento oxidativo, que consiste na alteração do valor de pH da solução tratada para valores entre 8 a 9. Nesta condição reacional, há uma formação de compostos de ferro pouco solúveis, que tendem a flocular e sedimentar. Em seguida, a próxima etapa operacional consiste em uma separação simples por sistemas de filtração, cujo meio filtrante deve ter porosidade compatível com o tamanho das partículas formadas no meio alcalino. Mas em processos de precipitação podem ocorrer co-precipitações de íons ou substâncias presentes no meio reacional (HARVEY, 2000).

Não encontramos na literatura algum estudo realizado com o produto pouco solúvel, formado após a adição de uma solução alcalina (normalmente, solução de NaOH), à solução tratada. Este fato é importante, pois como a análise do resultado do tratamento específico com reagente Fenton é feito somente com a parte solúvel (filtrado), não se pode garantir a efetiva degradação oxidativa do efluente caso ocorra co-precipitação durante a alteração da concentração hidrogeniônica do meio, podendo esta ser orgânica.

Desta forma, neste trabalho optou-se em avaliar as características do produto formado (precipitado), de forma a tentar buscar a real redução % da degradação do processo Foto-Fenton utilizado para o tratamento do efluente lácteo. Primeiramente, necessitou-se adaptar uma metodologia titrimétrica convencional, como a dicromatometria, para quantificar, se houver, a carga orgânica adsorvida no precipitado a base de ferro em meio alcalino. Esta metodologia (ANEXO L) tem como fundamento teórico, as mesmas reações por processos de oxidação-redução utilizados nas reações da análise de DQO titulométrica, porém com a inversão do tipo de processo, ou seja, utilizando-se a dicromatometria pelo processo de retrotitulação.

Basicamente, esta dosagem consistiu, primeiramente, na secagem do precipitado (proporcional a uma alíquota do efluente tratado) em estufa a 150 °C por 3 h. Em seguida, o resíduo seco foi masserado em uma cápsula de porcelana e, após pesagem de uma massa em torno de 50 mg, a mesma foi digerida com 2 mL de solução de água régia e com 10 mL de água deionizada. Esta digestão foi levada à secura, garantindo, assim, que o produto reacional tenha oxidado todo o ferro presente na forma férrica. Ao produto residual foi adicionado um volume de ácido sulfúrico concentrado e excesso de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ a 1 eq L^{-1} , permanecendo a mesma reagindo por meia hora na temperatura liberada pelo sistema reacional. Após período reacional e condicionamento à temperatura ambiente, o excesso de dicromato é titulado por uma solução padrão de Ferro II, previamente aferida. Para garantir a precisão analítica, o processo é realizado em triplicata, bem como, também, a dosagem de uma solução branco. O resultado desta dosagem é

expressa em mg C Kg^{-1} , considerando que o dicromato tenha reagido somente com a carga orgânica presente na massa pesada.

Como a concentração mássica da carga orgânica é proporcional à alíquota do efluente tratada que foi precipitada, é possível determinar a massa da carga orgânica co-precipitada do volume reacional do sistema utilizado no tratamento. A carga orgânica obtida no precipitado deve ser subtraída da carga orgânica dada pela determinação por COT na solução filtrada, sendo este resultado a efetiva carga orgânica degradada.

Este teste foi realizado somente para o melhor experimento (maior % de redução de COT) da matriz experimental de Box-Behnken.

4.4.5 Planejamento de experimentos fatorial completo 2^2 para o tratamento biológico do efluente lácteo

Para o tratamento biológico foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 (Tabela 28 para os níveis das variáveis e Tabela 29 para a matriz experimental), que teve como variáveis de entrada a concentração do lodo (3 e 5 g L^{-1}) e o pH do meio (6 e 8). A eficiência do processo também foi avaliada em termos de percentual de redução do COT.

Tabela 28 – Fatores e níveis do planejamento experimental fatorial completo 2^2 para o tratamento biológico do efluente lácteo, após o tratamento com processo Foto-Fenton

Fatores	Níveis	
	Baixo (-)	Alto (+)
A – Concentração de Lodo (g L^{-1})	3,0	5,0
B – pH	6	8

Tabela 29 – Planejamento de experimentos fatorial completo 2^2 para o tratamento biológico do efluente lácteo, após o tratamento com POA (Foto-Fenton)

Experimentos	Fatores	
	A	B
1	+	+
2	-	+
3	+	-
4	-	-

Os níveis selecionados para as variáveis pH e concentração de lodo, nesta matriz experimental 2², foram similares ao que são utilizados em um tratamento convencional de uma estação biológica com lodo ativado, procurando, com isto, simular o mesmo mecanismo de degradação microbiológico, caso este efluente, pré-tratado por POA, fosse descartado em uma estação de tratamento de efluente (ETE).

Para o experimento de maior redução da carga orgânica, uma caracterização analítica mais específica foi realizada, compreendendo parâmetros como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), teor de sólidos (totais, fixos e voláteis), elementos metálicos, fenol e nitrogênio (amoniacoal e orgânico).

Deste modo, com o tratamento híbrido realizado (POA e biológico), pode-se avaliar a eficiência de degradação do efluente individualmente e conjuntamente, posteriores aos tratamentos específicos químicos e biológicos, bem como, as características físico-químicas do efluente tratado e avaliá-lo em função das legislações ambientais, qual o destino correto de seu descarte.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do efluente bruto

A caracterização do efluente lácteo foi realizada segundo os aspectos físico-químicos mais relevantes, como pH, DQO, DBO₅, Fósforo total, nitrogênio amoniacal e orgânico, TOC, turbidez, cor, sólidos totais, fixos e dissolvidos, sólidos sedimentáveis, óleos e graxas, razão entre DBO₅/DQO. A Figura 16 apresenta o aspecto do efluente bruto usado nesse processo.



Figura 16 – Efluente de laticínio *in natura*

O efluente como mostrado na Figura 16, é branco e turvo. Os efluentes de laticínios contêm em sua maioria, uma grande quantidade de óleos e graxas, devido ao soro que se encontra na parte sobrenadante do efluente. Neste caso, não há a presença muito significativa deste soro devido ao reaproveitamento do mesmo pela empresa de laticínio (CLG), na elaboração de alguns produtos como ricota e bebida láctea.

A Tabela 30 apresenta alguns resultados da caracterização físico-químicas do efluente lácteo *in natura*, de acordo com alguns dos parâmetros do Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 do CONAMA 357/05 (MORAIS, 2005; SOTTORIVA, 2006), e com alguns valores encontrados na literatura.

Tabela 30 – Características físico-químicas do efluente lácteo *in natura* investigado neste projeto e valores de literatura para comparação

Parâmetros	Característica	Valores da literatura	Padrões de Lançamentos*
Aspecto	Turvo	-	-
Cor verdadeira (Pt-Co)	431,9	-	Ausência
Turbidez (NTU)	1033	-	Ausência
pH	6,0 – 6,4	5,25-8,0	5 – 9
Odor	Irritante	-	-
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	9000 – 10000	797-8000	8
DBO ₅ (mg O ₂ mg L ⁻¹)	2300 – 2500	1292-60000	60
DBO ₅ /DQO	0,25	-	-
COT (mg L ⁻¹)	1513	2500-5000	-
Fósforo (mg L ⁻¹)	108,7	38,6-227,1	-
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	158,0	0,25-657	20
N-Orgânico (mg L ⁻¹)	179,9	16,5-1048	-
Ferro (mg L ⁻¹)	48,48	-	15
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	2002,5	4680	50
¹ ST (mg L ⁻¹)	5680	545-15720	-
² STF (mg L ⁻¹)	986	119	-
³ STV (mg L ⁻¹)	4800	426-10900	-

¹ST - Sólidos Totais, ²STF – Sólidos Totais Fixos, ³STV – Sólidos Totais Voláteis
Padrões de Lançamento de Efluentes em corpos hídricos- Anexo B e C, Artigo 18 CETESB e resolução CONAMA 357/05 respectivamente. (-) Não Especificado

Ao comparar os resultados obtidos com os das diversas literaturas (Tabela 30), verifica-se a heterogeneidade que este tipo de efluente apresenta. Esta variação deve-se, principalmente, ao tipo de processamento dado ao leite e às características físico-químicas da matéria-prima (NDEGWA et al., 2007; BANU et al., 2008; PAN et al., 2006; MENDES et al., 2006; ALMEIDA et al., 2004). Devido à heterogeneidade que este tipo de material apresenta. Janczukowicz et al. (2008) verificaram a eficiência de degradação do sistema lodo ativado na biodegradação destes resíduos e constataram que, dependendo da carga orgânica do resíduo líquido obtido, este pode levar à sobrecarga de um sistema de tratamento, principalmente quando o efluente a ser tratado apresenta significativa concentração de soro.

Dentre os principais parâmetros utilizados na caracterização de efluentes líquidos incluem-se o carbono orgânico total (COT), a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), o pH, o nitrogênio total e amoniacal, série de sólidos, metais pesados, entre outros. Porém, dentre esses parâmetros, destacam-se a DBO₅, a DQO e o COT (CATILHO JUNIOR, 2006).

As concentrações dos parâmetros encontrados no efluente lácteo quando comparados àquelas permitidas pela legislação, indicam que há a necessidade de um tratamento antes do descarte deste efluente ao rio, destacando os seguintes parâmetros: concentrações de nitrogênio amoniacal, com valores 8 vezes superior ao estabelecido na norma CETESB (20 mg L^{-1}); concentrações de DQO com valor 25 vezes superior e de DBO com valor 17 vezes menor aos encontrados na literatura, e valores elevados de cor e turbidez. A concentração de fósforo mostrou-se bastante significativa (em altos teores), que podem influenciar nos processos de eutrofização da biota aquática. O principal elemento químico utilizado no controle de eutrofização é o fósforo (SPERLING, 2005). Também, observa-se que o efluente lácteo apresentou 84 % de sólidos voláteis, característica marcante deste tipo de efluente. É possível observar que pela razão DBO_5/DQO (igual a 0,25), indício que grande parte da matéria orgânica presente no efluente lácteo estudado é resistente à oxidação biológica, sugerindo, portanto, a necessidade de empregar processos de pré-tratamentos para remover os compostos biorefratários e/ou tóxicos, ou de promover sua degradação parcial, a fim de aumentar a biodegradabilidade dos compostos remanescentes (MORAES, 2005; SOTTORIVA, 2006).

5.2 Avaliação do comportamento físico-químico do efluente lácteo em função do pH

A Figura 17 mostra o comportamento físico-químico do efluente lácteo em função da variação do seu pH, sendo que o pH inicial da amostra encontrava-se em torno de 6,0.



Figura 17 – Coagulação da caseína no efluente lácteo: efluente com acentuada precipitação em pH ácido, após quatro minutos de sedimentação

Observa-se a possível precipitação da caseína em faixas de pH mais ácidas, após 4 minutos para a sedimentação. Também pode ser notado que o sobrenadante do experimento em pH 4 é mais límpido, sendo os outros emulsionados.

Jenness (1980) afirma que, todas as proteínas englobadas no que se denomina caseína precipitam quando se acidifica o leite a valores de pH 4,6, ou seja, seu ponto isoelétrico (pI) médio é de 4,6. A este pH, as caseínas encontram-se em seu ponto de menor solubilidade devido à redução das repulsões intermoleculares.

Estes testes foram feitos por dois fatos importantes: o primeiro, para reproduzir o pré-tratamento efetuado na cooperativa, antes do efluente ser tratado pelo processo biológico, ou seja, eles tratam somente a parte de menor carga orgânica, onde o rendimento do sistema de tratamento atende os parâmetros das legislações ambientais; o segundo e importante motivo, é mostrar que nas condições otimizadas para o processo Fenton, a variável pH pode ter influenciado a heterogeneidade do sistema, provocado pela precipitação da caseína. Esta foi a razão em trabalhar nas condições de pH em 5 (Tabela 23) em um dos níveis do planejamento de experimentos de Taguchi.

Para este teste foi utilizado o efluente *in natura*, cujo valor de pH apresentava o valor de 6,4, e os ajustes dos valores de pH foram realizados com soluções de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio, ambas a 5 mol L^{-1} , medido com um pHmetro com eletrodo de vidro. Embora ocorra a precipitação em pH 2,0 e 3,0, nota-se que foi menor quanto comparada ao pH 4,0. Verifica-se que em pH 4,0 ocorre a precipitação mais acentuada de particulados, permanecendo o sobrenadante mais límpido. Em pH 5,0 é possível notar a formação de grânulos densos que sedimentam e outros mais finos que permanecem em suspensão. Em valores de pH superior a 5, verifica-se que não houve coagulação/sedimentação para nenhum dos valores apresentados. Pode-se concluir que a melhor precipitação da caseína para este efluente lácteo ocorre em pH entre 4,0 a 5,0, o que foi comprovado por Jenness (1980).

5.3 Estimativa das massas de íons ferroso e H_2O_2 usado no tratamento Foto-Fenton

5.3.1 Experimentos com a adição inicial total das soluções de Fe^{2+} e de H_2O_2 na reação fotocatalítica

Neste experimento, com uma relação mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 6,28 (31,4 g de H_2O_2 e

5,0 g de Fe^{2+}), observou-se uma baixa eficiência no processo fotocatalítico, tanto no aspecto visual (Figura 18) como no percentual de degradação. Em relação à degradação do efluente, obteve-se um percentual de redução de COT de 20,1 % e para a DQO de 34,3 %. Analisando-se estes resultados preliminares, observa-se uma baixa eficiência no processo fotocatalítico, indicando a possível quantidade de ferro utilizada como um fator negativo, bem como, a adição total inicial dos reagentes na reação de oxidação, mostrando ser estes procedimentos operacionais e reacionais inviáveis para o processo de degradação do efluente lácteo por Foto-Fenton.

Após o período da reação não foi observada a presença de peróxido de hidrogênio residual, ao passo que foi encontrado somente 2,6 g de ferro total dissolvido no efluente tratado. Do total de íon ferroso adicionado (5,0 g) na reação, uma massa de 2,4 g ficou insolúvel no meio reacional, o que de certa forma, pode ter influenciado negativamente na eficiência do processo. Este comportamento reacional, contraditório aos fundamentos de uma catálise homogênea, fez com que se buscasse uma melhor avaliação e seleção nos níveis das variáveis para os experimentos posteriores, minimizando, assim, a interferência de caráter físico-química durante as reações de oxidação, principalmente quando se quer verificar a influência da radiação ultravioleta.

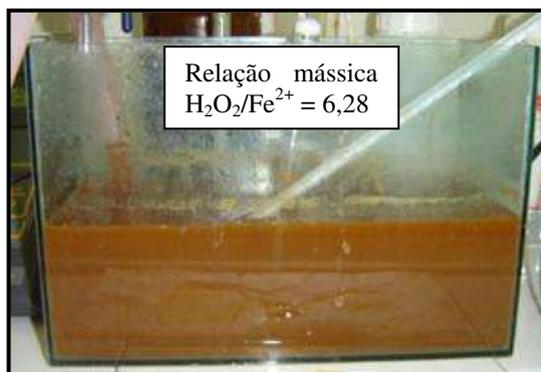


Figura 18 – Experimento com a adição inicial total das soluções de H_2O_2 e Fe^{2+} com uma relação mássica de 6,28, após o processo fotocatalítico

5.3.2 Experimentos com a adição das soluções de ferro e de H_2O_2 durante a reação fotocatalítica

Quando se adicionou ao sistema à solução de ferro e de H_2O_2 (35,0 g de H_2O_2 e

4,15 g de Fe^{2+}) com relação mássica de 8,42 durante a reação, obteve-se como resultado de percentual de redução da ordem de 50 % para a COT e de 78,3 % para a DQO. Pode ser observado que com algumas variações de caráter operacionais no processo Foto-Fenton, ocorre uma significativa melhora na eficiência reacional, o que pode ser observado na solução tratada, agora menos emulsionada, na Figura 19. Desta forma, percebe-se que o mecanismo mostrado nas Equações 9 e 19 foi significativo para este aumento no percentual de degradação (redução de COT e de DQO), ou seja, o sistema reacional sem um alto excesso de H_2O_2 durante períodos curtos da reação de oxidação, que pode seqüestrar radicais hidroxila, diferentemente de um excesso de peróxido adicionado durante todo o período reacional, favoreceu a degradação do efluente lácteo.



Figura 19 – Experimento com a adição das soluções de H_2O_2 e Fe^{2+} com uma relação mássica de 8,42, durante a reação fotocatalítica

Também, para comparar o resultado do percentual de degradação no processo Foto-Fenton, uma nova variação operacional foi realizada, para esta mesma relação mássica de 8,42, sendo agora com a adição inicial total da solução de Fe^{2+} (4,15 g) e a adição da solução de H_2O_2 (35,0 g) durante a reação de oxidação. Quando se adicionou a solução de ferro diretamente e a de peróxido de hidrogênio durante a reação fotocatalítica, obteve-se um resultado de percentual de redução de COT da ordem de 35 % e a DQO da ordem de 69,4 %. Observa-se que quando o reagente Fenton é adicionado no início da reação, ocorre uma maior turvação no meio reacional (Figura 20).

Pode-se observar que ao se adicionar os reagentes no decorrer da reação obteve-se um maior percentual de redução de COT, quando comparado com a adição total dos reagentes no início.



Figura 20 – Experimento com a adição inicial total da solução de Fe^{2+} e a adição da solução de H_2O_2 durante a reação de oxidação, com relação mássica de 8,42.

Tem-se verificado que o percentual de degradação do poluente cresce com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio (KWON et al., 1999; KANG; HWANG, 2000; RIVAS et al., 2001; PERES et al., 2004), mas em alguns casos, acima de determinados valores o aumento da concentração do peróxido não causa aumento significativo na eficiência de degradação (MALIK; SAHA, 2003; GUEDES et al., 2003; MACIEL et al., 2004) e pode, inclusive, provocar redução na eficiência do processo (LUNAR et al., 2000). Sendo assim a massa de H_2O_2 (35,0 g) foi fixada, devido ao melhor resultado de percentual de degradação do COT encontrado nesses experimentos e registrado a ausência de peróxido residual ao final da reação.

Para uma melhor avaliação nos resultados dos experimentos exploratórios, nos quais fixou-se a massa de H_2O_2 (35 g), e a adição do reagente Fenton foi adicionado no decorrer da reação, compararam-se todos os resultados de DQO e de COT após os tratamentos, conforme pode ser observado na Tabela 31.

Tabela 31 – Resultados do percentual de redução de DQO e de COT do estudo exploratório na reação fotocatalítica do efluente lácteo, em função da relação mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Reagente de Fenton		% de redução de DQO por tempo (min)				% de redução de COT por tempo (min)			
$m_{\text{H}_2\text{O}_2} + m_{\text{Fe}^{2+}}$	Relação	t = 30	t = 60	t = 90	t = 120	t = 30	t = 60	t = 90	t = 120
35 g / 5 g	7,00	70 %	78 %	84 %	85 %	28 %	41 %	44 %	45 %
35 g / 4 g	8,75	72 %	78 %	85 %	86 %	35 %	50 %	52 %	53 %
35 g / 3 g	11,67	73 %	76 %	82 %	84 %	30 %	36 %	37 %	39 %
35 g / 2 g	17,50	63 %	69 %	75 %	78 %	27 %	31 %	36 %	37 %

A partir desses destes experimentos iniciais foi possível definir os valores dos níveis e os procedimentos operacionais adotados na matriz L_9 , visando uma otimização no processo em estudo. Pode-se observar na Tabela 31, que após o tempo de 1 hora, a reação de oxidação fotocatalítica apresentou o maior gradiente de redução nos dois fatores respostas, sendo para a DQO um valor em 78 % (sendo o máximo, após duas horas de reação, um valor de 86 %) e para o COT um valor em 50 % (sendo no máximo, após duas horas de reação, um valor de 53 %). Desta forma, optou-se em trabalhar na matriz L_9 com o tempo de reação de 1 hora e utilizando as relações mássicas 14,44; 12,5 e 9,72 de para os respectivos níveis do reagente Fenton da planilha L_9 , nível 1, nível 2 e nível 3.

5.4 Resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para a matriz L_9 de Taguchi

A Tabela 32 mostra a variação percentual na resposta de COT para os dois conjuntos iguais do planejamento (replicatas), bem como, a média percentual e a variância de cada experimento da matriz L_9 .

Tabela 32 – Valores do percentual de redução de COT dos planejamentos de experimentos para a matriz L_9 de Taguchi após o tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton.

Exp.	Variação do COT (%)		Média (%)	S_i^{2*} (%)
	1º Conjunto	2º Conjunto		
1	62,50	72,29	67,40	47,43
2	69,31	70,64	69,98	0,88
3	55,83	57,66	56,75	1,67
4	80,58	85,35	82,97	11,37
5	73,06	72,42	72,74	0,20
6	56,62	53,3	54,96	5,51
7	90,58	91,13	90,86	0,15
8	66,29	65,28	65,79	0,51
9	47,90	57,26	52,58	43,80

* S_i^2 = variância

Como pode ser observado na Tabela 32, somente os experimentos 1 e 9 apresentaram valores com alto desvio padrão entre as duas medidas.

Para melhor avaliar os resultados, a Tabela 33 mostra os percentuais médios de

redução do COT obtidos nas duplicatas das condições experimentais no tratamento do efluente lácteo, conforme planejamento ortogonal de Taguchi L_9 . Também apresenta os fatores e níveis estudados para cada experimento. Em função dos valores experimentais obtidos para cada experimento, avaliaram-se os efeitos deste planejamento, conforme apresentado na Figura 21.

Tabela 33 – Valor médio de redução percentual de COT nos específicos fatores e níveis para os experimentos da matriz L_9 de Taguchi após o tratamento do efluente por processo Foto-Fenton.

Exp	Temperatura (°C)	pH	Fenton (mg L ⁻¹)	UV (W)	Média COT (%)
1	1	1	1	1	67,40
2	1	2	2	2	69,98
3	1	3	3	3	56,75
4	2	1	2	1	82,97
5	2	2	3	3	72,74
6	2	3	1	2	54,96
7	3	1	3	3	90,86
8	3	2	1	2	65,79
9	3	3	2	1	52,58

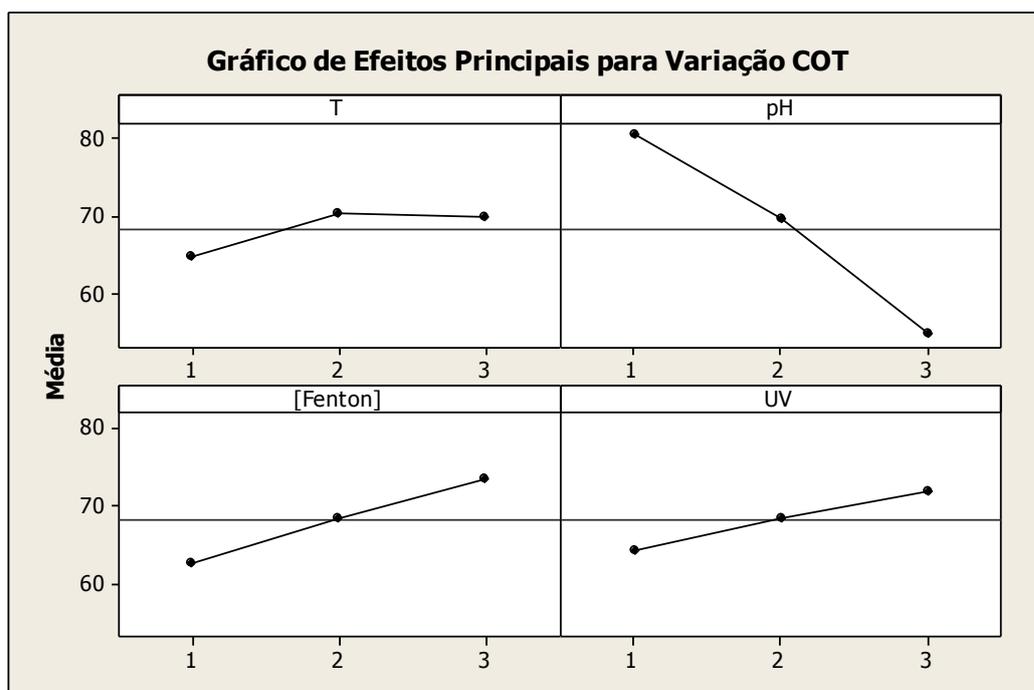


Figura 21 – Efeitos principais das medidas de variação do percentual de redução do COT dos fatores utilizados no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo a matriz L_9 de Taguchi

A análise do planejamento de Taguchi pelo gráfico de efeitos (Figura 21) indica que os fatores reagente Fenton (nível 1 = 26 g de H₂O₂ e 1,8 g de Fe²⁺, nível 2 = 30,0 g de H₂O₂ e 2,4 g de Fe²⁺ e nível 3 = 35,0 g de H₂O₂ e 3,6 g de Fe²⁺) e pH (nível 1 = 3,0, nível 2 = 4,0 e nível 3 = 5,0) foram os fatores mais significantes do processo. Observa-se que o processo de degradação do efluente possui melhor desempenho em pH mais ácido (3,0), sendo este o mais significativo no processo conforme pode ser observado na Figura 21. Observa-se ainda que, a temperatura (nível 1 = 20 °C, nível 2 = 30 °C e nível 3 = 35 °C) e a potência de radiação ultravioleta medida em W (nível 1 = ausência, nível 2 = 15 e nível 3 = 28) também apresentaram significância, conforme pode ser visto na Tabela 34.

Visando aumentar o valor da variável resposta (% de redução de COT) deve-se buscar a seguinte configuração: nível alto para reagente Fenton e nível baixo para pH.

A Tabela 34 apresenta a ANOVA dos fatores envolvidos no tratamento do efluente de laticínio com o processo Foto-Fenton, segundo matriz de experimento L₉ de Taguchi.

Tabela 34 – Análise de variância obtida a partir dos valores médios de redução percentual de COT do arranjo ortogonal L₉ para o tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton

Fatores	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Soma da Média dos Quadrados	F	p
1- Temperatura	112,034	2	56,0168	4,49977	0,044199
2 - pH	1987,436	2	993,7180	79,8242	0,000002
3 - Fenton	346,342	2	173,1708	13,9106	0,001765
4 - UV	178,171	2	89,0857	7,1562	0,013803
Residual	112,040	9	12,4488		

Pela análise de variância apresentada na Tabela 34, verifica-se que todos os fatores apresentam efeito significativo ($F > 2$) na redução percentual de COT, sendo o pH do meio reacional, o mais significativo, com F igual a 79,824 e p-valor igual a 2×10^{-6} , como já mostrado pelo gráfico dos efeitos (Figura 21). Em seguida, por ordem decrescente de significância, a concentração de Fenton ($F = 13,911$), a radiação UV ($F = 7,156$) e a temperatura ($F = 4,499$). Segundo Phadke (1989), um valor estatisticamente maior do que 2 em F é considerado como um efeito (fator) significativo. Assim, conforme valores do teste F, o efeito da variável temperatura é aproximadamente 6 vezes mais significativo em relação a variável reagente de Fenton, 11 vezes mais significativo em relação a variável UV e 18 vezes em relação a variável temperatura, em função à redução do COT na análise

de variância segundo Anova. Também, pode-se observar o alto valor de confiança dado pelo teste p-valor, na mesma sequência de significância das variáveis do teste F, sendo a de maior percentual (superior a 99,99 %) para a variável pH e as de menores (95,60 %) para as variáveis reagente Fenton e temperatura.

Como pode ser observado nos dados da Tabela 33, a condição experimental na qual se observou o maior percentual de redução do COT (da ordem de 90,86 %) no efluente lácteo foi o experimento 7, com reagente Fenton igual a 35,0 g de H_2O_2 e 3,6 g de Fe^{2+} , potência de radiação ultravioleta de 28 W, pH = 3 e temperatura de 35 °C.

Importante salientar que o pH entre 3,0 e 4,0 favoreceu a obtenção dos melhores resultados de rendimento do tratamento com Foto-Fenton, como mostrado na Tabela 33. Pode-se notar que os ensaios 5 e 7 apresentaram percentual de redução do COT altos, para o mesmo valor de concentração de reagente Fenton e mesma potência da lâmpada. Vários estudos apontam o pH como um fator determinante na eficiência da reação (ZHANG; HUANG, 2005; PEIXOTO et al., 2008). O resultado desses estudos é praticamente consensual quanto ao valor de pH adotado, independente do tipo de efluente a ser tratado. A velocidade de degradação tende a ser maior para pH em torno de 3,0 (PARSONS, 2005), e tende a diminuir com o aumento do pH devido à formação de espécies de ferro que decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação de radicais hidroxila.

A eficiência do processo Foto-Fenton está relacionada com a quantidade ótima de ferro e peróxido de hidrogênio a ser utilizado no processo oxidativo, bem como, o pH no meio reacional. Por esse foco podemos notar que os experimentos 1, 4 e 7, sendo todos realizados em pH 3,0, porém com a razão mássica ($m_{\text{H}_2\text{O}_2}/m_{\text{Fe}^{2+}}$) do reagente Fenton iguais a 14,44 (26,0 g de H_2O_2 e 1,80 g de Fe^{2+}); 12,50 (30,0 g de H_2O_2 e 2,40 g de Fe^{2+}) e 9,72 (35,0 g de H_2O_2 e 3,60 g de Fe^{2+}), respectivamente, apresentaram valores de percentual de redução de COT na faixa de 65, 66 e 91 %, respectivamente. É possível observar por esses resultados que quanto maior a quantidade das espécies (relação mássica de 9,72 agente oxidante e catalisador) utilizadas no reagente Fenton maior foi a eficiência da reação. Ressalta-se também que os experimentos 1 e 4 foram realizados sem a presença de UV, o que poderia também indicar a menor eficiência do processo, pois a presença do UV potencializa a reação de formação do radical hidroxila.

Conforme Tabela 33, verifica-se que houve melhor degradação da matéria orgânica presente no efluente lácteo *in natura* para a condição experimental número 7, com percentual de redução de COT da ordem de 90,60 %. Este experimento foi realizado sobre

as seguintes condições: pH (3,0), T (35 °C), UV (28W) e reagente Fenton (35 g de H₂O₂ e 3,6 g de ferro).

De forma a se verificar a normalidade dos dados foi construído um gráfico de probabilidade normal. Pela Figura 22, no gráfico de probabilidade normal da variação de COT obtidos no tratamento do efluente de laticínio, conforme Taguchi L₉, seguem comportamento normal com os pontos distribuídos ao longo da reta, garantindo boa qualidade dos dados experimentais obtidos. Em virtude do erro experimental, ocorre uma pequena dispersão natural das medidas.

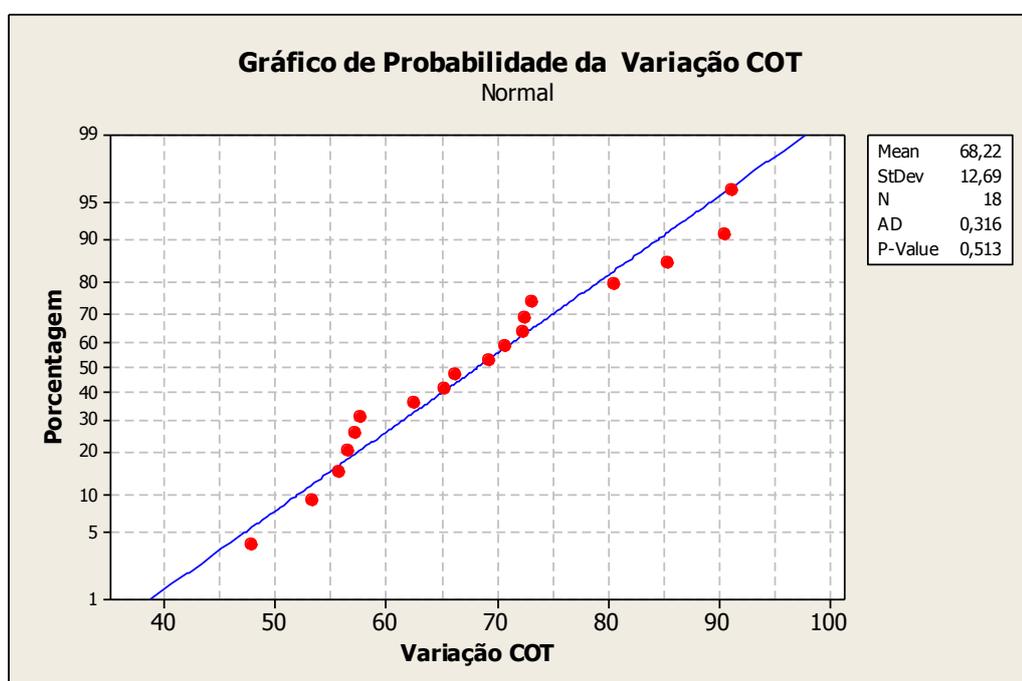


Figura 22 – Probabilidade normal percentual de redução do COT para o efluente de laticínio tratado com o processo Foto-Fenton, segundo matriz fatorial Taguchi L₉

Analisando-se a probabilidade normal percentual pode-se verificar que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 18), provenientes da matriz fatorial Taguchi L₉, possuem comportamento gaussiano, em que as covariâncias observadas apresentaram significativo ajuste linear (BRUNS et al., 2003), confirmada pela distribuição do histograma da Figura 23. Os valores estão distribuídos simetricamente, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais gerados (BRUNS et al., 2003).

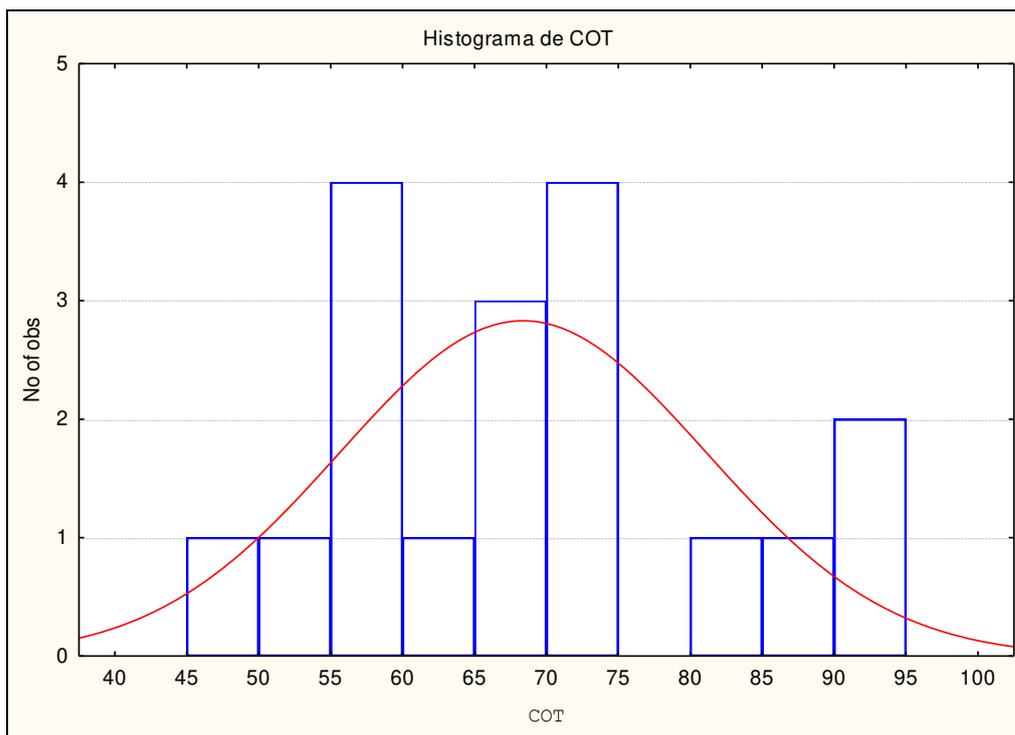


Figura 23 – Histograma para a porcentagem de redução do COT no tratamento do efluente de laticínio por processo Foto-Fenton, segundo a matriz fatorial Taguchi L_9

Na Figura 23 pode-se observar ainda que, o percentual médio de redução do COT do efluente foi da ordem de 68 %, para um tempo de reação de 60 minutos para todos os experimentos. De uma forma geral, observa-se que o processo Foto-Fenton contribuiu significativamente para a redução da matéria orgânica.

A Figura 24 mostra o estudo de variabilidade do processo pelo gráfico da média das respostas em relação à razão sinal-ruído (S/N). Os resultados apresentados pela Figura 25 foram calculados a partir da situação “maior-é-melhor”, uma vez que se busca o maior percentual de redução de COT em cada condição experimental da matriz L_9 .

Assim, a Figura 24 mostra que a melhor condição de ajuste, que aumente a relação S/N, dá-se pela seguinte configuração: fator temperatura na faixa de 30 a 35 °C; fator pH do meio reacional no nível baixo (3,0); fator reagente Fenton no nível alto (35 g de H_2O_2 e 3,6 de Fe^{2+}); e fator influência da irradiação ultravioleta (ao redor de 254 nm de comprimento de onda), no nível alto (correspondendo a 28 W de potência). Essa configuração de ajuste dos níveis dos fatores é idêntica ao ajuste fornecido pelo gráfico dos efeitos principais em relação à média do percentual de redução do COT (Figura 22).

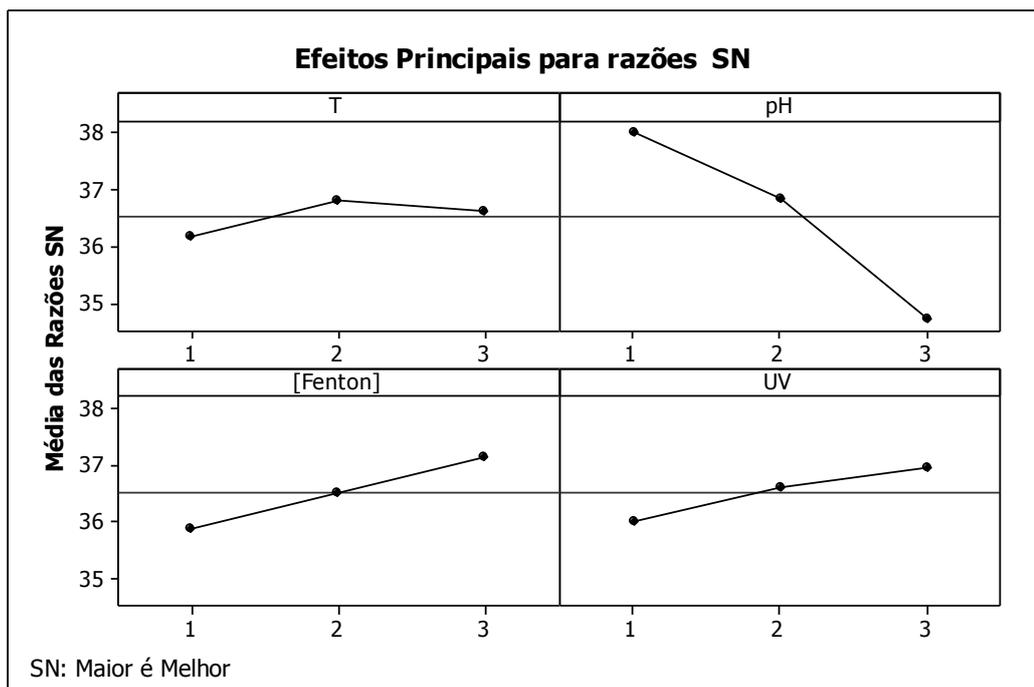


Figura 24 – Efeitos principais em relação à razão sinal-ruído (condição maior é melhor) dos fatores utilizados no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo a matriz L_9 de Taguchi

A Tabela 35 apresenta a análise de variância para o sinal-ruído.

Tabela 35 – Análise de variância (ANOVA) para sinal-ruído obtida a partir dos valores médios do percentual de redução do COT para o arranjo ortogonal L_9 , no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton.

Fatores	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Soma das médias dos quadrados	F	p
1- Temperatura	1,2676	2	0,6338	2,4492	0,141500
2 - pH	33,0169	2	16,5085	63,7913	0,000005
3 - Fenton	4,7415	2	2,3708	9,1609	0,006758
4 - UV	2,4618	2	1,2309	4,7564	0,038946
Residual	2,3291	9	0,2588		

Pela análise da Tabela 35 do sinal-ruído pode-se observar pelo valor de F que os fatores pH e reagente Fenton foram os mais significativos. Esse ajuste é semelhante ao obtido pela análise dos fatores da Anova dos efeitos principais, conforme Tabela 34.

A Tabela 36 mostra os percentuais médios de redução do COT e DQO no decorrer da reação do melhor experimento obtido no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo planejamento L_9 de Taguchi. Para melhor visualização, construiu-se

um gráfico (Figura 25) do perfil de redução dos dois parâmetros (COT e DQO), em função dos resultados da Tabela 36.

Tabela 36 – Percentuais médios de redução do COT e DQO obtidos no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo planejamento L_9 de Taguchi

Tempo (min)	% de Redução de COT	% de Redução de DQO
0	0	0
10	59,84	65,62
20	64,95	75,20
30	76,64	84,50
40	84,49	87,62
50	89,96	87,98
60	90,86	90,62

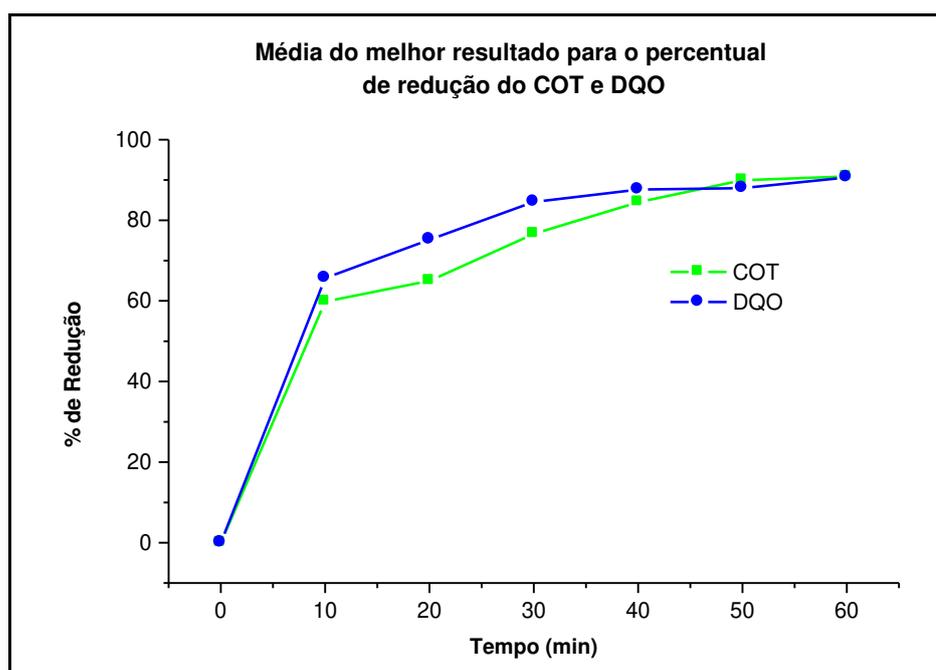


Figura 25 – Perfil da média do percentual de redução do COT e DQO para o melhor experimento (7) da matriz L_9 de Taguchi

Conforme pode ser visto na Figura 25, as variáveis respostas COT e DQO apresentaram comportamentos similares. Nota-se ainda que após o tempo de reação de 40 minutos o percentual de redução de ambos tendem a se sobreporem e que a DQO apresentou valores maiores, para um determinado tempo reacional, quando comparado com o COT. Esta diferença pode ser possível em função às interferências positivas inerentes ao

processo de oxidação com o $K_2Cr_2O_7$, como, por exemplo, os íons cloretos presentes no efluente de laticínio, que reagem com o dicromato, alterando positivamente a equivalência da carga orgânica (PEIXOTO et al., 2008). Ainda, nesta mesma figura, a possível igualdade nos valores de concentração entre a DQO e o COT, após 40 min de reação, está no percentual significativo de degradação do efluente lácteo, tornando-o mais “limpo”, sendo que as interferências não afetaram aos valores reais de DQO.

No ANEXO M podem ser vistos os perfis do percentual de redução de COT e DQO versus tempo de reação para a matriz de L_9 de Taguchi e as respectivas replicatas.

Após validação estatística dos valores obtidos na matriz experimental de Taguchi, ajustou-se um modelo linear de regressão para o percentual de redução do COT, com os níveis das variáveis codificados, dado pela Equação 49.

$$\text{Variação COT} = 70,4 + 2,52 T - 12,8 \text{ pH} + 5,37 [\text{Fenton}] + 3,85 \text{ UV} \quad (49)$$

Para uma melhor avaliação do modelo proposto, a Tabela 37 apresenta os valores ajustados versus valores reais.

Tabela 37 – Valores comparativos entre os percentuais de redução de COT experimental e os preditos pelo modelo ajustado, experimentos 1 ao 9 corresponde a matriz L_9 de Taguchi e experimentos 10 a 18 são as respectivas duplicatas.

Exp	Variação COT	Ajuste	Desvio Padrão Ajuste	Resíduo	Desvio Padrão Residual
1	62,50	69,314	2,216	-6,814	-2,45R*
2	69,319	69,551	1,675	-0,241	-0,08
3	55,830	58,250	1,964	-2,420	-0,82
4	80,580	81,044	1,324	-0,464	-0,14
5	73,060	69,743	1,675	3,317	1,06
6	56,620	53,880	1,964	2,740	0,93
7	90,580	92,774	2,216	-2,194	-0,79
8	66,290	65,373	1,675	0,917	0,29
9	47,900	54,072	1,964	-6,172	-2,08R*
10	72,290	69,314	2,216	2,976	1,07
11	70,640	69,551	1,675	1,089	0,35
12	57,660	58,250	1,964	-0,590	-0,20
13	85,350	81,044	1,324	4,306	1,31
14	72,420	69,743	1,675	2,677	0,85
15	53,300	53,880	1,964	-0,580	-0,20
16	91,130	92,774	2,216	-1,644	-0,59
17	65,280	65,373	1,675	-0,098	-0,03
18	57,260	54,072	1,964	3,188	1,08

*R denota uma observação com o desvio padrão do resíduo bastante elevado.

Nota-se que não houve uma dispersão acentuada entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo, exceto os experimentos 1 e 9 onde apresentaram um desvio residual maior em função de algum erro experimental.

A Tabela 38 apresenta a estatística descritiva dos valores reais e preditos do modelo matemático, segundo valores obtidos no planejamento de experimentos de Taguchi L₉.

Tabela 38 – Estatística descritiva dos valores reais e preditos do modelo obtido, segundo a matriz experimental de Taguchi L₉ para o tratamento do efluente lácteo

Variável	Média	Desvio Padrão do conjunto	Mediana
Valores Reais	68,22	12,69	67,80
Valores Preditos	68,22	12,30	69,31

De acordo com os dados da Tabela 38, pode-se concluir estatisticamente que os valores reais e os preditos são similares, não existindo diferenças significativas entre os valores reais e preditos, o que significa que o modelo real (valores medidos experimentalmente) e o modelo empírico (valores estimados matematicamente) apresentaram uma proximidade. O desvio e sua mediana entre os valores reais e preditos também apresentaram-se próximos.

A Tabela 39 apresenta a análise de variância do modelo polinomial de primeira ordem obtido do mesmo planejamento de experimento. Observa-se que o modelo linear (sem interações) consegue expressar 94,0 % da variabilidade de redução porcentual de COT.

Tabela 39 – Análise de variância dos coeficientes no modelo polinomial de primeira ordem da matriz de experimento de Taguchi L₉

Variáveis	Coeficientes	Coeficiente SE	T	P
Constante	70,406	4,187	16,81	0,000
T	2,517	1,026	2,45	0,029
pH	-12,822	1,026	-12,50	0,000
[Fenton]	5,367	1,026	5,23	0,000
UV	3,846	1,026	3,75	0,002

Onde, S = 3,55320; R-Sq = 94,0% e R-Sq(adj) = 92,2%

Observa-se com os valores da Tabela 39, que todos os coeficientes do modelo ajustado, em função da matriz de experimento de Taguchi L_9 , foram estatisticamente significativos (valores superiores a 99,8 %), exceto a variável temperatura foi o de menor valor, obtendo um grau de confiança de 97,1 %.

Também, observa-se na Tabela 39 dois valores a serem analisados: o coeficiente de determinação múltipla $R^2=R-Sq$ e o coeficiente de determinação múltipla ajustado $R-Sq(adj)$. Nesta, observa-se um alto valor de R^2 . Entretanto, um alto valor do coeficiente de determinação não implica que o modelo linear de regressão é bom, podendo produzir pobres previsões. De forma a verificar este condicionamento, utiliza-se o coeficiente de determinação múltipla ajustado. Segundo Esquerre (2004), o coeficiente de determinação ajustado só aumentará se a adição de uma variável regressora produzir uma alta redução na soma dos quadrados dos resíduos. Uma diferença significativa entre R^2 e R^2 ajustado indica que o modelo foi parametrizado, ou seja, termos que não contribuem significativamente ao ajuste foram incluídos. Em relação aos resultados obtidos, observa-se que não existem diferenças significativas entre os valores, de forma que o modelo linear obtido expressa perfeitamente a variação de COT. A Tabela 40 apresenta a análise de variância do modelo polinomial de primeira ordem.

Tabela 40 – Análise de variância (ANOVA) do modelo polinomial de primeira ordem obtida a partir dos valores médios de percentual de redução COT da matriz L_9 de Taguchi

Fonte	Grau de liberdade	Soma dos Quadrados	Soma Média dos Quadrados	F	P
Regressão	4	2571,89	642,97	50,93	0,000
Erro	13	164,13	12,63		
Total	17	2736,02			

A regressão é um método para se estimar o valor esperado de uma variável y (% de redução de COT), em função dos valores de algumas outras variáveis x (variáveis de entrada). Sendo assim, com os dados da Tabela 40, pode-se concluir que o método da regressão demonstrou os valores da porcentagem de redução de COT a partir do estudo dos fatores do processo. Pode-se afirmar, com 95 % de confiança, que o método da regressão foi adequado para a determinação da variável resposta.

Em função dos valores experimentais e residuais obtidos para cada experimento, avaliaram-se os efeitos e a distribuição residual deste planejamento (Figura 26).

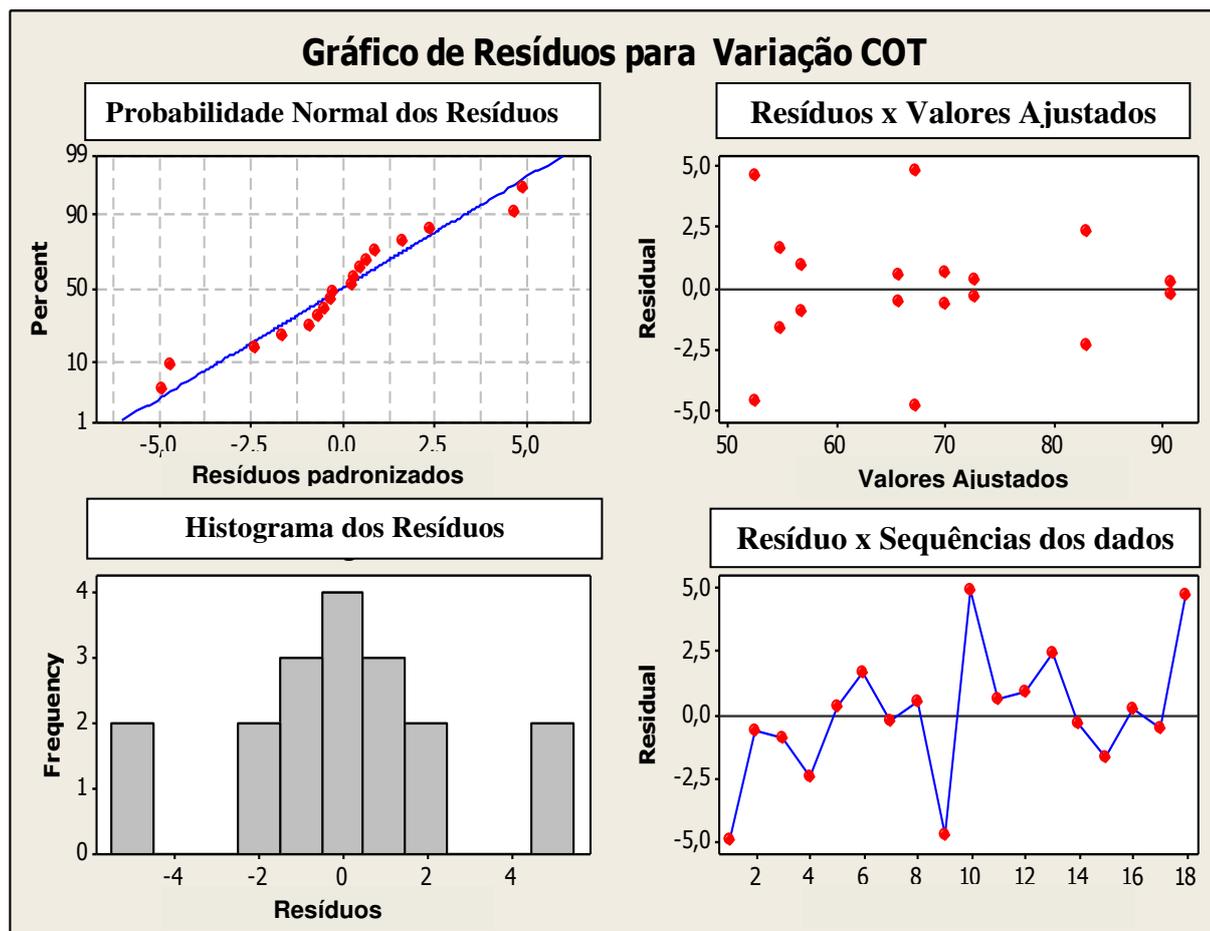


Figura 26 – Análise residual dos dados obtidos para o fator resposta percentual de redução do COT do planejamento Taguchi L_9 na reação fotoquímica

Analisando-se a probabilidade normal dos resíduos verifica-se que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 18), proveniente da matriz L_9 de Taguchi, seguem comportamento normal, confirmado pela distribuição do histograma dos resíduos. Observou-se também que os valores dos resíduos estiveram distribuídos simetricamente ao redor de zero, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais (BRUNS et al., 2003).

Para complementação das análises dos resultados da Tabela 33, foram plotados os gráficos de superfície de contorno (Figuras 27, 28, 29, 30 e 31) para variável resposta em função dos fatores (pH, temperatura, reagente de Fenton e UV), segundo matriz do planejamento Taguchi L_9 na reação fotoquímica.

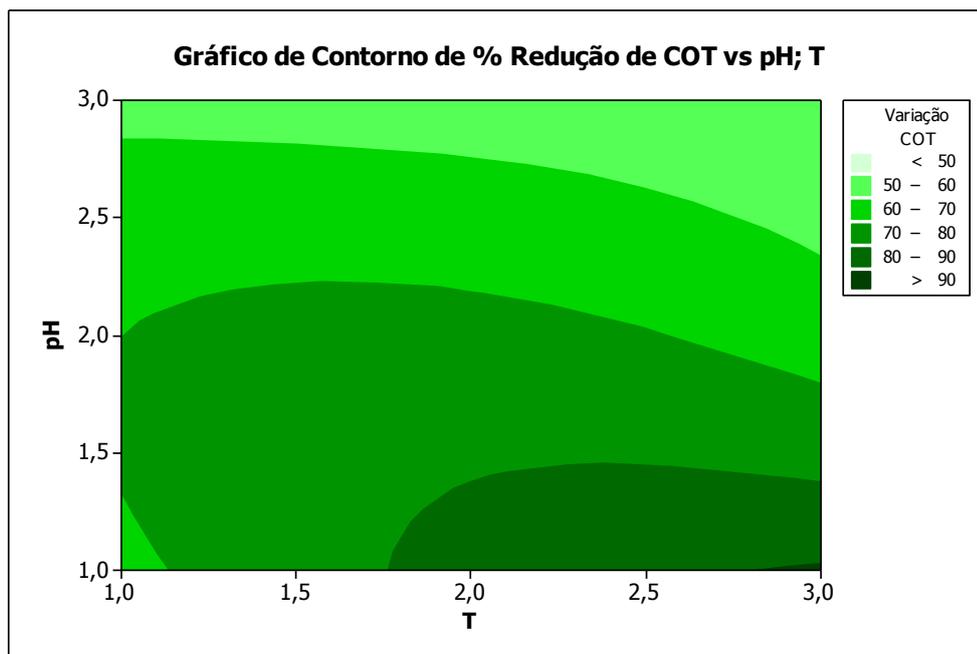


Figura 27 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e T do planejamento Taguchi L_9 na reação fotoquímica

Observa-se na Figura 27, percentual de redução de COT em função da temperatura e pH, que quanto menor o valor de pH e maior temperatura maior será o percentual da redução de COT, podendo obter níveis acima de 90 %.

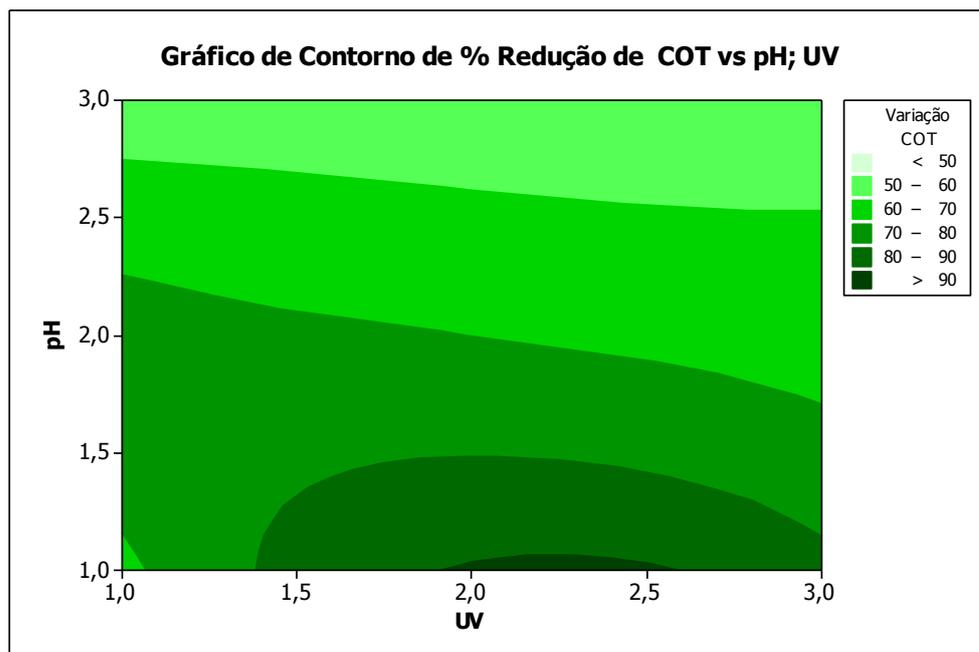
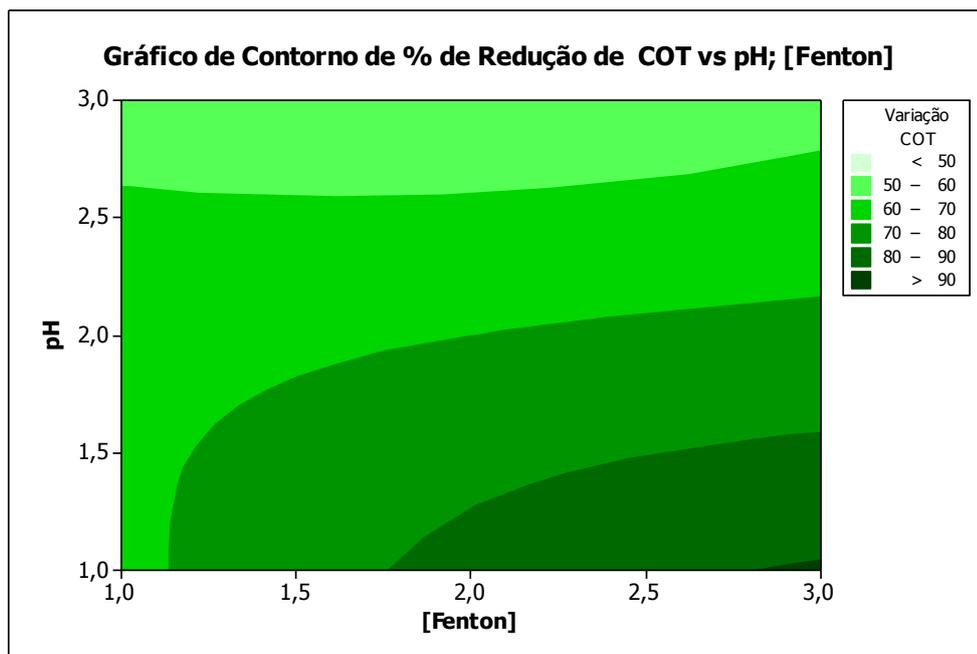


Figura 28 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e UV do planejamento Taguchi L_9 na reação fotoquímica.

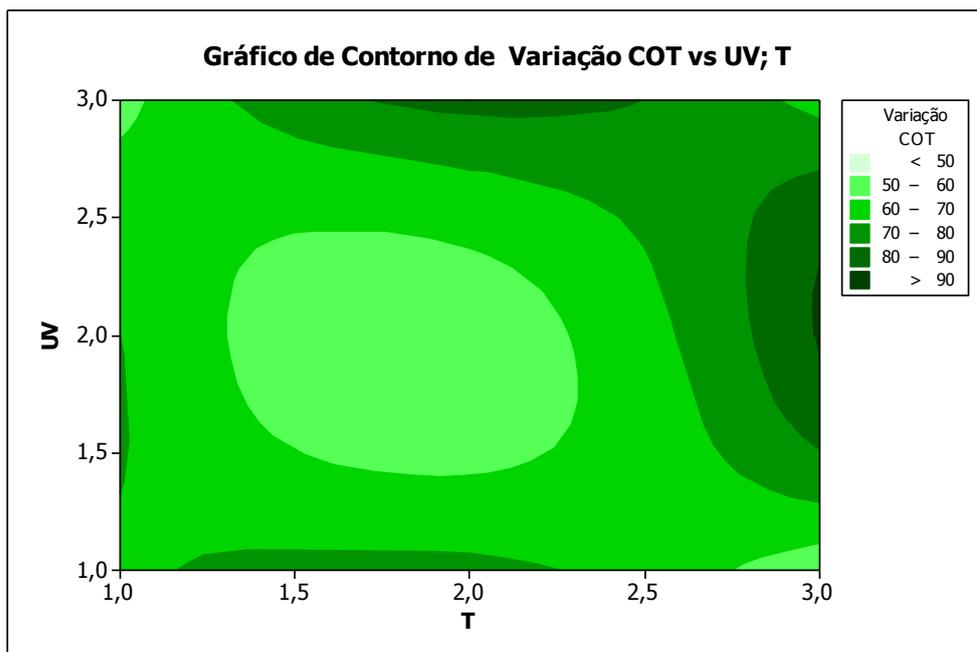
Na Figura 28, representada pelo percentual de redução de COT em função da potência de UV e pH, pode-se observar que o aumento da potência de UV em pH no nível baixo obtém-se resultados de percentual de redução do COT da ordem de 90 %. Porém, o aumento da potência UV do nível 15 W para o 28 W não se mostrou significativo neste processo Foto-Fenton, possivelmente, em função das características físico-químicas do efluente (altos valores de turbidez e cor e hidrólise), bem como, a turbidez do meio reacional causada pela hidrólise da solução de Fe^{2+} .



Onde: Fenton (1,0) = 26,0 g H₂O₂ + 1,8 g Fe²⁺; Fenton (2,0) = 30,0 g H₂O₂ + 2,4 g Fe²⁺ e
 Fenton (3,0) = 35,0 g H₂O₂ + 2,6 g Fe²⁺
 pH (1,0) = 3,0; pH (2,0) = 4,0 e pH (3,0) = 5,0

Figura 29 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH, reagente Fenton do planejamento Taguchi L₉ na reação fotoquímica.

Na Figura 29, representada pelo percentual de redução de COT em função do reagente de Fenton e pH, pode-se observar que o aumento do reagente de Fenton possui um efeito positivo, sendo que esse efeito é mais pronunciado quando está relacionado ao pH no nível baixo, apresentando percentual de redução do COT da ordem de 90 %.



Onde: T (1,0) = 20 °C; T (2,0) = 30 °C e T(3,0) = 35 °C
 UV (1,0) = sem; UV (2,0) = 15 W e UV(3,0) = 28 W

Figura 30 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus UV, T do planejamento Taguchi L₉ na reação fotoquímica

A Figura 30 apresenta o perfil do percentual de redução do COT com relação ao emprego da irradiação UV e temperatura, também com nível superior a 90 %. Pode ser observada que o mesmo efeito negativo causado pelas características físico-químicas do efluente e da solução de Fe²⁺, possivelmente, contribui para o fator potência UV não ser mais significativo, proporcionalmente com o seu aumento de 15 W para 28 W. Ao contrário, o fator temperatura mostrou-se no seu nível máximo ser mais significativo no intervalo estudado. Deve-se tomar muito cuidado e não ser regra geral, que o aumento da temperatura proporcionará maior degradação no processo Fenton, pois o aumento da temperatura pode também degradar a solução de peróxido, conforme discutido anteriormente. Isto pode ser observado nos perfis de contorno da Figura 30, que há regiões onde temperaturas intermediárias podem ser mais eficientes.

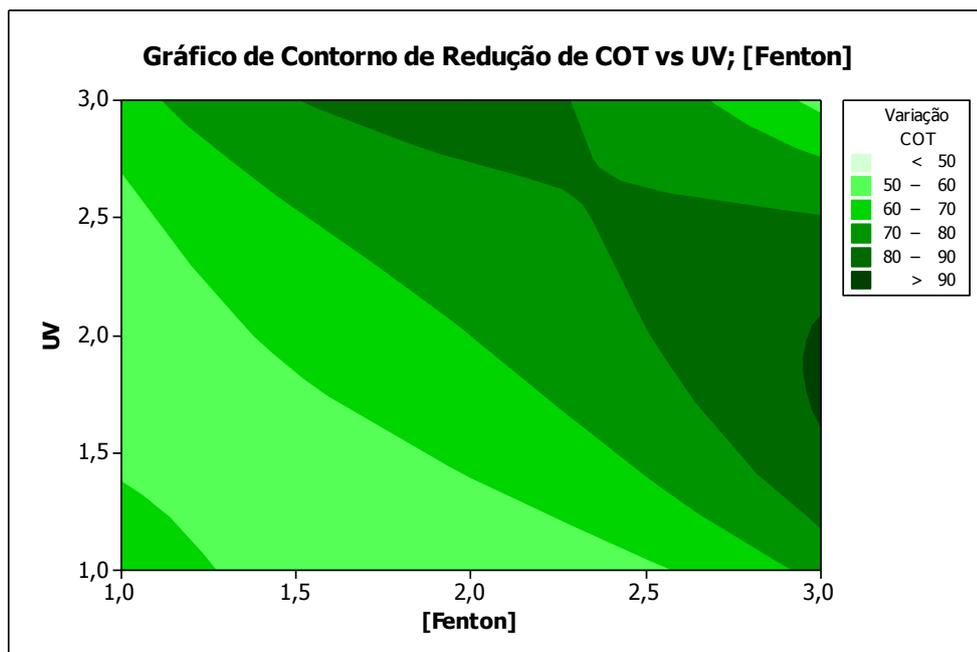


Figura 31 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus UV, reagente de Fenton do planejamento Taguchi L₉ na reação fotoquímica

Na Figura 31, representada pelo percentual de redução de COT em função da potência de UV e reagente de Fenton, pode-se observar que o aumento do reagente de Fenton aliado a um aumento na potência de UV, apresentou resultados de percentagem de redução do COT da ordem de 90 %. Também, a mesma influência causada pelas características do efluente e da solução de Fe²⁺, possivelmente, pode ter interferido em um maior aumento de redução no percentual de COT, proporcional ao aumento da intensidade de UV.

5.5 Resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para a matriz de Box-Behnken

A Tabela 41 mostra os resultados do percentual de redução do COT obtidos com as condições experimentais propostas na matriz de Box-Behnken. Foram efetuados 15 experimentos com suas respectivas replicatas, utilizando três fatores (pH, reagente Fenton e UV), com a temperatura mantida constante em 30 °C.

Tabela 41 – Variação do percentual de redução do COT em função dos fatores e níveis para a matriz de Box-Behnken para o efluente lácteo tratado por processo Foto-Fenton

Exp	pH	Reagente Fenton		UV	Redução % COT
		m _{H₂O₂} (g)	m _{Fe²⁺} (g)		
1	3,0	32,5	2,6	0	61,6
2	3,0	32,5	2,6	0	58,7
3	3,5	32,5	2,6	15	60,0
4	3,0	30,0	2,1	15	61,1
5	3,5	35,0	3,6	28	80,9
6	3,5	32,5	2,6	15	61,8
7	3,0	32,5	2,6	28	74,0
8	3,5	35,0	3,6	28	78,4
9	3,0	35,0	3,6	15	68,3
10	3,5	30,0	2,1	0	68,2
11	3,5	32,5	2,6	15	63,6
12	3,5	32,5	2,6	15	66,1
13	4,0	32,5	2,6	0	59,7
14	3,5	32,5	2,6	15	61,5
15	3,0	30,0	2,1	15	59,8
16	3,5	35,0	3,6	0	68,3
17	4,0	30,0	2,1	15	57,6
18	3,0	35,0	3,6	15	69,5
19	3,5	30,0	2,1	0	67,6
20	4,0	30,0	2,1	15	60,0
21	3,0	32,5	2,6	28	73,0
22	4,0	35,0	3,6	15	64,0
23	3,5	30,0	2,1	28	75,6
24	3,5	30,0	2,1	28	76,3
25	3,5	35,0	3,6	0	67,9
26	4,0	32,5	2,6	28	62,1
27	3,5	32,5	2,6	15	65,5
28	4,0	35,0	3,6	15	62,3
29	4,0	32,5	2,6	28	61,0
30	4,0	32,5	2,6	0	55,0

De uma forma geral, os resultados do planejamento da Tabela 41 variaram de 55 a 80 % em média, em função das variações dos níveis dos fatores. Observa-se que o experimento 5 apresentou o maior percentual de redução de COT da ordem de 80 %, sendo reproduzido em sua duplicata, representada pelo experimento 8.

Na Figura 32, no gráfico de probabilidade normal dos percentuais de redução do COT obtidos no tratamento do efluente de laticínio, conforme a matriz de Box-Behnken, seguem um comportamento normal com os pontos distribuídos ao longo da reta,

garantindo boa qualidade dos dados experimentais obtidos. Neste planejamento, assim como no Taguchi L_9 , houve uma pequena dispersão, em função de erros sistemáticos na execução das etapas e controle das variáveis do processo Foto-Fenton.

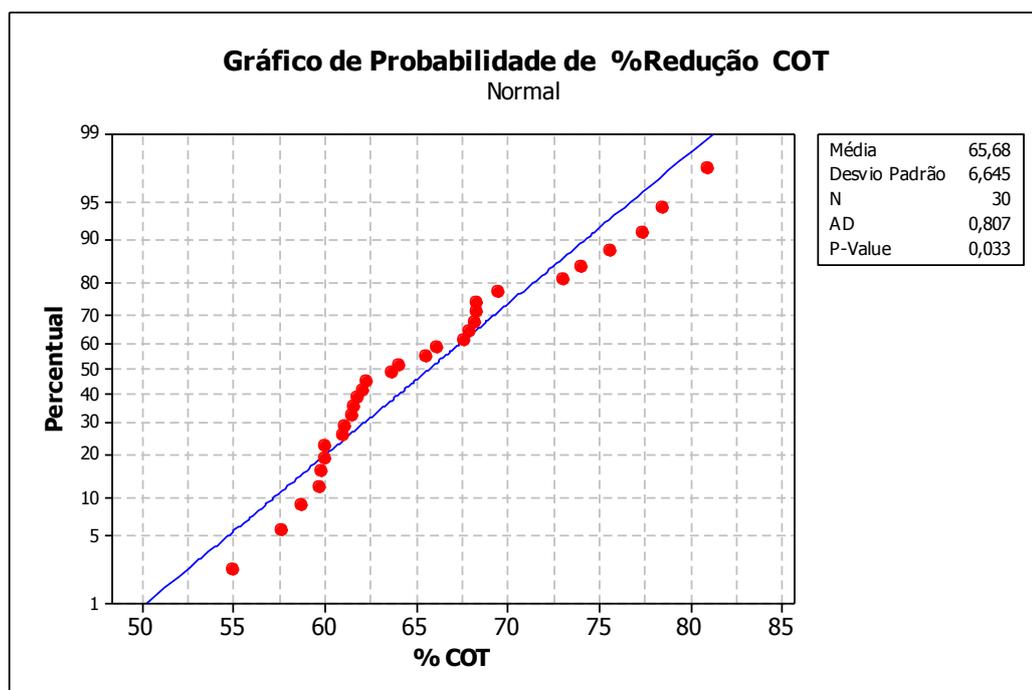


Figura 32 – Probabilidade normal do percentual de redução do COT dos experimentos da matriz de Box-Behnken para o efluente de laticínio tratado com o processo Foto-Fenton

Analisando-se a probabilidade normal percentual pode-se verificar que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 30), provenientes da matriz Box-Behnken, possuem comportamento gaussiano, em que as covariâncias observadas apresentaram significativo ajuste linear (BRUNS et al., 2003), confirmada pela distribuição do histograma da Figura 33. Os valores estão distribuídos simetricamente, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais gerados (BRUNS et al., 2003).

Na Figura 33 pode-se observar ainda, que o percentual médio de redução do COT do efluente foi da ordem de 65 % com baixo desvio-padrão (10 %), considerando os erros sistemáticos, para um tempo de reação de 60 minutos para todos os experimentos, apresentando um comportamento gaussiano, com um valor mínimo de 55,0 % e um valor máximo de 80,9 %, aproximadamente, como analisado anteriormente.

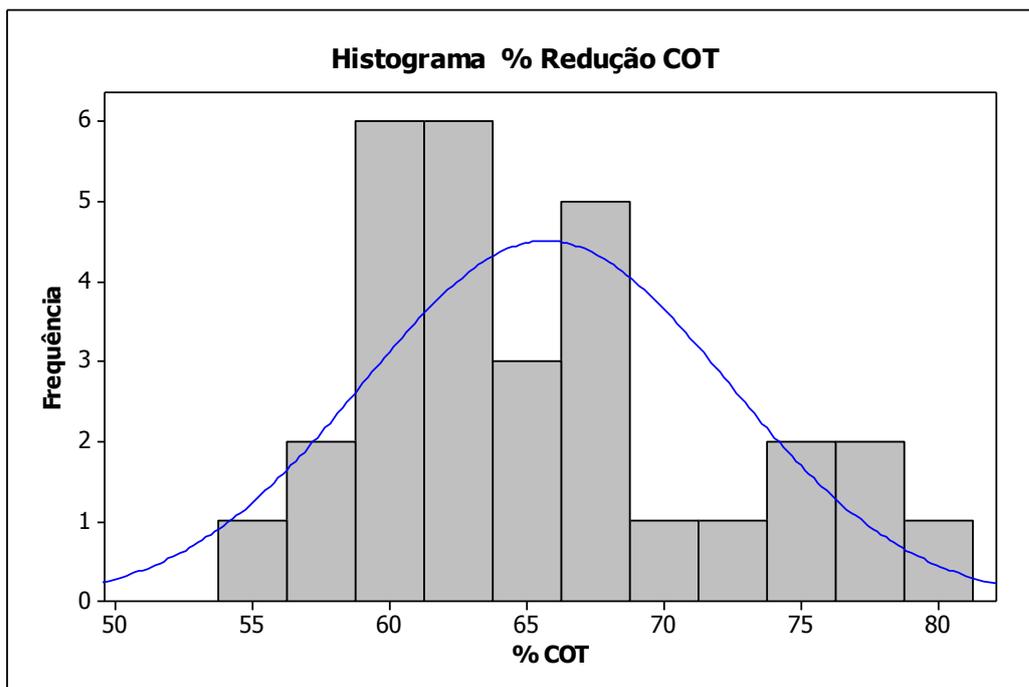


Figura 33 – Histograma para o percentual de redução do COT dos experimentos da matriz de Box-Behnken no tratamento do efluente de laticínio por processo Foto-Fenton

A análise da matriz de Box-Behnken pelo gráfico de efeitos (Figura 34), indicou que os fatores reagente Fenton ($m_{H_2O_2} + m_{Fe^{2+}}$) e potência de radiação ultravioleta devem operar no nível máximo. Em relação ao fator pH, observou-se que o nível intermediário (3,5) foi o que apresentou melhor desempenho no processo de degradação do efluente. Estes valores são concordantes aos descritos pela literatura e aos encontrados na matriz de Taguchi L_9 , onde os valores obtidos indicam a potencialidade de aplicação do processo oxidativo proposto em efluentes oriundos de laticínios.

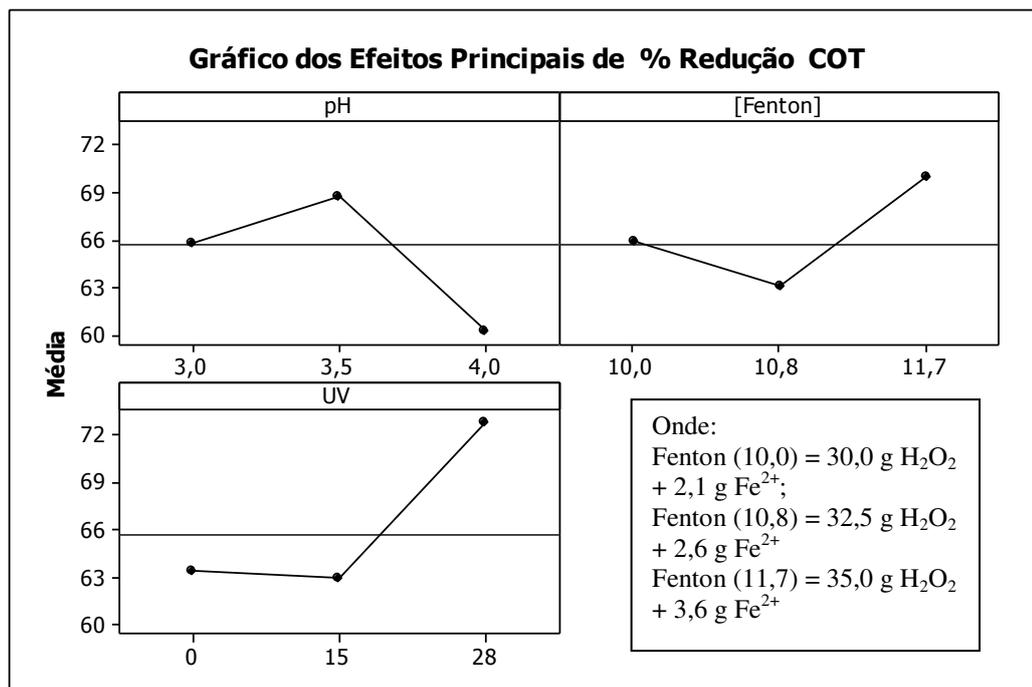


Figura 34 – Efeitos principais em relação á média das respostas (percentual de redução do COT) dos fatores utilizados no tratamento do efluente de laticínio para a matriz de Box-Behnken

Complementando a discussão dos efeitos, segundo a matriz de Box-Behnken, o pH na faixa de 3,5 favorece o processo Foto-Fenton, bem como, uma maior quantidade de reagente de Fenton potencializado com radiação UV, ocorre uma melhor cinética de formação do radical hidroxila, mineralizando a matéria orgânica do efluente e favorecendo, assim, para o maior percentual de redução do COT. O efeito adverso, que ocorreu com a concentração intermediária do reagente Fenton em relação ao percentual de redução da degradação, pode ser em função de uma relação mássica onde reações intermediárias de ação sequestrante dos radicais hidroxila foram predominantes, ou seja, a relação entre a quantidade de H₂O₂ e de Fe²⁺ foram antagônicas. Em relação aos erros sistemáticos, estes devem ser desconsiderados em função aos resultados do % de redução do COT similares entre os experimentos e respectivas réplicas.

A Figura 35 mostra o percentual médio de redução de COT e DQO para o melhor experimento e sua replicata (Tabela 41, experimentos 5 e 8, respectivamente), em função do tempo de reação. Conforme pode ser visto na Figura 35, as variáveis respostas COT e DQO apresentaram comportamentos semelhantes. A Tabela 42 apresenta os valores dos percentuais médios de redução do COT e DQO segundo o planejamento de Box-Behnken.

Tabela 42 – Percentuais médios de redução do COT e DQO obtidos no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo planejamento Box-Behnken

Tempo (min)	% de Redução de COT	% de Redução de DQO
0	0	0
10	47,50	65,62
20	54,30	75,20
30	76,64	84,50
40	84,49	87,62
50	89,96	87,98
60	90,86	90,62

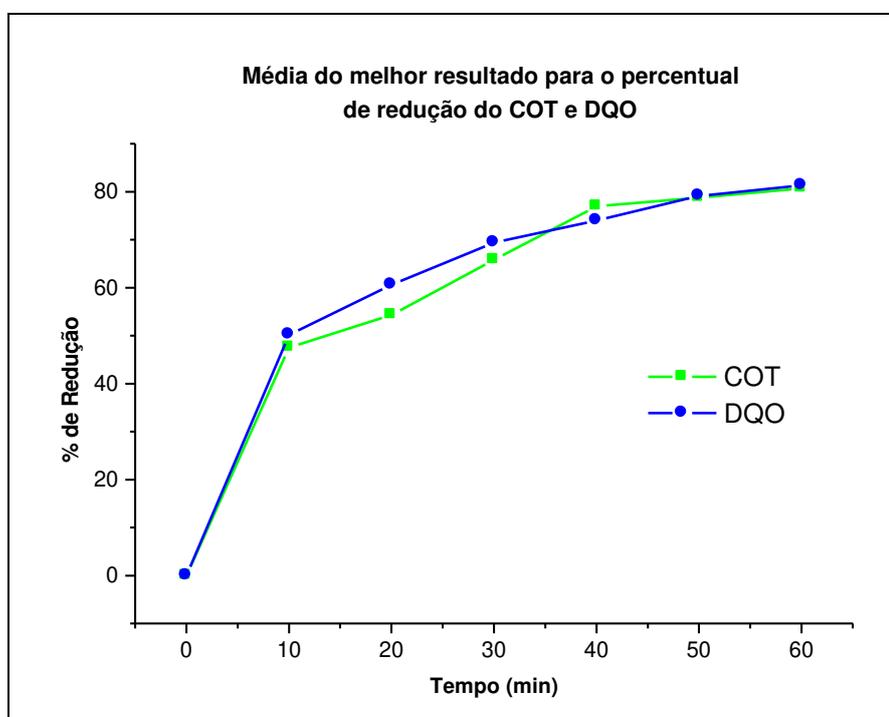


Figura 35 – Perfis entre o percentual médio de redução para COT e DQO em função do tempo de reação, para o melhor experimento (5) da matriz de Box-Behnken

Como mencionado anteriormente (Figura 25), os perfis entre o percentual de redução de COT e DQO em função do tempo de reação, apesar de apresentar a mesma tendência, possuem uma certa variação no percentual de redução, possivelmente, em função das interferências químicas inerentes e positivas ao procedimento analítico de medida da DQO. Mesmo assim, observa-se uma cinética lenta no final da reação, ou seja,

ambas as medidas de concentrações tendem a se estabilizar após 60 min de reação, o que pode ser comprovado pela baixa concentração de H_2O_2 ($< 0,01 \text{ mg L}^{-1}$) no produto final degradado.

A Tabela 43 mostra o percentual de redução do COT, DQO e DBO_5 , e suas respectivas relações, em cada amostragem da reação Foto-Fenton, para o melhor experimento na matriz de Box-Behnken.

Tabela 43 – Percentuais médios de redução do COT, DBO_5 e DQO obtidos no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton, segundo a matriz de Box-Behnken para o melhor experimento (5)

Tempo (min)	% Redução COT	% Redução DQO	% Redução DBO_5	Relações	
				DBO_5/DQO	COT/DQO
0	0	0	0	-	-
10	46,20	52,74	49,47	0,938	0,876
20	56,29	61,04	58,36	0,956	0,922
30	72,42	75,46	71,34	0,945	0,959
40	74,12	76,97	75,11	0,976	0,963
50	77,23	80,10	77,60	0,969	0,964
60	80,08	80,55	79,25	0,984	1,020

É possível observar, claramente, principalmente na relação de COT/DQO, o aumento da biodegradabilidade ocorrido no processo POA, o que confirma a eficiência do processo de tratamento. A Figura 36 apresenta o perfil do percentual de redução de COT, DQO e DBO_5 para o melhor experimento (5), após o tratamento com o processo Foto-Fenton.

Conforme resultados anteriores (Figura 35), as concentrações de COT, DQO e DBO_5 são diferentes no início da reação, que com o decorrer da reação de oxidação, os valores dos três parâmetros tendem a uma similaridade e uma constante. A partir dos 30 min de reação, o comportamento de COT e DBO_5 tendem a uma igualdade, em função da característica físico-química adquirida pelo efluente oxidado, onde a carga orgânica residual torna-se degradável. Também, como observado em todo o período reacional avaliado, que a relação entre a DBO_5 (ou COT) sobre a DQO tendem a aumentar, ou seja, há uma significativa mudança nas características químicas e biológicas do efluente, tornando-o mais biodegradável. O ANEXO N apresenta os perfis do percentual de redução do COT e da DQO versus o tempo para a matriz de Box-Behnken.

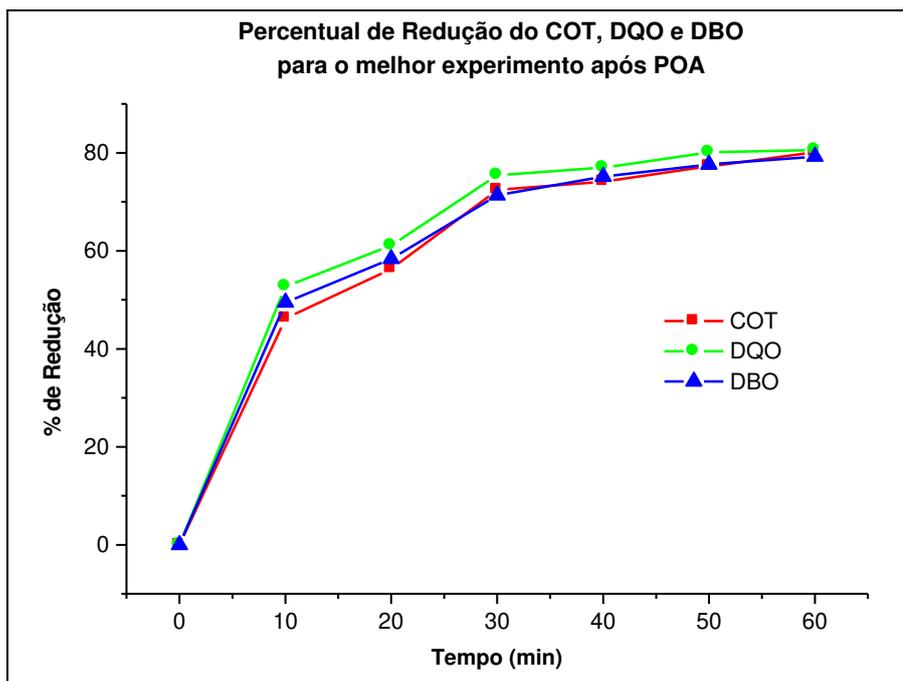


Figura 36 – Perfis entre o percentual médio de redução para COT, DQO e DBO₅ em função do tempo de reação, para o melhor experimento da matriz de Box-Behnken

Após análise estatística do planejamento de experimentos, avaliando a confiabilidade dos dados experimentais, ajustou-se um modelo matemático de segunda ordem, com as interações entre os fatores, que melhor representasse o percentual de redução do COT para a matriz de Box-Behnken decodificada, dado pela Equação 50.

$$\begin{aligned} \text{Variação de COT} = & 484,853 + 165,948 A - 132,207 B - 0,116 C - \\ & 20,340A*A + 6,519 B*B + 0,028 C*C - 2,264 A*B - \\ & 0,1317 A*C + 0,072 B*C \end{aligned} \quad (50)$$

Em que: A = pH, B = Fenton, C = UV

Na sequência, a Tabela 44 apresenta os valores preditos versus valores reais do modelo proposto, conforme a matriz experimental de Box-Behnken para o tratamento do efluente de laticínio pelo processo Foto-Fenton.

Tabela 44 – Valores comparativos entre os percentuais de redução de COT experimental e os preditos pelo modelo ajustado, segundo a matriz de Box-Behnken

Exp	T	Varição de COT	Ajuste	Desvio Padrão Ajuste	Resíduo	Desvio Padrão Residual
1	1	61,600	58,888	1,353	2,712	1,58
2	2	58,670	58,888	1,353	-0,218	-0,13
3	3	60,000	63,090	0,892	-3,090	-1,55
4	4	61,090	62,674	1,325	-1,584	-0,91
5	5	80,900	80,613	1,334	0,287	0,17
6	6	61,800	63,090	0,892	-1,290	-0,65
7	7	74,000	72,693	1,321	1,307	0,75
8	8	78,430	80,613	1,334	-2,183	-1,26
9	9	68,320	68,709	1,351	-0,389	-0,23
10	10	68,210	67,155	1,339	1,055	0,61
11	11	63,600	63,090	0,892	0,510	0,26
12	12	66,140	63,090	0,892	3,050	1,53
13	13	59,700	58,011	1,353	1,689	0,99
14	13	61,500	63,090	0,892	-1,590	-0,80
15	15	59,800	62,674	1,325	-2,874	-1,66
16	16	68,300	69,436	1,366	-1,136	-0,67
17	17	57,600	58,855	1,325	-1,255	-0,72
18	18	69,450	68,709	1,351	0,741	0,43
19	19	67,600	67,155	1,339	0,445	0,26
20	20	60,000	58,855	1,325	1,145	0,66
21	21	73,000	72,693	1,321	0,307	0,18
22	22	64,000	61,042	1,351	2,958	1,72
23	23	75,000	74,916	1,308	0,684	0,39
24	24	76,300	74,916	1,308	2,384	1,36
25	24	67,900	69,436	1,366	-1,536	-0,90
26	26	62,100	62,943	1,321	-0,843	-0,49
27	27	65,500	63,090	0,892	2,410	1,21
28	28	62,300	61,042	1,351	1,258	0,73
29	29	61,000	62,943	1,321	-1,943	-1,12
30	30	55,000	58,011	1,353	-3,011	-1,76

Assim como foi observado no modelo gerado pelos resultados da matriz experimental de Taguchi L₉, também esta análise estatística mostrou similaridade entre os valores reais e preditos pelo modelo, com baixo desvio residual, segundo matriz experimental de Box-Behnken para o tratamento do efluente de laticínio pelo processo Foto-Fenton.

A Tabela 45 apresenta a estatística descritiva dos valores reais e preditos do modelo matemático. Pode-se notar que a média e mediana dos valores reais e preditos estão próximos.

Tabela 45 – Estatística descritiva dos valores reais e preditos do modelo obtido, segundo a matriz experimental de Box-Behnken para o tratamento do efluente lácteo

Variável	Média	Desvio Padrão	Mediana
Valores reais	65,63	6,56	63,80
Valores Preditos	65,68	6,30	63,09

A Tabela 46 apresenta a estimativa do coeficiente de regressão para o percentual de redução do COT. A Tabela 47 apresenta a análise de variância do modelo de segunda ordem com interações para o percentual de redução do COT da matriz de Box-Behnken. 92,55 % da variabilidade do percentual de redução do COT são explicados pelo modelo.

Tabela 46 – Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático de segunda ordem com interação da matriz de Box-Behnken no tratamento fotoquímico do efluente lácteo

Fonte	Coeficiente	SE* Coef.	T	P
Constante	484,853	156,478	3,099	0,006
pH	165,948	29,932	5,544	0,000
[Fenton]	-132,207	25,108	-5,266	0,000
UV	-0,116	0,809	-0,143	0,888
pH*pH	-20,340	3,214	-6,328	0,000
[Fenton]*[Fenton]	6,519	1,117	5,837	0,000
UV*UV	0,028	0,004	6,791	0,000
pH*[Fenton]	-2,264	1,815	-1,247	0,227
pH*UV	-0,317	0,110	-2,876	0,009
[Fenton]*UV	0,072	0,065	1,108	0,281

*SE = Desvio Padrão do Coeficiente

Sendo: S = 2,18373; R-Sq = 92,55% e R-Sq(adj) = 89,20%

Pela análise de variância da Tabela 46, verifica-se que os fatores mais significantes no processo estudado para a matriz de Box-Behnken são o pH e o reagente de Fenton quando isolados e as interações pH*pH, Fenton*Fenton e UV*UV. A interação pH*Fenton não foi significativa em função da não otimização da relação mássica, na qual deveria estudar separadamente com variável a $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ para chegar em uma otimização. O antagonismo foi possivelmente por não ter uma relação otimizada (em todos os planejamentos os níveis de H_2O_2/Fe^{2+} foram mantidos constantes).

Tabela 47 – Análise de Variância para o modelo obtido referente ao percentual de redução do COT no processo fotocatalítico para o tratamento do efluente de laticínio

Fonte	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Soma média dos quadrados	Adj MS	F	P
Regressão	9	1185,26	1185,26	131,696	27,62	0,000
Linear	3	525,24	358,19	119,395	25,04	0,000
Quadrado	3	607,22	607,38	202,459	42,46	0,000
Interação	3	52,80	52,80	17,600	3,69	0,029
Erro Residual	20	95,37	95,37	4,769	-	-
Perda e ruído	3	39,26	39,26	13,088	3,97	0,026
Erro Puro	17	56,11	56,11	3,301	-	-
Total	29	1280,63	-	-	-	-

Pela análise de variância apresentada na Tabela 47, verifica-se que todos os fatores apresentaram efeito significativo ($F > 2$) na redução percentual de COT. Sendo que os termos quadráticos do modelo matemático apresentaram maior significância, mostrando um sinergismo entre os fatores e suas combinações do modelo proposto pelos resultados da matriz experimental de Box-Behnken. Em função dos valores experimentais obtidos e dos valores residuais para cada experimento, avaliaram-se os efeitos e a distribuição residual deste planejamento, conforme mostrado na Figura 37.

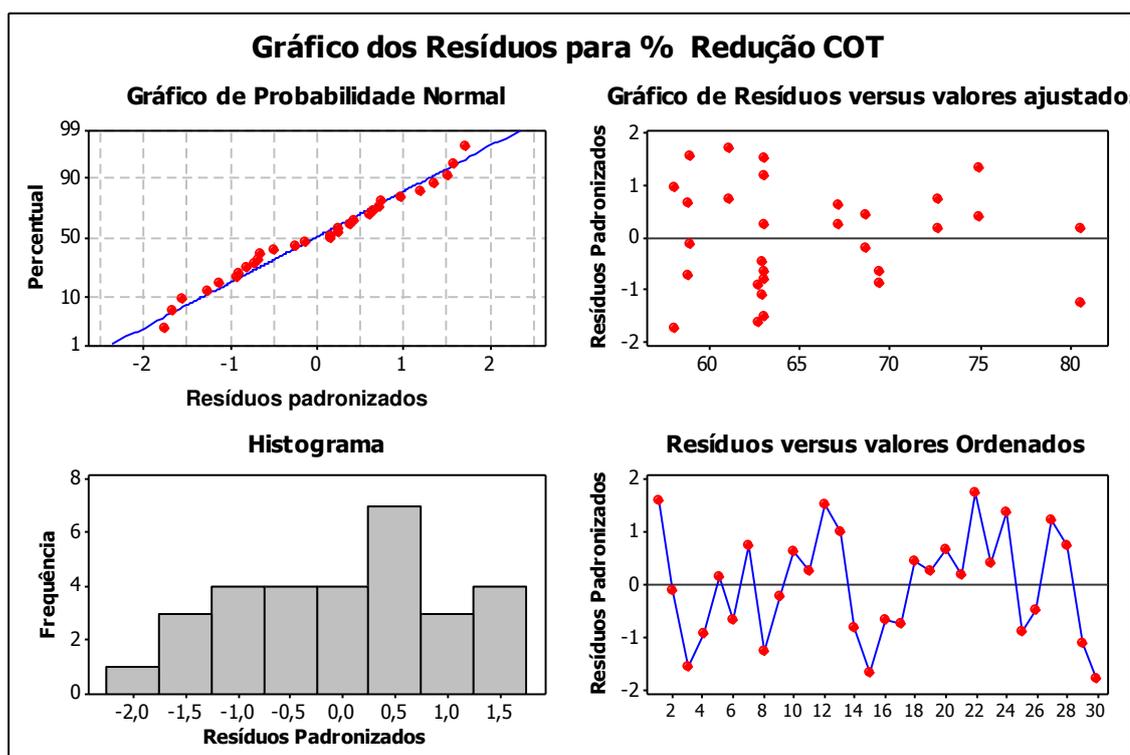


Figura 37 – Análise residual dos valores obtidos da matriz de Box-Behnken para a avaliação dos fatores do processo Foto-Fenton no tratamento do efluente lácteo

Analisando-se a probabilidade normal dos resíduos verifica-se que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 30), proveniente da matriz de Box-Behnken, seguem comportamento normal, confirmado pela distribuição do histograma dos resíduos. Observou-se também que os valores dos resíduos estiveram distribuídos simetricamente ao redor de zero, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais (BRUNS et al., 2003).

5.5.1 Teste do modelo matemático para a matriz de Box-Behnken

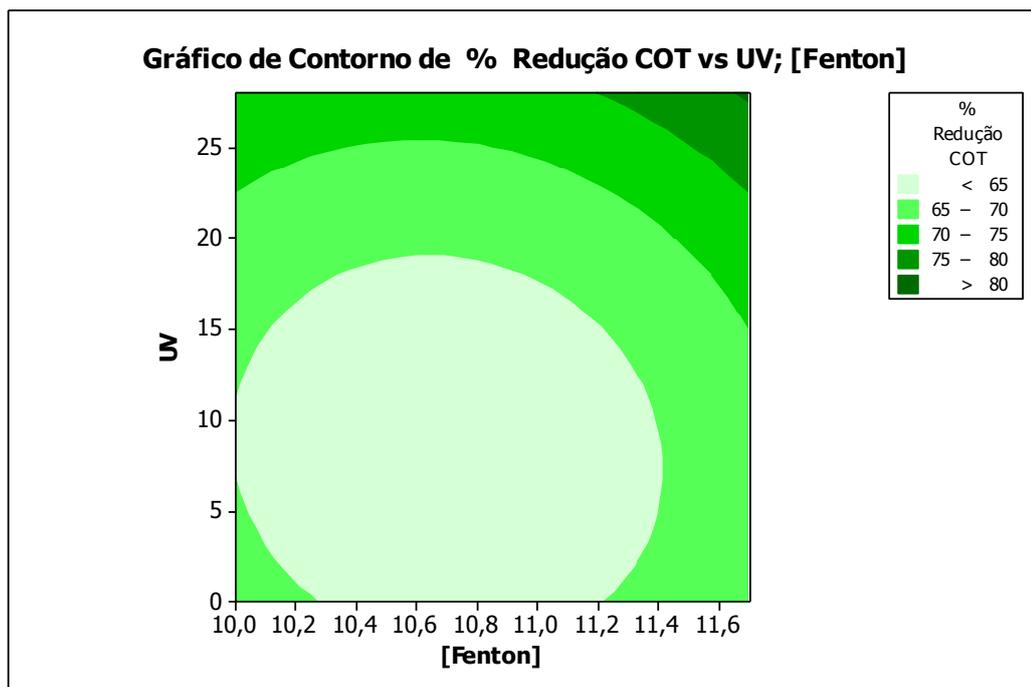
Para o teste do modelo foram feitos novos experimentos variando os fatores (pH, reagente de Fenton e UV) dentro do domínio dos níveis estudados.

A Tabela 48 apresenta o teste do modelo mostra correlação de Pearson igual a 0,978 entre os valores reais e preditos.

Tabela 48 – Teste do modelo para a matriz de Box-Behnken para o tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton

Exp	pH	Fenton		UV	Valores Reais	Valores Preditos
		H ₂ O ₂	Fe ²⁺			
1	3,8	34,00	3,50	15	57,00	63,55
2	3,3	32,10	2,70	28	75,90	76,89
3	2,8	33,00	2,50	0	52,06	54,72

Para complementação das análises dos resultados da Tabela 41, foram plotados os gráficos (Figuras 38, 39 e 40) de superfície de contorno da variável resposta em função dos fatores pH, reagente de Fenton e UV, da matriz de Box-Behnken no processo Foto-Fenton.



Onde: Fenton (10,0) = 30,0 g H₂O₂ + 2,1 g Fe²⁺; Fenton (10,8) = 32,5 g H₂O₂ + 2,6 g Fe²⁺ e Fenton (11,6) = 35,0 g H₂O₂ + 3,6 g Fe²⁺

Figura 38 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus UV e reagente Fenton para a matriz de Box-Behnken na reação fotoquímica

Na Figura 38, representada pelo percentual de redução de COT em função da potência de UV e reagente Fenton, pode-se observar que o aumento do reagente Fenton aliada a um aumento na potência de UV, apresentou resultados de percentagem de redução do COT maior do que 80 %. Também, a mesma influência causada pelas características do efluente e da solução de Fe²⁺ pode ter interferido em um maior aumento no percentual de redução do COT, proporcionalmente ao aumento da intensidade de UV.

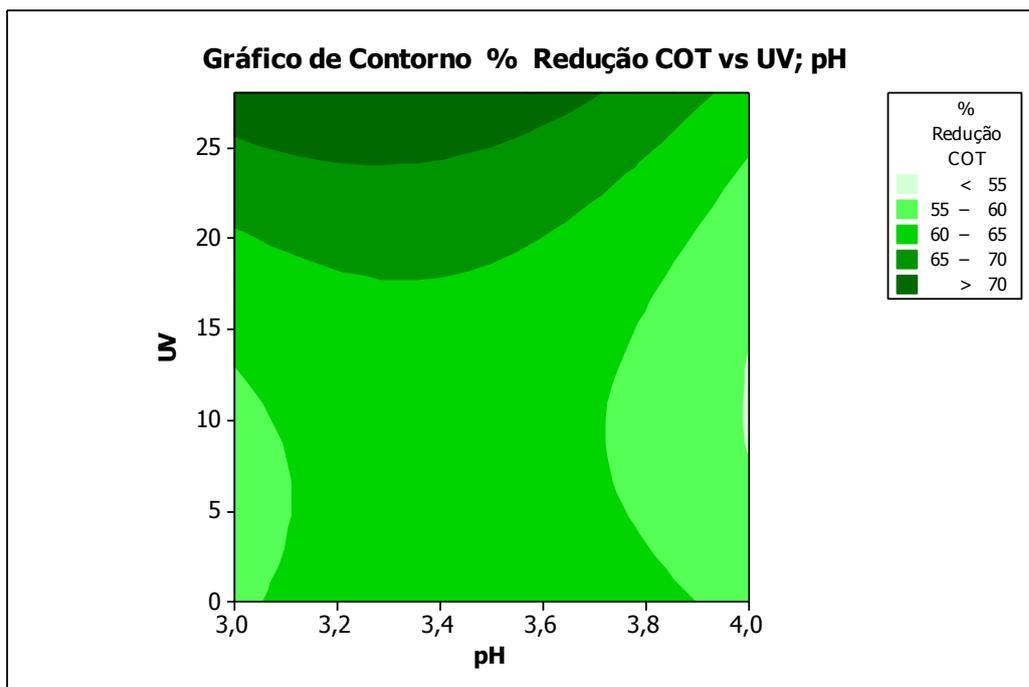
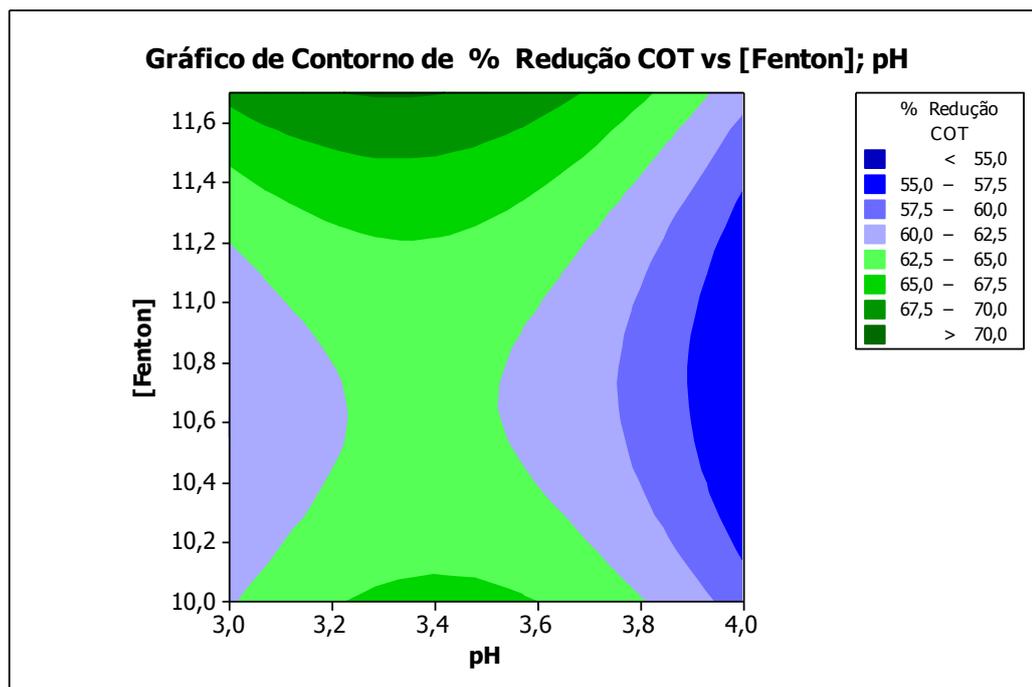


Figura 39 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus UV e pH para a matriz de Box-Behnken na reação fotoquímica

Na Figura 39, representada pelo percentual de redução de COT em função da potência de UV e pH, pode-se observar que o aumento da potência de UV em pH no nível intermediário obtém-se resultados do percentual de redução do COT superior a 70 %.



Onde: Fenton (10,0) = 30,0 g H₂O₂ + 2,1 g Fe²⁺, Fenton (10,8) = 32,5 g H₂O₂ + 2,6 g Fe²⁺ e Fenton (11,6) = 35,0 g H₂O₂ + 3,6 g Fe²⁺

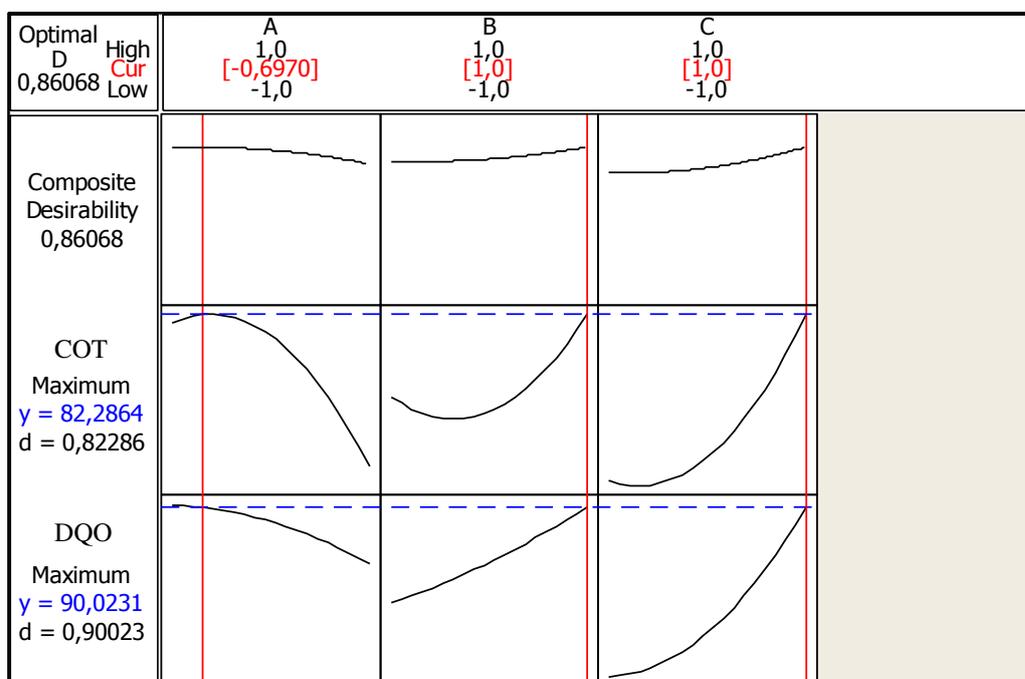
Figura 40 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus reagente de Fenton e pH para a matriz de Box-Behnken na reação fotoquímica

Na Figura 40, representada pelo percentual de redução de COT em função do reagente Fenton e pH, pode-se observar que o aumento do reagente Fenton possui um efeito positivo, sendo que esse efeito é mais pronunciado quando está relacionado ao pH no nível intermediário, apresentando porcentagem de redução do COT > 70 %.

O planejamento experimental de superfície de resposta Box-Behnken demonstrou-se como etapa principal no estudo do tratamento do efluente lácteo. Foi possível identificar os fatores mais significativos (pH = 3,5, UV = 28 W e reagente de Fenton = 35,0 g de H₂O₂ e 3,6 g de Fe²⁺) no percentual de redução do COT.

Após analisar estatisticamente o modelo gerado pelos dados experimentais da matriz de Box-Behnken no processo Foto-Fenton, assegurando-lhe uma boa correção entre os dados preditos e experimentais, ainda não foi suficientemente possível chegar em valores dos níveis otimizados para o reagente Fenton. Os gráficos de contornos utilizados para avaliar a matriz experimental não conseguiram atingir a curvatura máxima otimizada. Desta forma, tentou-se através de outro método estatístico específico, uma melhor otimização nos níveis das variáveis utilizada no processo POA. A Figura 41 apresenta o gráfico *Desirability* com as condições de níveis codificadas, que consiste em um método

para a otimização de modelos de múltiplas respostas, capaz de avaliar um conjunto de respostas simultaneamente, e que permite a determinação do conjunto de condições mais desejáveis para as propriedades estudadas (VAN GYSEGHEM et al., 2004).



Onde: A = pH (-1,0 = 3,0; [-0,6970] = 3,16 e 1,0 = 4,0);
 B = reagente Fenton (-1 = 30,0 g H₂O₂ + 2,1 g Fe²⁺; [1,0] = 35,0 g H₂O₂ + 3,6 g de Fe²⁺) e
 C = UV (-1,0 = sem, [1,0] = 28 W)

Figura 41 – Método desirability com os fatores pH, reagente de Fenton e potência UV nos respectivos níveis, em função das variáveis respostas COT e DQO, segundo a matriz experimental de Box-Behnken no processo Foto-Fenton para o tratamento do efluente lácteo

Pela aplicação do método Desirability chegou-se na seguinte configuração otimizada dos níveis de para fatores estudados: UV no máximo (28 W), reagente Fenton no máximo (35,0 g de H₂O₂+ 3,6 g de Fe²⁺) e pH igual a 3,16. O valor codificado máximo da função desirability é 1,0 (100 %) e chegou-se na otimização simulada em 0,82 para o COT e 0,90 para a DQO. Observa-se na Figura 41 que para a variável pH houve uma maximização na remoção de COT e DQO, ou seja, atingiu-se o valor máximo na curvatura, e para o comportamento dos outros perfis indicaram que o reagente de Fenton e a potência UV em níveis maiores são as melhores condições. Esta condição realizada no laboratório apresentou 83,0 % de redução de COT e 92,6 % da DQO.

Pelo gráfico de Desirability nota-se que aumentando a quantidade de reagente de Fenton no sistema, possivelmente seria atingida a curvatura máxima para esse fator, porém, sabe-se que, este aumento na concentração de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, podem ocorrer interferências (“perturbação”) quimicamente do sistema, em função da presença de íons Fe^{2+} que aumenta a turvação do meio reacional e/ou em grande excesso juntamente com o peróxido podem sequestrar os radicais hidroxila. Foram feitos novos testes para comprovar esse comportamento, sendo o pH (3,5), a temperatura (30 °C) e a potência UV (28 W) foram mantidos constantes.

Os valores de reagente Fenton foram otimizados a partir dos níveis da Tabela 26 da matriz de Box-Behnken, tendo sido aumentados em 15, 25 e 30 %, respectivamente em relação a essa matriz, conforme as relações abaixo:

Reagente Fenton ($m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ g + $m_{\text{Fe}^{2+}}$ g) : 34,5 g H_2O_2 + 2,40 g Fe^{2+}
 40,0 g H_2O_2 + 3,30 g Fe^{2+}
 45,5 g H_2O_2 + 4,70 g Fe^{2+}

A Tabela 49 apresenta os resultados do percentual médio de redução do COT para as diferentes quantidades de reagente Fenton empregada.

Tabela 49 – Resultado médio do percentual de redução do COT para as diferentes quantidades de reagente Fenton usadas no tratamento do efluente lácteo por processo Foto-Fenton

Reagente Fenton ($m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ + $m_{\text{Fe}^{2+}}$)	Média do % de Redução do COT
34,5 g de H_2O_2 + 2,40 g de Fe^{2+}	60,7
40,0 g de H_2O_2 + 3,30 g de Fe^{2+}	63,35
45,5 g de H_2O_2 + 4,70 g de Fe^{2+}	66,70

Para essas variáveis utilizadas obteve-se um percentual médio de redução da ordem de 64 %, mostrando-se inferior quando comparado com os valores obtidos na Box-Behnken. Os resultados indicaram que houve a diminuição do percentual de redução de COT, conforme pode ser visto na Tabela 49, quando foram adicionadas quantidades maiores de reagente Fenton, comprovando que houve a perturbação química no sistema.

5.6 Experimento realizado utilizando a concentração de ferro já existente no efluente

Como foi determinada uma concentração de ferro de aproximadamente $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ no efluente *in natura* (Tabela 30), foi realizado um experimento de degradação para verificar a atuação do efeito catalítico, nesta concentração, do referido íon metálico no processo Foto-Fenton, ou seja, sem adição externa de ferro solúvel, adicionando apenas peróxido de hidrogênio. Este experimento foi realizado sob as mesmas condições do melhor experimento ($\text{pH} = 3,0$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; reagente Fenton: 35 g de H_2O_2 e os 5×10^{-4} g de ferro existente na amostra e $t = 60 \text{ min}$).

Após o período da reação foi observada a presença de H_2O_2 residual. Do total de peróxido de hidrogênio adicionado (35,0 g) na reação, uma massa de 3,83 g ficou no meio sem reagir. O percentual de redução do COT foi da ordem de 1,80 %, o que mostra que em baixa concentração de íon ferroso o processo Foto-Fenton não é efetivo no processo.

Conforme o resultado obtido no processo Foto-Fenton adaptado, observa-se que a baixa concentração de ferro presente na amostra não teve significância para promover a reação fotocatalítica, confirmando o que segundo Dalla Villa et al. (2007) já havia observado, em que a concentração de ferro que já existe na composição do efluente, não é suficiente para promover a mineralização do mesmo, sendo, então, necessária uma adição complementar de ferro solúvel.

5.7 Efetiva degradação do efluente após POA

Como o efluente estudado apresenta uma mudança físico-química, principalmente da carga orgânica, em função da variação do pH do mesmo (item 5.2) realizou-se um estudo complementar com o resíduo gerado, após a etapa de precipitação do efluente tratado pelo processo Foto-Fenton, a fim de quantificar a matéria orgânica total presente no mesmo (co-precipitação).

Após toda a caracterização analítica titrimétrica adaptada, o resultado da matéria orgânica no precipitado, apresentou um valor de $300,96 \text{ mg L}^{-1}$ (conforme cálculos abaixo) de matéria orgânica presente no resíduo após POA e precipitação em meio alcalino.

Após metodologia analítica para determinações de COT, em resíduo (ANEXO K), o resultado obtido foi de 90108 mg/Kg.

Em função da massa pesada do resíduo seco, obtém-se:

$$90,108 \text{ (mg/g)} \times 0,334 \text{ (g)} = 30,096 \text{ mg}$$

Sabendo-se que o volume da solução tratada por POA e alcalinizado foi de 100 mL, tem-se:

$$(30,096/0,1) = 300,96 \text{ mg L}^{-1} \text{ de massa de carbono gerada a cada litro de efluente}$$

Desta forma foi possível determinar a concentração do COT que possivelmente co-precipitou em meio alcalino e que não foi oxidado pelo processo Foto-Fenton.

O efluente *in natura* apresentou uma concentração de COT em torno de 1513 mg L⁻¹ e que, após tratamento por POA, o sobrenadante após precipitação alcalina, foi oxidado a uma concentração de 288,97 mg L⁻¹. Mas como visto anteriormente, o resíduo alcalino, convertido em concentração % (m/v) de COT, apresentou 300,96 mg L⁻¹. Somando-se essas duas concentrações, obtém-se a degradação efetiva do processo Foto-Fenton, que foi de:

$$(1513-589,93)/1513 = 61,01 \%$$

É possível verificar que durante a precipitação do hidróxido de Ferro espécies co-precipitadas (ânions ou cátions) acabam sendo arrastadas pelo hidróxido ou são adsorvidas na superfície do Fe(OH)₃ por interação eletrostática (HARVEY, 2000).

Após essa análise pode-se perceber que a precipitação em pH alcalino, neste caso, influenciou o resultado do processo empregado (Foto-Fenton), devido à quantidade de matéria orgânica agregada no precipitado.

Em função do que foi descrito acima, observa-se que a efetiva degradação do processo oxidativo Foto-Fenton o rendimento passará de 80,90 % para 61,01 %, ou seja, uma diferença de aproximadamente 19,89 %, o que se traduz em um resultado significativo no rendimento. Mas, como os processos posteriores ao químico, especificamente ao Fenton, onde se trabalha somente com o filtrado, após a sua respectiva alcalinização, considerar-se-á neste projeto que o rendimento foi de 80,90 %.

5.8 Resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para o planejamento completo 2^o para o tratamento híbrido POA-Biológico do efluente lácteo

5.8.1 Análise microbiológica do lodo ativado utilizado no tratamento biológico do efluente lácteo *in natura*.

Para iniciar o tratamento biológico do efluente lácteo após aplicação do Processo Oxidativo Avançado, amostras de lodo ativado coletadas na estação de tratamento da Cooperativa de Laticínio de Guaratinguetá foram levadas ao laboratório para acompanhamento da flora microbiana já adaptada ao efluente em questão.

Na Figura 42 pode ser observada através das micrografias apresentadas, uma diversidade de microrganismos presente no lodo ativado, com predominância considerável para a espécie rotífero. Verificou-se a presença de importantes tipos de protozoários (ciliados livre, ciliados nadantes e rotíferos), importantes ao tratamento biológico.

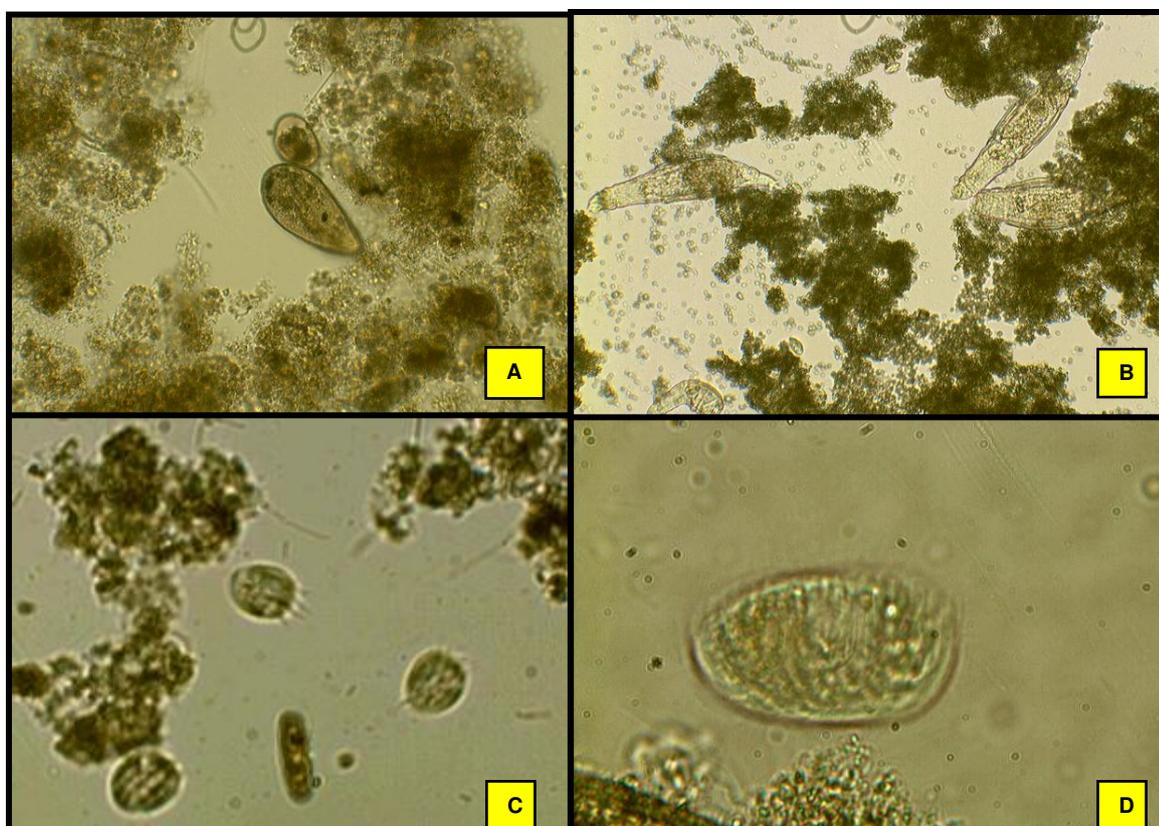


Figura 42 – Micrografia do lodo utilizado no tratamento biológico (ampliação de 1000x – foto tirada no departamento de engenharia química da EEL/USP). Rotíferos semelhantes (A) *Epiphanes sp*, (B) *Philodinavus sp*, (C) Ciliado livre e (D) Ciliado nadante

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.

Os ciliados identificados foram semelhantes aos gêneros *Opercularia* sp, *Epistylis* sp (C) e também houve presença de *Vorticella* sp (C). 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 (Figura 42C).

A presença de rotíferos (Figura 42A e B), associada ou não a nematóides, é indicadora de eficiência dos sistemas de tratamento. Os rotíferos identificados foram pertencentes aos gêneros (A) *Epiphanes* sp e (B) *Philodinavus* 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 Foto-Fenton.

5.8.2 Tratamento biológico do efluente lácteo *in natura*

Previamente ao início dos testes do planejamento de experimentos para a degradação biológica do efluente tratado por reação fotoquímica, realizou-se um tratamento com o efluente lácteo *in natura*, tendo com objetivo verificar a importância do processo oxidativo avançado como pré-tratamento. Os fatores de diluição (f), aplicados para os cálculos dos resultados do percentual de redução de COT, foram empregados em decorrência das diferentes concentrações de lodo (3 e 5 g L⁻¹). Os cálculos explicativos para a obtenção de tais fatores encontram-se no item 5.5.3 abaixo. A Tabela 50 apresenta os resultados de DQO e COT obtidos após o tratamento biológico.

Tabela 50 – Resultados de percentual de redução de COT e DQO do efluente lácteo *in natura*, após tratamento biológico

Concentração de Lodo (g L ⁻¹)	% de Redução de COT	% de Redução de DQO
3	25	40,74
5	21,18	40,65

Pode-se observar que a degradação biológica do efluente lácteo *in natura* apresentou uma redução de 25 % quando utilizou o lodo com concentração de 3 g L⁻¹, e de 21,18 % com o lodo com concentração 5 g L⁻¹, ambos percentuais em função de COT. Já para as análises de DQO estas reduções foram de 40,74 e 40,65 % para as concentrações de lodo de 3 e 5 g L⁻¹, respectivamente. Desta forma, somente o tratamento biológico não foi suficiente para a obtenção de rendimentos que atendam à legislação, devendo ao efluente ser tratado previamente físico-químico ou quimicamente.

5.8.3 Planejamento completo 2² para o tratamento híbrido POA-Biológico do efluente lácteo

Os experimentos do planejamento fatorial completo 2² foram realizados tendo como amostras o ensaio 5 em duplicata do tratamento fotoquímico. As análises físico-químicas realizadas, após o tratamento biológico, seguiram os mesmos procedimentos analíticos utilizados para as amostras tratadas por POA. Em decorrência das diferentes concentrações de lodo (3 e 5 g L⁻¹) nos experimentos, segundo o planejamento biológico proposto, foi necessária utilização de fatores de diluições para a obtenção do resultado das análises, em consequência da variação de volume efluente/lodo nos ensaios, sendo, considerado nos cálculos finais. A partir da análise de sólidos totais no lodo condicionado (9,83 g L⁻¹) foi possível calcular o volume de lodo e efluente pré-tratado por POA utilizado em cada experimento, conforme os valores apresentados na Tabela 51. Conforme descrito na metodologia (no item 4.2.2.2), em função de possíveis alterações nas variáveis de controle, todos os experimentos da planilha foram realizados simultaneamente.

Tabela 51 – Volume de efluente e lodo (mL) utilizados no tratamento biológico, conforme a concentração de lodo nos experimentos do planejamento

Concentração do lodo (g L ⁻¹)	Volume de efluente (mL) adicionado ao ensaio)	Volume de lodo (mL) adicionado ao ensaio)	Volume total (Efluente + lodo) (mL)	Fator de diluição (f)
3	486	214	700	1,30571
5	350	350	700	1,50885

Após o tratamento biológico segundo o planejamento efetivado, as amostras foram deixadas em repouso para sedimentação do lodo (aproximadamente, 60 min), e a partir do

sobrenadante (efluente lácteo tratado), foram realizadas as análises de COT e DQO. Os resultados estão dispostos na Tabela 52.

Tabela 52 – Resultados do percentual de redução do COT e DQO do efluente lácteo pré-tratado com POA, após o tratamento biológico

Exp. Fotoquímico	Exp. do Planejamento Biológico	% Redução de COT	% Redução de DQO
	1	26,75	35,81
Exp 5	2	60,6	51,91
	3	29,08	31,71
	4	14,96	42,65

Os resultados dos experimentos do planejamento revelaram que o tratamento biológico foi eficiente em decorrência da redução de matéria orgânica do efluente tratado por POA. O experimento 2 (5) obteve o melhor desempenho com 60,60 % de redução, tendo sido utilizado o valor de pH em 8 e a concentração do lodo de 3 g L⁻¹.

A partir dos valores experimentais obtidos para cada ensaio foram feitas análises estatísticas. Na Figura 43 observa-se o gráfico de Pareto.

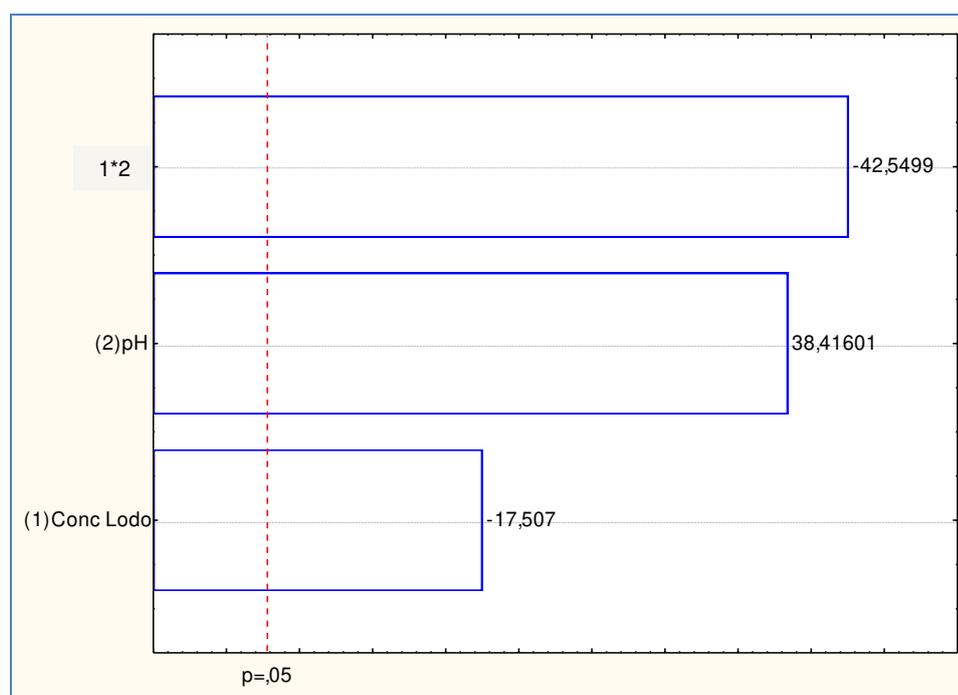


Figura 43 – Análise de pareto para os efeitos das variáveis no tratamento biológico do efluente lácteo pré-tratado com Foto-Fenton em relação ao percentual de redução do COT

É possível observar na Figura 43 que os valores de pH e concentração de lodo utilizados, com 95 % de confiança, mostraram-se significativos, em relação às respostas de percentual de redução de COT.

A Tabela 53 mostra a análise de variância dos fatores envolvidos no tratamento híbrido (POA + Biológico) do efluente lácteo (Fatorial completo 2²), em relação à variável resposta percentual de redução de COT (ver Tabela 51).

Conforme dados gerados pela Anova mostrados na Tabela 53, verifica-se que todos os fatores são estatisticamente significativos, com grau de confiança de 99,99 %.

Tabela 53 – Análise de Variância (ANOVA) referente ao percentual de redução do COT no processo híbrido (POA + Biológico) para o tratamento do efluente de laticínio

Fatores	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Soma da Média dos Quadrados	F	p
1 – Conc. Lodo	194,735	1	194,735	306,495	0,000063
2 - pH	937,662	1	937,662	1475,790	0,000003
1 * 2	1150,321	1	1150,321	1810,495	0,000002
Erro	2,541	4	0,635		
Total SS	2285,259	7			

No aspecto geral, o processo biológico foi eficiente, tendo sido obtida uma redução de 60,60 % para COT no experimento 2 (5). A partir da análise da Figura 48 pode-se verificar que tanto a concentração de lodo (A) como o pH (B) foram bastante significativos, sendo que a interação AB foi o que mais influenciou na eficiência do percentual de redução do COT. Conforme pode ser visto na análise dos efeitos principais para a redução do COT apresentado na Figura 44, a concentração de lodo (A) no nível baixo (3 g L⁻¹) e o pH (B) no nível alto (8) mostraram-se muito significativos estatisticamente, no percentual de redução de COT.

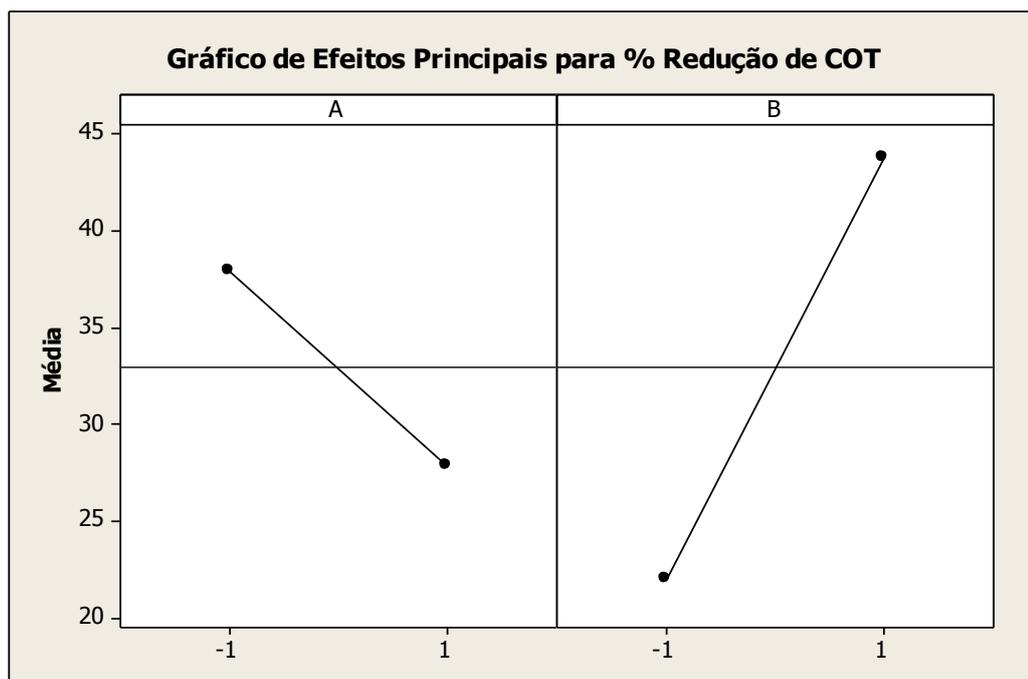


Figura 44 – Efeitos de 1ª ordem sobre o percentual de redução do COT, obtidos do planejamento fatorial completo 2² do tratamento biológico do efluente lácteo

De acordo com os dados da Tabela 54, ajustou-se um modelo linear de primeira ordem com interação (codificado), dado pela Equação 47, em função do percentual de redução de COT.

Tabela 54 – Análise de variância dos coeficientes no modelo linear de primeira ordem com interação para o planejamento fatorial completo 2² no tratamento híbrido (POA + Biológico) do efluente lácteo

Termo	Efeito	Coeficiente	SE	T	P
			Coeficiente		
Constante		32,92	0,8204	40,12	0,000
A (Conc. de Lodo)	-10,00	-5,00	0,8204	-6,10	0,004
B (pH)	21,79	10,90	0,8204	13,28	0,000
A*B	-24,11	-12,05	0,8204	-14,69	0,000

S = 2,32052 R-Sq = 99,08% R-Sq(adj) = 98,39%

$$\% \text{ Redução COT} = 32,92 - 5,00 * A + 10,90 * B - 12,05 * A * B \quad (47)$$

Observa-se que o modelo proposto para o tratamento biológico explica 99 % do percentual de redução do COT.

A Figura 45 apresenta a análise residual dos valores obtidos do planejamento fatorial completo 2^2 do tratamento biológico.

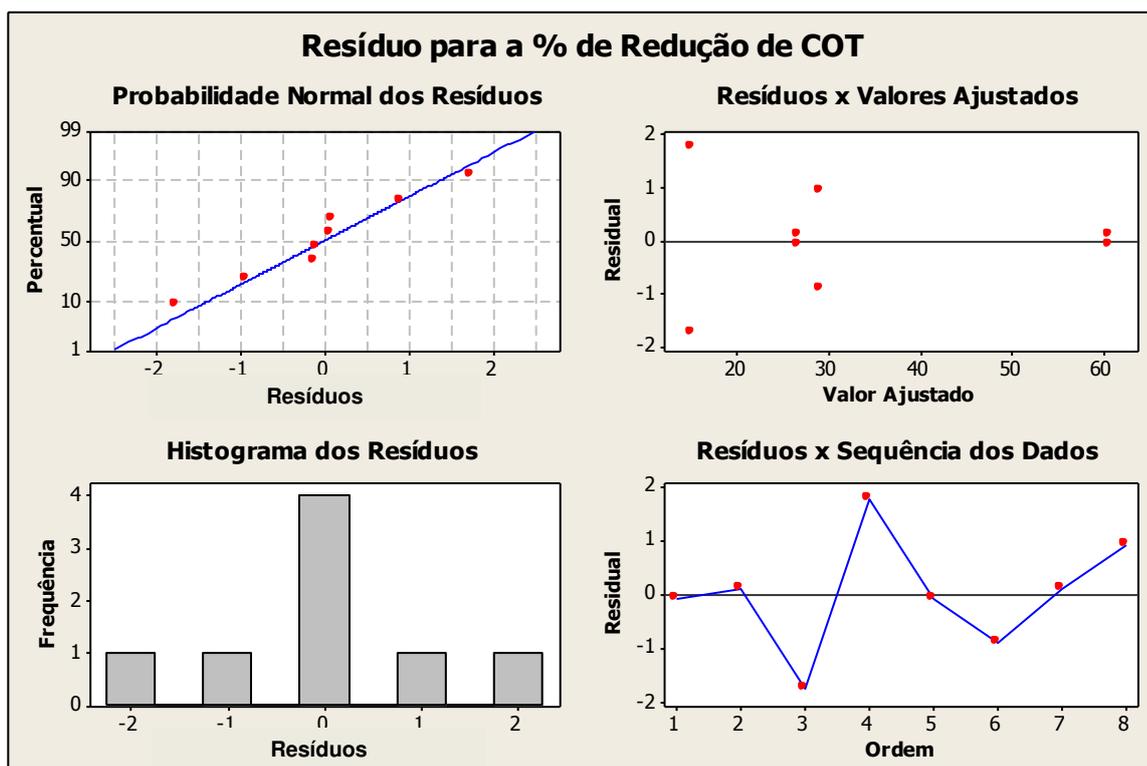


Figura 45 – Análise residual dos valores obtido no planejamento fatorial completo 2^2 para a avaliação dos fatores no tratamento híbrido (POA + Biológico) do efluente de laticínio

Analisando-se a probabilidade normal percentual pode-se verificar os valores de resíduos estão distribuídos simetricamente, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais gerados.

5.8.4 Avaliação dos parâmetros após o tratamento biológico do efluente de laticínio

Para as caracterizações analíticas após o tratamento biológico, segundo o planejamento de experimento fatorial completo 2^2 , todos os experimentos foram avaliados em função do COT, e para o experimento de melhor percentual de redução também foram

determinados outros parâmetros analíticos, tais como DQO e DBO₅. Para os demais parâmetros analíticos expressos nas metodologias, somente o experimento 2 (5) foi analisado.

A Tabela 55 apresenta os resultados do percentual de redução obtidos para o COT, DQO e DBO₅, respectivamente para o melhor experimento, após o tratamento híbrido e fotoquímico.

Tabela 55 – Resultados de percentual de redução do COT, DQO e DBO₅ para o efluente lácteo tratado com os diferentes processos propostos, bem como as relações DBO₅/DQO e COT/DQO

Efluente lácteo	% de Redução COT	% de Redução DQO	% de Redução DBO ₅	Relação DBO ₅ /DQO	Relação COT/DQO
<i>in natura</i>	-	-	-	0,25	0,17
<i>in natura</i> → Biológico	25,0	40,74	30,80	0,31	0,20
<i>in natura</i> → POA	81,0	93,89	78,35	0,65	0,38
<i>in natura</i> →POA→Biológico	94,24	97,74	83,00	1,15	0,64

Foi possível verificar reduções (%) significativas de COT, DQO e DBO₅ após o tratamento biológico com o efluente pré-tratado com POA, variando de 94,24; 97,74 e 83,00 %, respectivamente. Ainda em relação aos valores da Tabela 55, é possível observar que o tratamento biológico foi capaz de reduzir em 83,00 % o valor de DBO₅, após tratamento com POA. Isto demonstra que grande parte da carga orgânica ainda presente no efluente lácteo, após o tratamento fotoquímico, foi degradada pelos microrganismos presentes no lodo ativado, o que configura a importante contribuição do POA (processo químico) na degradação do efluente lácteo.

Após o tratamento híbrido (POA + biológico) houve um aumento na relação DBO₅/DQO do efluente em torno de 1,15 e da relação COT/DQO de 0,64, quando comparado ao tratamento do efluente *in natura* somente com o processo biológico, no qual a relação DBO₅/DQO foi de 0,31 e a relação de COT/DQO de 0,20.

Analisando de uma forma geral os valores da Tabela 55, observa-se uma maior influência do pré-tratamento fotoquímico no percentual de redução tanto na concentração de COT, como nas de DQO e DBO₅. Comparando-se os tipos de tratamento no efluente lácteo empregados, observa-se que a contribuição do processo Foto-Fenton foi muito maior quando comparado ao processo convencional (*in natura* + biológico), mostrando a eficiência do POA proposto nesse trabalho.

A Tabela 56 mostra os resultados analíticos de parâmetros orgânicos e inorgânicos diversos, utilizados na caracterização do efluente de laticínio após submetido aos diferentes tratamentos propostos (POA e Biológico).

Tabela 56 – Resultados das análises físico-químicas no efluente lácteo após todos os tratamentos empregados

Parâmetros	Resultados			Valores da literatura	Referências	Padrões de Lançamento* (mg L ⁻¹)
	<i>in natura</i>	Pós POAs	Pós Biológico com POA			
Aspecto	turvo	límpido	límpido	-	-	-
Cor verdadeira (Pt Co)	431,9	27,86	19,21	-	-	ausência
Turbidez (NTU)	1033	12,00	11,80	-	-	ausência
pH	6,0-6,4	8,0-8,50	8,35	5,25-8,0	1,2,3,4,5	5 – 9
Odor	irritante	ausência	ausência	-	-	-
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	9000 -10000	929,03	343,63	797-8000	1,2,4,5,6	-
DBO (mg L ⁻¹ O ₂)	2300-2500	508,46	409,15	1292-60000	2, 6	60
DBO/DQO	0,25	0,65	1,15	-	-	-
COT (mg L ⁻¹)	1513	356,14	106,70	2500-5000	2,7	-
Fósforo (mg L ⁻¹)	108,7	3,0	0,034	38,6-227,1	2, 3	-
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	158,0	0,0027	ausência	0,25-657	1	20
N-Orgânico (mg L ⁻¹)	179,9	0,0047	ausência	16,5-1048	1, 2	-
ST (mg L ⁻¹)	5680	2830,60	2783,20	545-15720	-	-
STF (mg L ⁻¹)	986	880	932	119	4	-
STV (mg L ⁻¹)	4800	1746,0	648,0	426-10900	1, 4	-
Fenol (mg L ⁻¹)	> 0,005	> 0,005	> 0,005	-	-	0,5
Óleos e graxas(mg L ⁻¹)	2002,5	0,000	0,000	4680	5	50
Cloreto (mg L ⁻¹)	1301,75	27,0	20,38	-	-	-
Cianeto (mg L ⁻¹)	ausência	ausência	ausência	-	-	0,2
Cobre (mg L ⁻¹)	1,39	7,8	4,60	-	-	1,0
Cromo (mg L ⁻¹)	ausência	ausência	ausência	-	-	0,1
Cádmio (mg L ⁻¹)	0,246	0,254	0,158	-	-	0,2
Ferro (mg L ⁻¹)	48,48	0,013	0,008	-	-	15,0
Chumbo (mg L ⁻¹)	0,031	0,028	0,000	-	-	0,5
Zinco (mg L ⁻¹)	0,000	0,000	0,000	-	-	5,0
Manganês (mg L ⁻¹)	3,120	2,940	0,73	-	-	1,0
Níquel (mg L ⁻¹)	0,39	0,32	0,254	-	-	2,0

¹NDEGWA et al, 2007; ²BANU et al, 2008; ³PAN et al, 2006; ⁴CAMPOS et al, 2004; ⁵MENDES et al, 2006;

⁶ALMEIDA et al, 2004 ; ⁷VILLA et al, 2007

É possível verificar o efetivo processo de degradação ocorrido tanto nas análises de COT (94,24 %), quanto de DQO (97,74 %), uma vez que houve redução acentuada dos mesmos após o tratamento híbrido (POA + Biológico).

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 $DBO < 60 \text{ mg L}^{-1}$ 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 fotocatalise homogênea foi efetivo. Em relação a DBO_5 , observa-se que o rendimento do tratamento híbrido POA-Biológico atingiu o limite de descarte, ou seja, foi maior do que 80 %, sendo este valor de 83 %.

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 55 que o resultado alcançado somente por POA (Foto-Fenton) atingiu a relação de 0,65, o que pode afirmar que somente este tratamento aumentou a biodegradabilidade do efluente lácteo. Após o tratamento híbrido (POA + Biológico) esta relação foi para 1,15, o que deixa claro a importância do processo Foto-Fenton 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 95,55 % de remoção da cor e 98,86 % para turbidez para o processo híbrido.

Por meio da Tabela 56, verifica-se que o elemento cobre teve concentração 4 vezes superior ao permitido ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), bem como a sua concentração aumentada após o tratamento com POA. Este aumento deve-se, possivelmente, ao uso do sistema de resfriamento cuja a serpentina é constituída de cobre. Sabe-se que ocorre a lixiviação desse metal em sistemas com pH ácido, como o usado no processo fotoquímico, ocorrendo o aumento da concentração desse íon em questão. Pode-se observar ainda que houve redução de 41 % desse elemento do tratamento com POA para o biológico, em função da absorção pelos microrganismos, durante o processo de degradação aeróbia, por ser um nutriente metabólico (CETESB, 2010). O mesmo correu com o fósforo, nitrogênio e ferro.

Observa-se que o fósforo apresentou um percentual de redução elevado após o tratamento com POA. Ao analisar o precipitado, após a alcalinização do efluente tratado, foram encontrados $98,11 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo, e que, possivelmente, deve ter ocorrido a formação de compostos fosfatados pouco solúveis após o processo de oxidação, e que, em meio alcalino, sua constante de solubilização é bem menor.

Os cloretos apresentaram um percentual de redução de 98 % após os POA.

Também, ao analisar o precipitado foi encontrado 967,80 mg L⁻¹ de cloretos, o que possivelmente pode ter formado cloretos insolúveis em meio alcalino, na presença de cátions presentes no efluente como Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺.

O nitrogênio amoniacal e orgânico tiveram um percentual de redução após os POA com valores similares de 99 %. Pode-se dizer que houve a oxidação na forma gasosa, podendo ser amoniacal que é a forma mais estável.

Os resultados de sólidos totais e voláteis apresentaram % de redução da ordem de 51 % e 86,5 % respectivamente para o sistema híbrido.

O resultado mostrou que ocorreu um aumento na concentração de sólidos totais fixos para o experimento 2 (5). Possivelmente, este aumento foi causado pela transferência de massa do lodo para a realização desta análise, ou o processo de sedimentação não se mostrou eficiente.

Cádmio e Manganês apresentaram valores próximos aos permitidos (2,0 e 0,2 respectivamente). Os íons carbonatos e bicarbonatos não foram analisados devido a sua particularidade de se converterem a CO₂ e H₂O em pH ácido, sendo que o processo Foto-Fenton foi empregado em meio ácido, assim não se viu a necessidade de analisar essas duas espécies em todos os processos empregados.

6 CONCLUSÕES

Em relação à caracterização físico-química do efluente lácteo *in natura*, os parâmetros nitrogênio (158 mg L^{-1}), fósforo ($108,7 \text{ mg L}^{-1}$), DBO_5 ($2300 - 2500 \text{ mg L}^{-1}$), DQO ($9000 - 10000 \text{ mg L}^{-1}$) e o COT (1513 mg L^{-1}) apresentaram-se com concentrações superiores aos da legislação, demonstrando que o efluente lácteo deve ser tratado e adequado para o descarte.

Verificou-se que o grau de recalcitrância da matéria orgânica presente no efluente lácteo, com razão $\text{DBO}_5/\text{DQO} < 0,25$, dificulta o tratamento biológico convencional, o que pode justificar o emprego de POAs como um pré- tratamento.

Com a utilização da matriz experimental de Taguchi L_9 (ferramenta da qualidade) foi possível identificar os fatores mais significativos no percentual de redução do COT. Neste caso, todos os fatores foram significativos com F igual a 79,82 para pH, 13,91 para reagente Fenton, 7,15 para UV e 4,50 para a temperatura. Com esta matriz experimental, os resultados obtidos mostraram que o POA Foto-Fenton foi um método eficiente no tratamento do efluente de laticínios, apresentando percentuais significativos de redução do COT da ordem de 91 % e DQO da ordem de 90 %, após o respectivo tratamento.

O planejamento experimental de superfície resposta de Box-Behnken demonstrou-se como etapa principal do tratamento do efluente lácteo de Guaratinguetá/SP. Com índice de percentual de redução de COT da ordem de 81 % e DQO da ordem de 94 %, após o tratamento com os POA. Neste planejamento, os fatores apresentaram efeitos significativos na redução de COT, sendo que os termos quadráticos do modelo matemático apresentaram maior significância na matriz de Box-Behnken.

Pode-se observar que, tanto para matriz Taguchi (exploratória) quanto para a matriz de Box-Behnken, o maior percentual de redução do COT foi quando utilizaram-se os parâmetros reagente Fenton e UV no nível alto.

Verificou-se que as melhores condições analíticas do sistema biológico para o tratamento do efluente pré-tratado com POA foram: concentração de lodo igual a $3,0 \text{ g L}^{-1}$

e pH 8, para 8 horas de reação, tempo hidráulico similar comparado a uma ETE por lodo ativado convencional.

A eficiência do sistema híbrido (POA-SLA) foi avaliada quanto a redução da matéria-orgânica dada em termo de percentual de redução de COT (94,24 %), DQO (97,74 %) e DBO₅ (83,00 %), além de reduções nas concentrações de elementos e íons que atendam os valores permitidos, conforme legislação ambiental.

Pode-se observar que houve um aumento na relação DBO₅/DQO após o sistema híbrido (POA + Biológico) da ordem de 1,15 e para a relação COT/DQO da ordem de 0,64, confirmando a biodegradabilidade do efluente após os tratamentos.

Em função dos significativos resultados obtidos, aliando-se o tratamento por POA, baseado na fotocatalise homogênea (Foto-Fenton), com o sistema biológico (SLA), pode-se dizer que este sistema híbrido apresentou expressivo potencial de aplicação para o tratamento do efluente lácteo, que aliado ao processo biológico com lodo ativado, pode degradar a sua carga orgânica dentro dos valores de eficiência de processo estabelecido pelo artigo 18 (CETESB), viabilizando seu descarte.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, D.T.; GIUDICI, R.; WILL, I.B.S. Sistema de degradação de efluentes industriais contendo polímeros utilizando o processo UV/H₂O₂. **PIC-EPUSP**, n. 3, 2006.
- AITKEN, M. D.; MASSEY, I. J.; CHEN, T.; HECK, P. E. **Water Research**. v. 28, p. 1879, 1994.
- AKOUM, O.; JAFFRIN, M. Y.; DING, L. H.; FRAPPART, M. Treatment of dairy process waters using a vibration filtration system and NF an RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 235, p. 111 – 122, 2004.
- ALEBOYEH, A.; KASIRI, M.B.; OLYA, M.E.; ALEBOYEH, H. Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 288–294, 2008.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 8, p. 818-824, 2004.
- AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGORCE-DUMAS, J.R.; ROUSSY, J.; THOMAS, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 153, p. 191– 197, 2007.
- ALTURKMANI, A. Anaerobic Treatment of Whey in Stirred Batch Reactor In: Dairy Industry Effluents Treatment, 2006. p. 1 – 8. Homs Dairy Company Publication. Disponível em: <http://www.homs-dairy.com> Acesso em: 11 jan. 2010.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Catal. Today**, v. 53, p. 145, 1999.
- APHA-AWWA. **Standart methods for examination of water and wastewater**. 20th. ed. Washington DC: American Public Health Association – American Water works association, 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 técnica). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 295 – 304, 2006.

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

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

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

BALANNEC, B.; GUIZIOU, G. G.; CHAUFER, B.; BAUDRY, M. R.; DAUFIN, G. Treatment of dairy process water by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration. **Desalination**, v. 147, p. 89 – 94, 2002.

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

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

BARROS, R. P; VIÉGAS, P. R.A.; HOLANDA, F. S. R. **Estudo dos Efeitos da Aplicação da Vinhaça na Qualidade de Solos em Cultivo de Cana-de-Açúcar (Saccharum officinarum L.), e o Uso de Indicadores no Sistema de Produção.** 2008. Disponível em: <http://hdl.handle.net/2315/139>. Acesso em 24/out/2010.

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

BOX, G.E.P., BEHNKEN, D.W. **Technometrics.** v. 2, p. 195, 1960.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters.** New York: John Wiley & Sons, 1978.

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

BRANDÃO, S.C.C. Tecnologia da produção industrial de iogurte. **Leite e Derivados**, v.5, n.25, p.24-38, 1995.

BRANDÃO, S.C.C. Tecnologia de fabricação de iogurte. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**. v. 42, n. 250, p. 3-8, 1987.

BRIÃO, Vandrê Barbosa. **Processos de separação por membranas para reuso de efluentes de laticínios**. Maringá, 2007. 94 p. (Tese de Doutorado) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. 2007.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Effluent generation by the dairy industry: preventive attitudes and opportunities. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 487-497, 2007.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B. **Como Fazer Experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 401p.

BURBANO, A. A., DIONYSION, D. D., SUIDAN, M. T., RICHARDSON, T. L. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. **Water Research**, v.39, p.107-118, 2005.

BUTTON, S.T. **Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados**. Campinas: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Agosto/2005. Disponível em: <http://pessoal.utfpr.edu.br/lincolnusmao>. Acesso em: 12/out/09.

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

CARDEÑA, U. M. J. **Tratamento de Efluentes Aquosos Contendo Clorofenóis por meio de Processo Oxidativo Avançado Foto-Fenton**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2009.

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

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

CARROCCI, J. S. **Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO₂ Fotoirradiada por Luz**

Solar como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena, 2009.

CARVALHO, G.; VIEIRA, S. K. Desempenho estadual das exportações brasileiras de lácteos: 2000 e 2007. **Panorama do Leite**, ano 2, Nº 16, 2008. (on line). Disponível em: <http://www.cileite.com.br/panorama/produtos16.html> Acesso em: 15 jan. 2010.

CASERO, I., SICILIA, D., RUBIO, S., PÉREZ-BENDITO, D. Chemical Degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 31, n. 8, p. 1985-1995, 1997.

CASTILHO JUNIOR, A. B. **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água; prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários.** Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 2006.

CASTRO, A. V. S., 2004, **Processos Oxidativos Avançados para Tratamento de Águas Ácidas de Refinaria de Petróleo**, Dissertação (Mestrado) - PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical . Biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1047, 2001.

CHU, W., KWAN, C. Y., CHAN, K. H., CHONG, C. An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemosphere**, v. 57, p. 1165-1171, 2004.

Centro de Inteligência do Leite, 2006. Disponível em: <http://www.cileite.com.br/?q=node/28> Acesso em: 12 jan. 2010.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Variáveis de Qualidade das Águas.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#dbo>, Acesso em: 09 fev. 2010.

COOKSON, Jr, J. T. **Biodegradation Engineering – Design and Application.** New York. McGraw- Hill. 1995. 134p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **CONAMA Nº 357:** disposição sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama >. Acesso em: julho de 2009.

CORDI, S., ASSALIN, M.R., DIEZ, M.C. E DURAN, N. Montagem, partida e operação de um sistema de lodos ativados para o tratamento de efluentes: parâmetros físico-químicos e biológicos. **Engenharia Ambiental**. Espírito Santo do Pinhal, v.5, n.1, p. 97-115, jan/abr 2008.

DALLA VILLA, R., SILVA, M. R. A., Raquel F. PUPO NOGUEIRA, R. F. Potencial de Aplicação do Processo Foto-Fenton/Solar como Pré-Tratamento de Efluente da Indústria e Laticínios. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799-1803, 2007.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2005.

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

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

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

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

ESTATÍSTICAS Agropecuária. Gado de leite (EMBRAPA). 2008. Disponível em: <http://www.cnpl.embrapa.br>. Acesso em: 27-Ago-2008.

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

ESQUERRE, K.P.O. Application of steady-state and dynamic modeling for the prediction of BOD for an aerated lagoon at a pulp and paper mill. Part I: linear approaches. **Chemical Engineering Journal**, v.105, n. 1-3, p. 61-69, 2004.

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**.

Belo Horizonte: UFMG, 2004. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente)

FERRER, I.; DEZOTTI, M.; DURÁN, N. **Biotechnol. Lett.** v. 13, p. 577, 1992.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada no tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

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.

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

GÖB, S. Optimierung und modellierung der photochemisch beschleunigten Fentonreaktion. Fulda: Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe, 2001. 88 p.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, p. 913-922, 2002.

GOLDBARG, M. **Perfil do consumidor de leite do município de Volta Redonda**. Monografia (Pós-Graduação em Higiene e Inspeção de Produtos de Origem Animal e Vigilância Sanitária em Alimentos) – Universidade Castelo Branco, Rio de Janeiro, 2006.

GONZÁLES, F. H. D.; CAMPOS, R. Indicadores metabólicos Nutricionais do leite. In: SIMPÓSIO DE PATOLOGIA CLÍNICA VETERINÁRIA DA REGIÃO SUL DO BRASIL. 2003. Porto Alegre. **ANAIS**. Faculdade Veterinária, U. F. R. S, 2003. p 31-47.

GUEDES, A. M. F. M., MADEIRA, L. M. P., BOAVENTURA, R. A. R., COSTA, C. A. V. Fenton oxidation of cork cooking wastewater – overall kinetic analysis. **Water Research**, v. 37, p. 3061-3069, 2003.

GUEDES, A. M. F. M. **Oxidação química com reagente de Fenton: aplicações às águas de cozimento da cortiça**. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2000.

GUERRA FILHO, D. **Estudos do Tratamento de Efluentes de Laticínios utilizando Processos Oxidativos Avançados Integrados a Sistemas Biológicos (Lodos Ativados)**. Lorena, 2007. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

GUIMARÃES, O. L. C.; AQUINO, H. O. Q; OLIVEIRA, I. S.; SILVA, M. B.; IZÁRIO FILHO, H. J.; SIQUEIRA, A. F. Prediction via Neural Networks of the Residual Hydrogen Peroxide used in Pho-Fenton Processes for Effluent Treatment. **Chemical Engineering Technology**, v. 30, n. 8, p. 1134–1139, 2007.

HARRIS, W. G.; WILKIE, A. C.; CAO, X.; SIRENGO, R. Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater. **Bioresource Technology**, p. 3036 – 3043, 2007.

HARVEY, D. **Chemistry analítico moderno**. McGraw-Monte, 2000.

HIDAKA, H.; YAMADA, S.; SUENAGA, S.; KUBOTA, H.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E.; GRATZEL, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 47, p. 103-112, 1989.

HUANG, Y.; SU, H.; LIN, L. Removal of citrate and hypophosphite binary components using Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 35-40, 2010.

HU, Z.; GRASSO, D. Water Analysis: **Chemical Oxygen Demand**. In: P. WORSFOLD & C. POOLE (eds). *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ed. Elsevier Academic Press, 2005. p. 325 – 330.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da Pecuária Nacional**. 2006. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/ppm/2006/default.shtm>>. Acesso em: jan. 2008.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA (IEA). Os números da crise dos alimentos. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, v. 3, n. 7, 2008. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br> Acesso em: 13 jan, 2010.

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

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

JENNESS, J. Composition and characteristics of goat milk: Review 1968-1979. **Journal of Dairy Science**. v. 63, n. 10, p. 1605-1630, 1980.

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

KAVITHA, V., PALANIVELU, K., 2004. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235-1243.

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

KONG, S., WATTS, R. J., CHOI, J., 1998. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1473-1482.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P. de MORAES, S. G., DURAN, N., Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis, **Química Nova**. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n1/10428.pdf> Acesso em: 04/março/2009.

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

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

KWON, B. G., LEE, D. S., KANG, N., YOON, J. Characteristics of pchlorophenoloxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2118- 2118, 1999.

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

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

LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio para teores $\leq 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$. **Revista Analítica**. v. 25, p. 52-57, 2006.

LIN, S. H., LIN, C. M., LEU, H. G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. **Water Research**, v. 33 n. 7, p. 1735-1741, 1999.

LIN S. H., LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research**, v. 31, n. 8, p. 2050-2056, 1997.

LIU, M. J., LU, M. C., CHEN, J. N. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton process. **Water Research**, v. 37, p.3172-3179, 2003.

LIPCZYNSKA-KOCHANY, E., SPRAH, G., HARMS, S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. **Chemosphere**, v. 30, n. 1, p. 9-20, 1995.

LOBATO, V. Tecnologia de fabricação de derivados do leite na propriedade rural. **Boletim Extensão**. v. 33, 1997. Disponível em: http://www.editora.ufla.br/BolExtensao/pdfBE/bol_49.pdf Acesso em: 23 jan. 2010.

LU, M. C., CHEN, J. N., CHANG, C. P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticider with Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 35, n. 10, p. 2285-2293, 1997.

LUNAR, L., SICILIA, D., RUBIO, S., PÉREZ-BENDITO, D. Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1791-1802, 2000.

MACHADO, M. G, FREIRE, V. H., SILDA, P. C. Alternativas tecnológicas para o controle ambiental em pequenas e médias indústrias de laticínios. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 3 a 8 de dezembro de 2001. Porto Alegre. **Anais ...** CD-ROM (VI-025).

MACHADO, R.M.G., SILVA, P. C., CASSEB, M. M. S., PRINCE, A.A., FREIRE, V.H. Sistemas de Tratamento utilizados para efluentes líquidos de laticínios. In: XX

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20, 10-14 maio 1999. Rio de Janeiro. **Anais ...** CD-ROM (1011/A81).

MACHULEK, J. A. Estudos mecanísticos da origem da inibição da reação fotofenton por íons cloreto. São Paulo, 2007. Tese (Doutorado) 105p., Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

MACIEL, R., SANT'ANNA JR., G. L., DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 57, p. 711-719, 2004.

MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere**, p. 160, 2002a.

MALIK, P. K., SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 241-250, 2003.

MANENTI D. R.; BORBA F. B.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; CRESTANI, K. S.; SCHMIDT JÚNIOR, P. R.; NASCIMENTO, R. Optimization of Photo-Fenton Process with UV Irradiation in the Treatment of Effluents from the Processing Industry by-Products of Food. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 11, n. 1, Jan/Jun 2009.

MARTÍN, M.M.B.; PÉREZ, J. A. S.; LÓPEZ, J. L. C.; OLLER, I.; RODRÍGUEZ, S. M. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. **Water Research**, v. 43, p. 653-660, 2009.

MARTINS, P. R.G.; DA SILVA, C. A.; FISCHER, V.; RIBEIRO, M. E. R; STUMPF, W.; ZANELA, M. B. Produção e qualidade do leite na bacia leiteira de Pelotas-RS em diferentes meses do ano. **Ciência Rural**, v. 36, n. 1, p 209-214, 2006.

MENDES, A. A. **Avaliação da biodegradabilidade de efluentes com alto teor de lipídios previamente tratados com enzimas hidrolíticas**. 2004. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

MENDES, A. A.; PEREIRA, E. B.; CASTRO, H. F. Biodegradação de Águas Residuárias do Laticínios Provenientemente Tratadas por Lipases. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 2, p. 143-149, 2006.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 3rd ed. Nova York, 2003.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrado com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORGAN, J.; MARTIN, J. F. Performance of an ecological treatment system at threestrengths of dairy wastewater loading. **Ecological Engineering**, v. 33, n. 3 – 4, p. 195 – 209, 2008.

MULBRY, W.; KONDRAD, S.; PIZARRO, C.; KEBEDE-WESTHEAD, E. Treatment of dairy manure effluent using freshwater algae: Algal productivity and recovery of manure nutrients using pilot-scale algal turf scrubbers. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8137 – 8142, 2008.

NAVARRO, R.R.; ICHIKAWA, H.; TATSUMI, K. Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. **Chemosphere**, v. 80, p. 404–409, 2010.

NDEGWA, P. M.; WANG, L.; VADDELLA, V. K. Potential strategies for process control and monitoring of stabilization of dairy wastewaters in batch aerobic treatment systems. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 9, p. 1272 – 1278, 2007.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. J. **Photochem. Photobiol.** v. 87, p. 161, 2003.

NETTO, C. G. Subproduto lácteo vira ingrediente rico em nutrientes. **Jornal da Unicamp**, 2009.

NEYENS, E., BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidations as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33-50, 2003.

OELLER, H.J.; DEMEL, I; WEINBERGER, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluent by means of combined ozone and ozone/ UV reactor stages. **Water Science Technology**, v. 35, n. 2-3, p. 260-276, 1997.

OLIVEIRA, A. N. **Características de Composição do Leite e Métodos de Análise**. Local: Escola de Veterinária da Universidade Federal de Goiás, 2004.

OLIVEIRA, D. S.; TIMM; C.D. Composição do leite com Instabilidade da caseína.

Ciências Tecnologia de Alimentos, v.26, n.2, p 259 -263, 2006.

OLIVEIRA, I. S. **Integração do Tratamento Microbiológico com Células Imobilizadas e Tecnologias Emergentes (Processos Oxidativos Avançados) para o Tratamento de Efluentes Gerados na Indústria Têxtil**. Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT. São Paulo, 2009.

OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.

OPPELT, E.T. Hazardous waste destruction. Thermal techniques will be increasingly used as legal restrictions on land disposal take effect. **Environ. Sci. Technol.**, v. 20, n. 4, p. 312-318, 1986.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, Germany, 2003.

ORTIZ, F. J., SIMPSON, J. R., PIGNATIELLO J. J. J., HEREDIA-LANGNER, A. A. Genetic Algorithm Approach to Multiple-Response Optimization. **Journal of Quality Technology**, v. 36, n. 4, p 432-450, 2004.

OSBORNE, D. M., ARMACOST, R. L., PET-EDWARDS, J. State of the art in multiple response surface methodology. **IEEE Internenional Conference on Computacional Cybernetics and Simulation**, v. 4, p. 3833-3838, 1997.

PAIVA, A. P. **Metodologia de Superfície de Resposta Multivariada – Uma proposta de otimização para processos de manufatura com múltiplas respostas correlacionadas**. 2006. 279f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

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.

PANESAR, P.S.; KENNEDY, J.F.; GANDHI, D.N.; BUNKO, K. Bioutilisation of whey for lactic acid production. **Food Chemistry**, v. 105, n 1, p. 1-14, 2007.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processos for water treatment**. 2nd ed. United Kingdon, 2005.

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.

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Prediction of chemical oxygen demand in mature landfill leachate doped with Fenton's reagent, using empirical mathematical model obtained by full factorial design. **Química Nova**, v. 31, n.7, 2008.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J.; DURÁN, N. **Chemosphere**, v. 38, p. 835, 1998.

PERES, J. A., HEREDIA, J. B., DOMÍNGUEZ, J. R. Integrated Fenton's reagent – coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. B107, p. 115-121, 2004.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p. 2703-2710, 2002.

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. Caracterização de Águas Residuárias/Medidas de Nitrogênio e Fósforo. 1996, 29p. (apostila). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. **Caracterização de águas Residuárias / Sólidos**. 1998, 11p. (apostila). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

PHADKE, M. S. **Quality engineering using robust design**. 2nd ed. New York: Editora Prentice Hal, 1989.

PONCHIO, L. A.; GOMES, A. L. **Perspectivas de consumo de leite no Brasil**. n.130, 8p, 2005. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br>. Acesso em 15 nov, 2008.

PONTES, F.J.; FERREIRA, J.R.; PAIVA, A.P.; BALESTRASSI, P.P. **Aplicação de um Arranjo Fatorial Completo ao Projeto dos Parâmetros de uma rede Neural Artificial RBF para Predição da Rugosidade em Processo de Torneamento**. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 27. Outubro 2007, Foz do Iguaçu, Paraná.

POULOPOULOS, S.G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C.J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 64–68, 2006.

PRINCE, A.A., CASSEB, M. M. S., SILVA, P.C., MACHADO, R.M.G., FREIRE, V.H. Controle Ambiental em Pequenos e Médios Laticínios de Minas Gerais – uma pesquisa aplicada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20, 10-14 maio 1999, Rio de Janeiro, **Anais ...**

PUPO NOGUEIRA, R. F., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400 - 408, 2007.

QUICK, L. e MATUSKY, D. Packed tower trickling filtration for whey effluent. In: GILLIES, M. T. **Whey Processing and Utilization** (Economic and Technical Aspects). London: Noyes Data Corporation, 1974. p. 19 – 23.

RAJ, C.B.; QUEN, H.L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 5305 – 5311, 2005.

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.

RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R. K. Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, p. 231, 2003.

REIS, J. S, MIYAGI E. S, CHANDELIER R. A., BERGAMASCO A. F. Fabricação de Derivados do Leite como uma Alternativa de Renda ao Produtor Rural. **Boletim Extensão 49**: Departamento de Ciência dos Alimentos, Editora UFLA, 2000. Disponível em: http://www.editora.ufla.br/BolExtensao/pdfBE/bol_49.pdf Acesso em: 10 jan. 2010.

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.; RODRYGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2008.

RIBEIRO, A. C. P.; CONCEIÇÃO Jr., J. C.; ROSA, D. R.; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M. C. Aplicação de Enzimas Hidrolíticas no Tratamento Aeróbio de Efluentes de Laticínios. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Jul 24 – 27, 2005, Campinas, Brasil. (CD-ROM).

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

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

RIVAS, F. J., BELTRÁN, F. J., FRADES, J., BUXEDA, P. Oxidation of hidroxybenzoic acid by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 387-396, 2001.

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

ROSA, J. L.; ROBIN, A.; SILVA, M. B.; BALDAN, C. A.; PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 1181-1188, 2009.

ROSA, M.A. **Tratamento de Efluente de Indústria Papeleira por Processo Combinado Químico (Ozonização) e Enzimático (Lacase)**. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Química. Universidade de Campinas, Campinas, 2004.

ROSSI, F. Blending Response Surface Methodology and Principal Components Analysis to Match a Target Product. **Food Quality and Preference**, v. 12, p. 457-465, 2001.

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.

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

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.

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

SILVA, D. N.; NETO, A. A. E.; CUNHA, G. M. A.; FILHO, O. C.; NASCIMENTO, C. A. O. Processo Foto-Fenton aplicado ao tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 14, dez 2009.

SILVA NETO, J.T.M.; SIQUEIRA, A. D.; SILVA, M.B. Uso do método de Taguchi no processo de retificação de álcool residual. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 18, 1998, Niterói.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Integrados a Lodos Ativados**. 192 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

SPERLING, M. V. **Lodos Ativados**, 22. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

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

TANG, W., TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1117-1125, 1997.

TAMINE, A Y. e ROBSON, R. K. Yogurte: **Ciência e Tecnologia**. Acibia: Ed. Zaragoza, 1991. 367 p.

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

TEEL, A. L., WARBERG, C. R., ATKINSON, D. A., WATTS, R. J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 977-984, 2001.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Campinas: Instituto de Química (IQ) e Laboratório de Química Ambiental (LQA). Universidade de Campinas. (Caderno Temático, v. 3, 2004).

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

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.

TRUONG G. L., LAAT, J. D., LEGUBE, B. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. **Water Research**, v. 38, p. 2384-2394, 2004.

VAN GYSEGHEM, E., JIMIDAR, M., SNEYERS, R., REDLICH, D., VERHOEVEN, E., MASSART, D.L., VANDER HEIDEN, Y. Selection of reversed-phase liquid chromatographic columns with diverse selectivity towards the potential separation of impurities in drugs. **Journal of Chromatography A**, n. 1042, p. 69-80, 2004.

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.

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

VOGEL, F. The mean oxidation number of carbon (MOC) – usefull concept for describing oxidation processes. **Water Research**, v. 34, p. 2689-2702, 2000.

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.

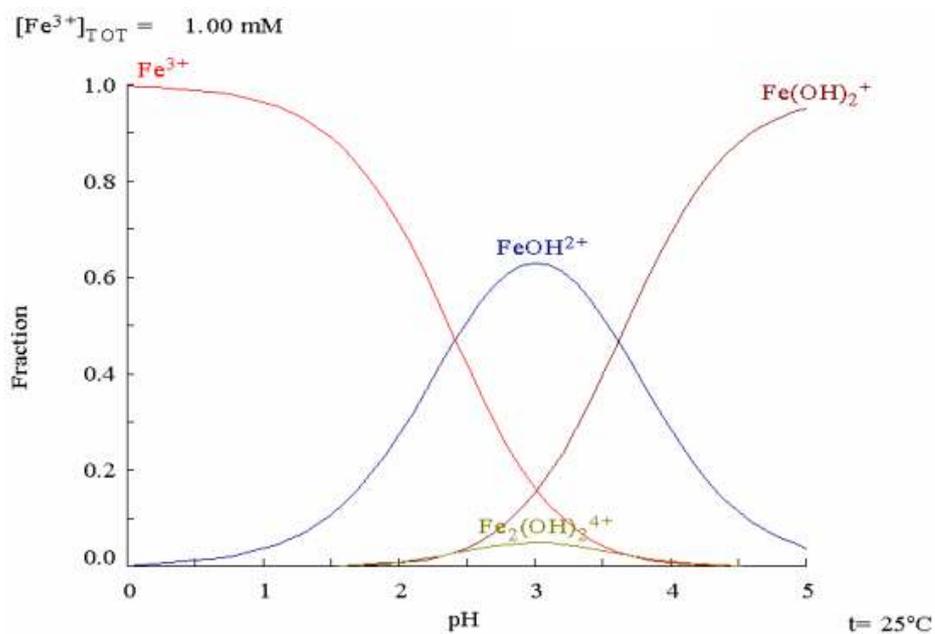
VYMAZAL, J. The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. **Ecological Engineering**, p.136-142, 2008.

WU, F. C. Optimization of Correlated Multiple Quality Characteristic Using Desirability Function. **Quality Engineering**, v. 17, n. 1, p. 119-126, 2005.

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

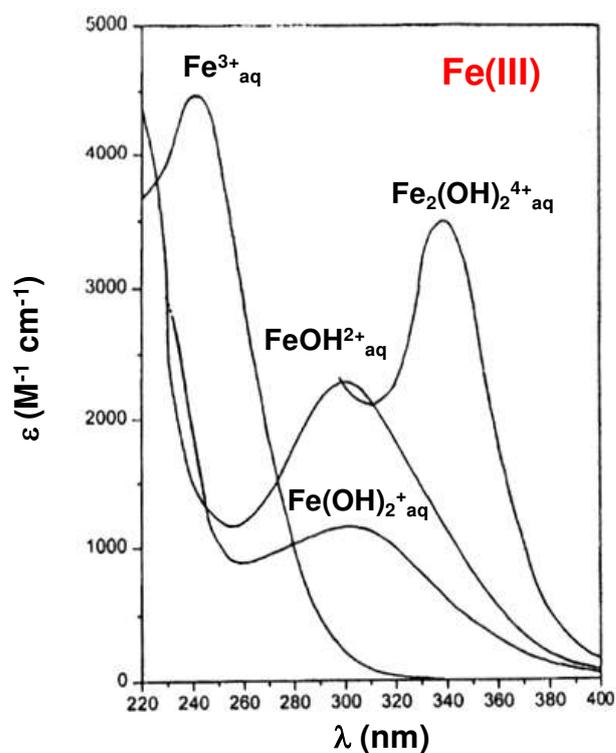
ZHANG, Y.; CHOI, J.; HUANG, C. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materils**, v. B125, p. 16-174, 2005.

ANEXO A
Espécies complexas do ferro (III)



Fonte: GÖB, S.

Figura A – Espécies complexas de Fe (III) em função do pH da solução aquosa ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1\text{mM}$, $T=25^\circ\text{C}$)



Fonte: MACHULEK, J. A.

Figura B - Espectro de absorção das espécies de ferro em solução aquosa

ANEXO B
ARTIGO 18 CETESB

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

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

- I - pH entre 5,0 (cinco inteiros) e 9,0 (nove inteiros);
- II - temperatura inferior a 40°C (quarenta graus Celsius);
- III - materiais sedimentáveis até 1,0 mL L⁻¹ (um mililitro por litro) em teste de uma hora em "cone imhoff";
- IV - substâncias solúveis em hexano até 100 mL L⁻¹ (cem miligramas por litro);
- V - DBO 5 dias, 20°C no máximo de 60 mL L⁻¹ (sessenta miligramas por litro). Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20°C do despejo em no mínimo 80% (oitenta por cento);
- VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:
 - a) Arsênio - 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);
 - b) Bário - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);
 - c) Boro - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);
 - d) Cádmio - 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);
 - e) Chumbo - 0,5 mL L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);
 - f) Cianeto - 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);
 - g) Cobre - 1,0 mL L⁻¹ (um miligrama por litro);
 - h) Cromo hexavalente - 0,1 mL L⁻¹ (um décimo de miligrama por litro);
 - i) Cromo total - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);
 - j) Estanho - 4,0 mL L⁻¹ (quatro miligramas por litro);
 - k) Fenol - 0,5 mL L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);
 - l) Ferro Solúvel (Fe²⁺) - 15,0 mL L⁻¹ (quinze miligramas por litro)
 - m) Fluoretos - 10,0 mL L⁻¹ (dez miligramas por litro)
 - n) Manganês solúvel (Mn²⁺) - 1,0 mL L⁻¹ (um miligrama por litro);
 - o) Mercúrio - 0,01 mL L⁻¹ (um centésimo de miligrama por litro);
 - p) Níquel - 2,0 mL L⁻¹ (dois miligramas por litro);

q) Prata - $0,02 \text{ mL L}^{-1}$ (dois centésimos de miligrama por litro);

r) Selênio - $0,02 \text{ mL L}^{-1}$ (dois centésimos de miligrama por litro);

s) Zinco - $5,0 \text{ mL L}^{-1}$ (cinco miligramas por litro);

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

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

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

§ 2º - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões 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.

ANEXO C**RESOLUÇÃO CONAMA n° 357/05**

Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

§ 3º Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Resolução não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis: até 1 mL L⁻¹ em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg L⁻¹;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L⁻¹; e

VI - ausência de materiais flutuantes.

§ 5º Padrões de lançamento de efluentes, estão apresentados conforme as Tabelas B 1 e B2.

Tabela B 1 – Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Orgânicos

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

Tabela B 2– Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio:Parâmetros Inorgânicos

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

ANEXO D

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

Preparação dos Reagentes (DQO)

- Solução de H_2SO_4/Ag_2SO_4 : este reagente foi preparado com ácido sulfúrico concentrado (0,67 % m/v). Portanto, para cada litro de H_2SO_4 (95 – 97 % m/m) dissolviam-se 6,7 g de Ag_2SO_4 . Após preparo da solução, a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar.

- Soluções padrão de $K_2Cr_2O_7$ a $0,1 \text{ eq L}^{-1}$ e $1,0 \text{ eq L}^{-1}$: primeiramente, secou-se o sal a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e condicionou-o em dessecador. Com base na pureza do sal como sendo 99,9 % m/m, pesaram-se 49,0790 g e 4,9079 g para a preparação das soluções padrão de dicromato de potássio a $1,0 \text{ eq L}^{-1}$ e $0,1 \text{ eq L}^{-1}$, respectivamente. Após a dissolução com água deionizada, cada massa pesada foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o seu volume com água deionizada.

Preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor

A preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor é apresentada na Tabela C 1, e representa o esquema sequencial de adição dos reagentes e as respectivas quantidades.

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

Tabela C 1– Relação e respectivas quantidades de reagentes para o preparo dos frascos para a determinação de DQO

Reagentes	DQO (Alto Teor)
$HgSO_4$	40 mg
H_2SO_4/Ag_2SO_4 (0,67 % m/v)	2,5 mL
$K_2Cr_2O_7$ $1,0 \text{ eq.L}^{-1}$	0,5 mL
H_2O (deionizada)	0,3 mL
Amostra/Padrão	2,0 mL

A concentração de O_2 da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de biftalato de potássio. Foram preparados padrões com valores de DQO de 20 a 1065 $mg L^{-1}$. Em caso de amostras com DQO superior a 1065 $mg L^{-1}$, as amostras foram diluídas com água deionizada.

Para determinar a linearidade da curva analítica, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 $mg L^{-1}$, que deve apresentar uma concentração de DQO de 1065 $mg O_2 L^{-1}$. A sequência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre a concentração de DQO com a de biftalato de potássio.

Para o Padrão Biftalato de Potássio a 850 $mg L^{-1}$ tem a seguinte proporção:

$$\begin{array}{l} 850 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad 1000 \text{ mL} \\ X = 1,70 \text{ mg} \quad \leftarrow \quad 2 \text{ mL (volume correspondente ao adicionado no tubo)} \end{array}$$

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

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol } C_6H_4(COO)_2KH = 8 \text{ mols } CO_2 = 8 \text{ mols } O_2 \\ 204,22 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow \quad \quad \quad 8 \times 32 \text{ g mol}^{-1} \\ 1,70 \text{ mg} \quad \quad \quad \rightarrow \quad \quad \quad 2,1312 \text{ mg} \end{array}$$

Então, a concentração de O_2 expresso em mg/L será:

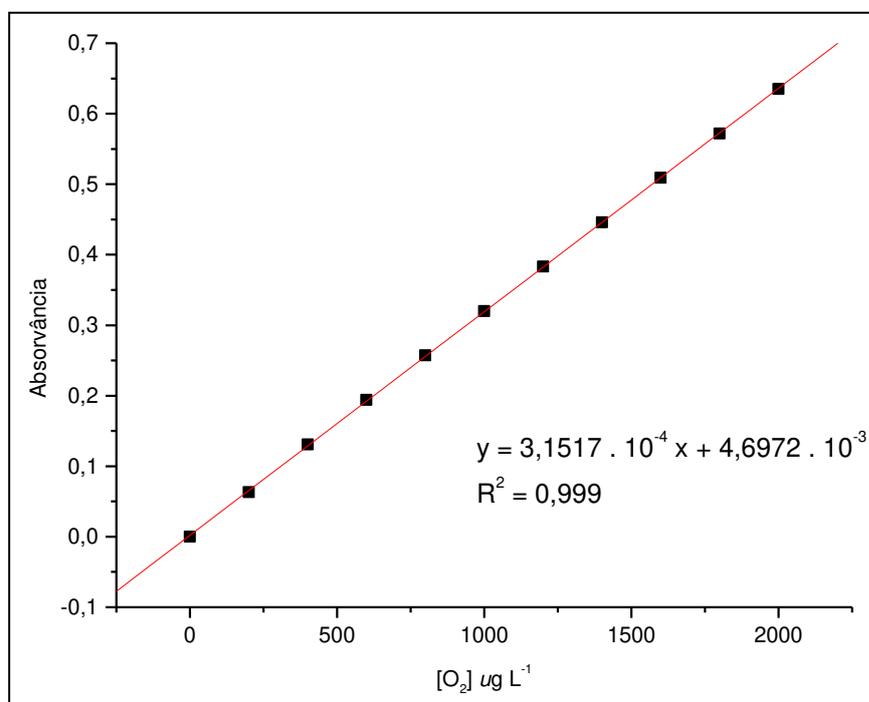
$$C_{O_2} = \frac{m_{O_2} \times 1000}{V_{Amostra}} = \frac{0,0021312 \times 1000}{0,002} = 1065 \text{ mg } O_2/L$$

Para a preparação da curva analítica utilizou-se 10 alíquotas com concentrações diferentes do padrões, diluídos a partir da solução de biftalato de potássio preparada, conforme mostra a Tabela C2.

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

Pontos	Conc. Biftalato (mg L ⁻¹)	Concentração O ₂ (mg L ⁻¹)	Absorbância
Branco	0	0	0,000
1	160	200	0,063
2	320	400	0,131
3	480	600	0,194
4	640	800	0,257
5	800	1000	0,320
6	960	1200	0,383
7	1120	1400	0,446
8	1280	1600	0,509
9	1440	1800	0,572
10	1600	2000	0,635

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

**Figura C1** – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de DQO

Observa-se na Figura C 1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

ANEXO E

Metodologia de DBO (LIMA et al., 2006)

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

A padronização das soluções de tiosulfato podem 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,00417 \text{ mol L}^{-1}$, segundo as reações por oxidação-redução, mostradas nas Equações D 1 e D 2 (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 25,0 mL da solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – $0,00417 \text{ mol L}^{-1}$, 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 a solução e adicionou 5 mL 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ 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 2 mL de solução indicadora de goma de amido. Após a adição do indicador, a solução adquiriu uma tonalidade azul-escuro, 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 as Equações D3 e D 4.

$$(\text{Ne})_{\text{dicromato}} = (\text{Ne})_{\text{tiosulfato}} \quad (\text{D } 3)$$

$$(\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) = (\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) \quad (\text{D } 4)$$

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 cloretoférrico ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$), cloreto de cálcio ($36,42 \text{ mg L}^{-1}$), sulfato de magnésio ($22,5 \text{ mg L}^{-1}$) etampão fosfato pH 7,2 ($\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NH}_4\text{Cl}$) para cada litro de água. Para 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* (microrganismo)

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

Procedimento para incubar o “branco”

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO 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 desoluções 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 como 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) (LIMA et al., 2006)

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⁻¹ 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 marrom. 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⁻¹ e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200 mL das amostras contidas nos frascos, até que a solução atingisse coloração amarelada. Em seguida, adicionava-se 2 mL 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⁻¹) utilizou-se a expressão abaixo (Equação D 5).

$$DBO = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \times V_{frasco} \times dil}{V_{aliqu}} \quad (D 5)$$

Onde: *DBO*: demanda bioquímica de oxigênio (mg L⁻¹ O₂);

V₀: volume titulado correspondente ao frasco de DBO que não foi incubado (mL);

V_f: volume médio titulado correspondente aos frascos de DBO que foram 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 (não houve diluição, neste caso);

V_{aliqu}: volume de amostra utilizada para os testes (mL);

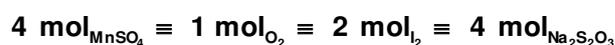
O teste com o branco é, de uma certa forma, investigativo, ou seja, verificar se a água de diluição contendo os nutrientes não era uma fonte de contaminação, que, neste caso, deve apresentar um resultado de até 0,2 mL de O₂ consumido (diferença da média de b₂ e b₃ entre b₁). Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição.

A sequência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre as concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ com a de O_2 :

$$1 \text{ ml de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,025 \text{ mol L}^{-1} = 1 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$$

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

Pela relação estequiométrica tem-se:



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

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \equiv 4 n_{\text{O}_2}$$

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

$$0,025 \text{ mol L}^{-1} \times 0,001 \text{ L} = \frac{4 \times m(\text{g})}{32 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$m = 0,20 \text{ mg O}_2$$

Então, a concentração de O_2 é determinada como:

$$C = \frac{0,2 \text{ mg O}_2}{0,20 \text{ L}} = 1 \text{ mg O}_2 / \text{L de solução}$$

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

ANEXO F

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de Fe^{2+} pelo método fenantrolina (Standart Methods)

Preparo dos Reagentes

- Solução padrão de Acetato de Amônio: para a preparação do tampão de Acetato de Amônio foram adicionados 62,5 g de acetato em 37,5 mL de água deionizada e, posteriormente, colocados 175 mL de ácido acético concentrado.
- Solução de Fenantrolina: foram dissolvidos 250 mg de fenantrolina monohidratada em 250 mL de água deionizada aquecida a 80 °C, guardado em frasco âmbar e conservado em geladeira.
- Solução de Íon Ferroso (Padrão Secundário) a 200 mg L⁻¹: dissolveram-se 0,9950 g do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com 20 mL de H_2SO_4 concentrado em 50 mL de água deionizada. Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o volume com água deionizada. Por ser um padrão secundário, a solução de ferro deve ser padronizada.

Aferição do padrão do íon ferroso

Para a aferição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ adicionou-se a um erlenmeyer de 250 mL uma alíquota de 100,0 mL da solução de ferro, juntamente com 10 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (1:1 v/v) e 3 gotas de indicador difenilamina. Esta solução é titulada com solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 eq L⁻¹), através de uma bureta de 25,00 mL, até obter uma coloração do meio reacional violeta, devido a oxidação do indicador a difenilcarbazida.

Preparo dos padrões para a curva analítica e das amostra

Em nove balões volumétricos de 25,0 mL adicionaram-se 2,5 mL da solução padrão de acetato de amônio. Em seguida, adicionaram-se 1 mL da solução de fenantrolina. A adição de padrão obedeceu a uma razão de 0,05 mL até 0,75 mL, em um total de dez pontos para a elaboração de curva de calibração mais o branco analítico, conforme mostrado na Tabela E 1.

Após a adição de todos os reagentes, completou-se o volume dos balões com água deionizada. A reação ocorreu na ausência total de luz por 15 a 20 minutos. Em seguida, as medidas espectrofotométricas foram realizadas em 510 nm. Para o preparo das amostras do

efluente, seguiu-se a sequência analítica adota para o preparo das curvas de calibração, porém, adicionou-se 5,0 mL da amostra ao invés de padrão.

Tabela E 1– Absorbância do complexo ferroso em função da massa de Fe^{2+} adicionado

Pontos	m Fe^{2+} (μg)	V (μL) Padrão	Absorbância
Branco	0	0,0	0,000
1	10,32	50	0,069
2	20,64	100	0,174
3	35,1	170	0,265
4	49,5	240	0,372
5	64,0	310	0,487
6	72,24	350	0,548
6	72,24	350	0,548
6	72,24	350	0,548

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas massa de íon ferroso expresso em μg (eixo X) e valores de absorbância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura E 1. Observa-se na Figura E 1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

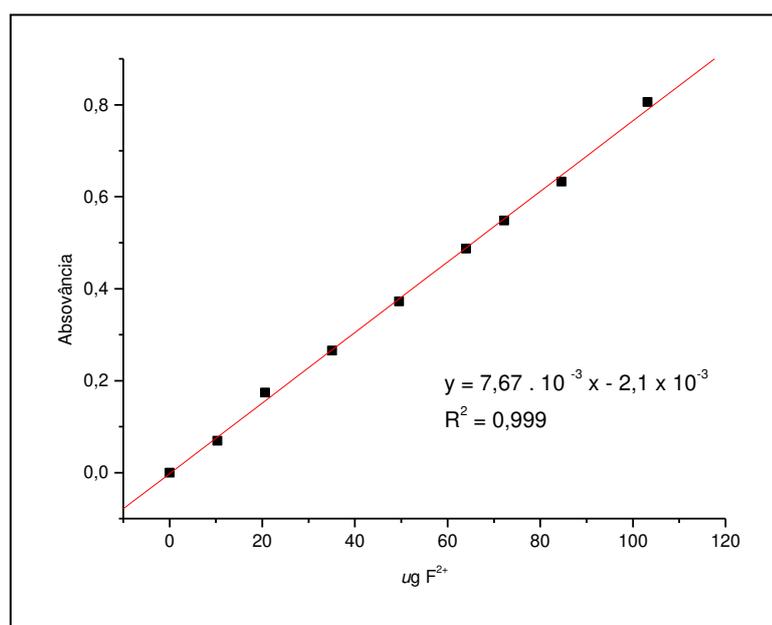


Figura E1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Ferro

ANEXO G

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal (Standart Methods)

Reagentes e Soluções

- Tampão de Borato: adicionaram-se 88 mL de solução de NaOH 0,1 eq L⁻¹ a 500 mL de solução de borato de sódio 0,025 mol L⁻¹ (5,0 g Na₂B₄O₇, ou 9,5 g Na₂B₄O₇.10H₂O, diluídos a 1000,0 mL em B.V com água deionizada).
- Solução de Hidróxido de Sódio 6 eq L⁻¹: dissolveram-se 240 g NaOH, em água deionizada e completou para 1 L.
- Ácido Sulfúrico, H₂SO₄ (98 % m/m) e Sulfato de Potássio, K₂SO₄, ambos PA.
- Solução de sulfato mercúrico: dissolveram-se 2 g de óxido mercúrico vermelho, HgO, em 25 mL de solução H₂SO₄ 6 eq L⁻¹.
- Reagente Hidróxido-tiosulfato de sódio: dissolveram-se 500 g NaOH e 25 g de Na₂S₂O₃.5H₂O em água deionizada e diluiu-se em 1,0 L. Em seguida, a solução foi acondicionada em frasco de polietileno escuro.
- Solução de Ácido Bórico: dissolveu-se 20 g H₃BO₃, em água deionizada e diluiu-se em 1,0 L.
- Reagente de Nessler:
 1. Dissolveram-se 61,75 g de iodeto de potássio (KI), em 200 mL de água deionizada;
 2. Dissolveram-se 180 g de hidróxido de potássio (KOH), em 250 mL de água deionizada;
 3. Preparou-se uma solução saturada de cloreto de mercúrio (HgCl₂), à quente (aproximadamente 30 g/ 400 mL de água deionizada);
 4. Pesaram-se 0,75 g de iodeto de potássio (KI), em separado;
 5. Adicionaram-se as soluções dos procedimentos (3) em (1), vagarosamente e com agitação, até precipitação do HgI₂ vermelho intenso. Dissolveu-se o precipitado com (4). Em seguida, adicionou (2) quando frio, e completou a 1000 mL com água deionizada.
 6. Armazenou-se em frasco âmbar e conservou em geladeira.
- Solução-estoque de Amônia: dissolveram-se 3,8343 g NH₄Cl anidro (99,60 % m/m), seco em estufa a 100 °C por 2 h, em água deionizada, e diluiu-se a 1000,0 mL em B.V. (1,00 mL = 1,00 mg N-NH₃).

– Solução-padrão de Amônia: diluíram 10,0 mL da solução preparada acima a 1000,0 mL em B.V, com água deionizada (1,00 mL = 10 µg N-NH₃).

Para a boa eficiência das análises de nitrogênio alguns cuidados foram tomados:

- Traços de nitrogênio que estejam contidos nas vidrarias utilizadas para as análises costumam ser a principal fonte de interferência nesta análise, superestimando o sinal analítico. Deste modo, efetuou-se uma pré-destilação em meio alcalino, como forma de pré-tratar a vidraria e minimizar as interferências.
- As amostras não analisadas imediatamente foram preservadas por até 7 dias pela adição de H₂SO₄ até pH < 2 e refrigeração a 4 °C.

Metodologias para o preparo de amostras

Para este procedimento dividiu-se em três etapas. A primeira etapa referiu-se à obtenção do nitrogênio amoniacal (destilação em meio tamponado). A segunda etapa consistiu na transformação do nitrogênio orgânico em amoniacal (oxidação em meio sulfúrico e catalisado com íon cobre, que é observado experimentalmente pela formação de fumos brancos durante o aquecimento) e, por fim, a terceira etapa consistiu na destilação do nitrogênio orgânico sob a forma amoniacal.

1ª Etapa: determinação do nitrogênio amoniacal

Num balão de fundo chato (500 mL) com boca esmerilhada adicionaram-se 10,0 mL da amostra de efluente, e ajustou-se o pH do meio para 9 com solução de NaOH a 5 eq L⁻¹. Em seguida, adicionaram-se 20 mL da solução tampão de borato para começar a etapa de destilação e obtenção do nitrogênio amoniacal. Aqueceu o sistema, recolhendo-se o destilado em balão volumétrico (100,0 mL), contendo 15 mL de solução de ácido bórico, mantendo-se a saída do destilador, adaptado por uma mangueira, submerso no ácido. Após recolher 90 mL do destilado, aproximadamente, cessava-se a destilação e completava o volume do balão volumétrico com água deionizada. Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL do reagente de Nessler. Após o período de reação para complexação por 15 min, realizaram-se as medidas espectrofotométricas em 420 nm.

2ª Etapa: oxidação do nitrogênio orgânico em amoniacal

No mesmo balão de fundo chato utilizado no procedimento anterior, à solução residual que não foi destilada adicionaram-se 50 mL de água deionizada, 3 g de sulfato de

potássio, 2,5 mL de H₂SO₄ concentrado e 0,5 mL de sulfato de mercúrio. Promoveu-se a digestão, aquecendo o balão até que houvesse a eliminação de fumos brancos. Após resfriamento, adicionaram-se 3 gotas de fenolftaleína e solução de NaOH 2,0 eq L⁻¹, se necessário, para garantir a alcalinidade do meio. Por fim, adicionaram-se mais 50 mL de água deionizada e deu-se prosseguimento à destilação.

3ª Etapa: destilação do nitrogênio orgânico convertido em amoniacal

Recolheu-se o destilado em balão volumétrico (100,0 mL) e realizou-se a medida espectrofotométrica idêntico aos procedimentos anteriores.

Metodologia para o preparo da curva analítica

Em nove balões volumétricos de 50,0 mL adicionaram-se 7,5 mL de solução de ácido bórico. Em seguida, adicionaram-se alíquotas da solução padrão de amônia, com variação de 0,5 mL até 2,5 mL, num total de nove pontos, para a preparação da curva analítica, mais o branco analítico, conforme observado na Tabela F 1. Completou-se o volume com água deionizada e, em seguida, adicionou-se 1 mL do reagente de Nessler em cada balão.

Tabela F 1 – Concentrações dos pontos para a curva analítica do nitrogênio amoniacal e orgânico e valores das respectivas absorvâncias

Pontos	[N] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	V (μL) Padrão	Absorvância
Branco	0	0	0,000
1	497,7	500	0,110
2	746,5	750	0,173
3	995,3	1000	0,257
4	1244,0	1250	0,298
5	1493,0	1500	0,364
6	1741,8	1750	0,437
7	2239,5	2250	0,58
8	2488,3	2500	0,660

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas concentração de N-NH₃ expresso em $\mu\text{g L}^{-1}$ (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura F 1.

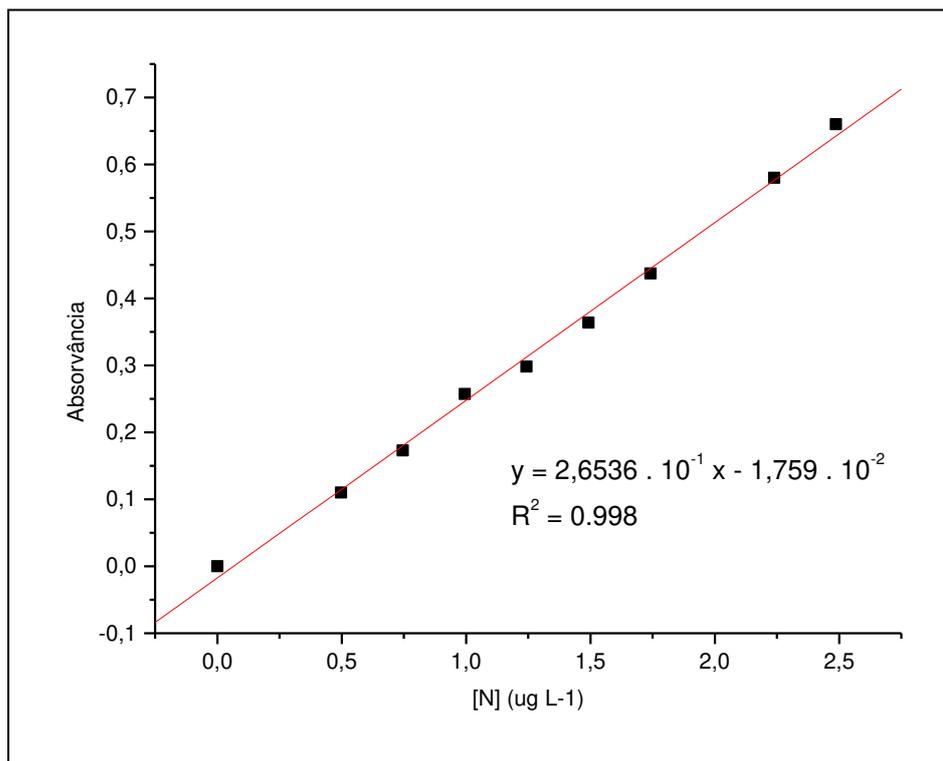


Figura F1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de nitrogênio

Observa-se na Figura F 1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

ANEXO H

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de fósforo pelo Método espectrofotométrico do ácido vanadomolibdofosfórico (Standart Method)

Reagentes e soluções utilizados para determinação de fósforo

- Indicador de fenantrolina em solução aquosa; ácido clorídrico (36 % m/m), ácido nítrico (65 % m/m), ácido sulfúrico (95 – 97 %m/m); reagente molibdato-vanadato: mistura da solução A com a solução B.

Solução A: dissolveram-se 25 g de molibdato de amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O]em 300 mL de água deionizada;

Solução B: dissolveram-se 1,25 g de metavanadato de amônio (NH₄VO₃) em água deionizada, por aquecimento até fervura, por aproximadamente 10 min. Após o resfriamento, adicionaram-se 330 mL de HCl conc. Uma vez que a solução B novamente esfriou a temperatura ambiente, adicionou-se a solução A em B, agitando-se com cuidado e, em seguida, diluiu-se a solução para BV (1000,0 mL).

- Solução padrão de fosfato: dissolveram-se em água deionizada 219,5 mg de KH₂PO₄ anidro para BV (1000,0 mL). A relação estequiométrica a ser obedecida foi que: cada 1,00mL de solução equivaleria a 50,0 µg de PO₄³⁻—P. Para melhor conservação das soluções utilizadas para as determinações e otimizações da metodologia, condicionaram-se as soluções em geladeira a 4 °C em frascos de vidro âmbar.

Preparo de curva de calibração e de amostras para análise de fósforo

Para cada 10,0 mL de amostra adicionaram-se 1,5 mL de HNO₃ e 0,5 mL de H₂SO₄, ambos concentrados, para realizar a digestão, cujo processo oxidativo transforma todos os fosfatos presentes na amostra em íons solúveis. Levou a solução para aquecimento até a fervura, permanecendo nesta condição térmica até que restasse um volume em torno de 1 mL. Por fim, transferiu-se para balão volumétrico de 10,0 mL, juntamente com 2,0 mL da mistura de reagentes, e, em seguida, avolumou até 10,0 mL com água deionizada. Para o preparo da curva de calibração utilizou-se do procedimento apresentado a seguir: em balões de 10,0 mL colocaram-se até 8,0 mL do padrão. Em seguida, acrescentaram-se 2,0 mL da mistura de reagentes. Aguardaram-se 10 minutos para que ocorresse a reação por completo. Quando necessário avolumou-se para 10,0 mL com água deionizada. Tanto os valores que se referem à curva de calibração quanto aos valores de

caracterização foram determinados por espectrofotometria. O comprimento de onda foi $\lambda = 470$ nm. A Tabela G 1 mostra os valores das concentrações dos padrões de fósforo e respectiva absorbância.

Tabela G1 – Valores das concentrações dos padrões de fósforo e respectiva absorbância

Pontos	[P]($\mu\text{g L}^{-1}$)	V (μL) Padrão	Absorbância
Branco	0	0	0
1	1999,2	400	0,040
2	3998,5	800	0,070
3	5997,7	1200	0,107
4	7997,0	1600	0,143
5	9996,3	2000	0,180
6	1199,5	2400	0,209
7	1399,5	2800	0,249
8	1599,4	3200	0,277
9	1799,3	3600	0,317
10	1999,3	4000	0,350

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas concentração de P-PO_4^{3-} expresso em $\mu\text{g L}^{-1}$ (eixo X) e valores de absorbância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura G 1. Observa-se na Figura G 1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

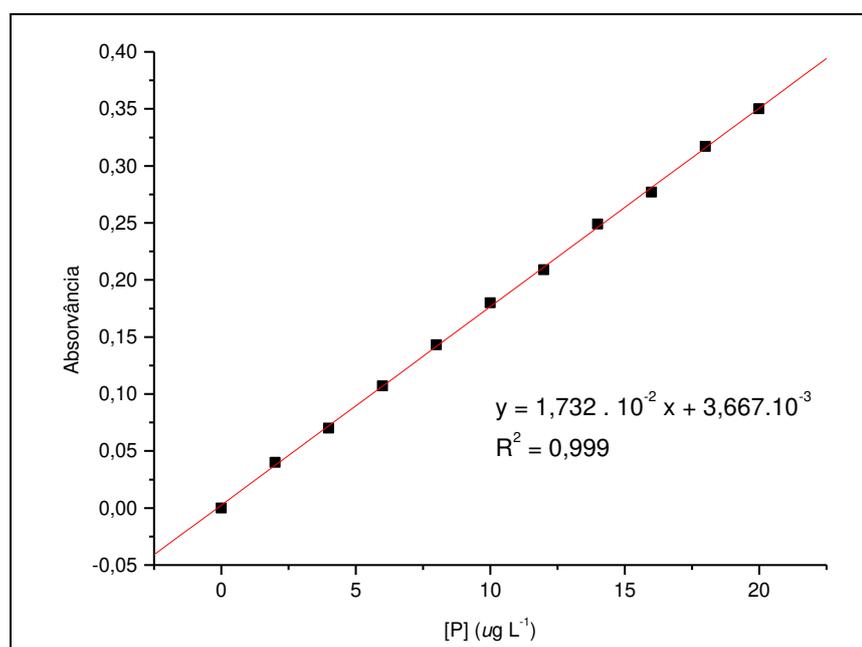


Figura G1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Fósforo

ANEXO I

Procedimento empregado para a determinação de H₂O₂ residual (Standart Method)

O procedimento analítico consistiu em adicionar uma alíquota de 2,0 mL da amostra em um balão volumétrico de 10,0 mL, juntamente com 1,0 mL de solução de metavanadato de amônio a 0,1 mol L⁻¹, em meio ácido (H₂SO₄ 12 eq L⁻¹), sendo, em seguida, após completar o volume com água deionizada, realizada a medida da absorvância em 450 nm em um espectrofotômetro modelo Bel Photonics. A concentração de H₂O₂ da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de H₂O₂. Uma solução diluída de água oxigenada foi previamente padronizada por titrimetria de permanganometria, onde por diluição com água deionizada, preparou-se soluções padrão de H₂O₂ com concentrações de 3000 a 1,5.10⁶ µg L⁻¹. Em caso de amostras com concentrações superiores a 1,5.10⁶ µg L⁻¹ foram utilizadas menos volume ou alíquotas diluídas. Os resultados foram expresso em µg L⁻¹ H₂O₂. A Tabela H 1 mostra os valores das concentrações dos padrões de peróxido de hidrogênio e respectiva absorvância.

Tabela H1 – Valores das concentrações do padrão de H₂O₂ e respectiva absorvância

Pontos	[H ₂ O ₂] (µg L ⁻¹)	V (µL) Padrão	Absorvância
Branco	0	0	0
1	31,95	15	0,031
2	53,25	25	0,046
3	106,5	50	0,083
4	159,7	75	0,121
5	213,0	100	0,142
6	426,0	200	0,324
7	639,0	300	0,476
8	852,0	400	0,621
9	1065,0	500	0,776
10	1278,0	600	0,909
11	1491,0	700	1,046
12	1704,0	800	1,248
13	1917,0	900	1,344
14	2130,0	1000	1,455
15	2343,0	1100	1,545

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas

concentração de H_2O_2 expresso em $\mu\text{g L}^{-1}$ (eixo X) e valores de absorbância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura H 1.

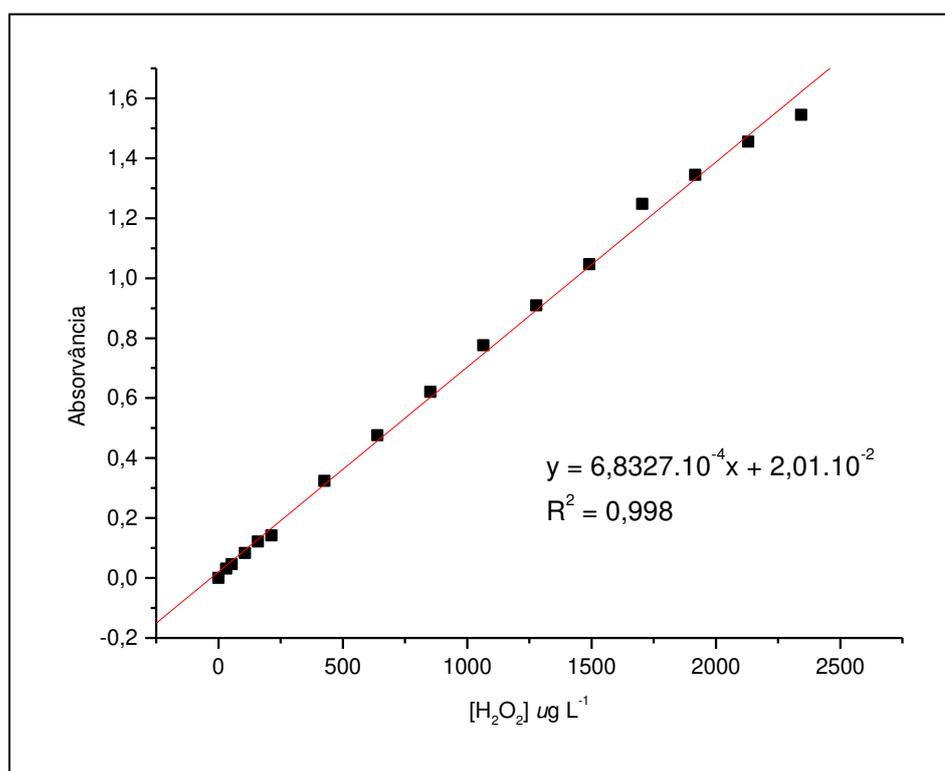


Figura H1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de H_2O_2 residual

Observa-se na Figura H 1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

ANEXO J

Procedimento e reagentes empregados para determinação de Cloretos pelo Método espectrofotométrico (Standart Method)

Reagentes : padrão de cloreto certificado de 1.000 mgL^{-1} ; solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5 eqL^{-1} ; solução de ácido perclórico (HClO_4) a 1 : 5 v/v; solução de tiocianato mercúrico a 0,1 % m/v em metanol; solução de íon férrico (Ferric Ion Solution Cat. n.º. 22122-42) e água deionizada.

Condicionamento da amostra

Caso a amostra estiver com pH fortemente ácido ou alcalino, ajustar o pH para 7 com solução de hidróxido de sódio ou com solução de Ácido Perclórico, após condicionamento à temperatura ambiente. Amostras turvas devem ser filtradas com papel filtro moderadamente rápida, antes da análise.

Medir 12,5 mL da amostra condicionada (diluir, se necessário), com uma pipeta graduada de vidro de 25,0 mL e transferir para um béquer de vidro de 100 mL. Repetir o procedimento com água deionizada (solução branco). Pipetar 1 mL de solução de Tiocianato Mercúrico em cada béquer, medido com um conta-gotas graduado. Agitar para promover a reação. Em seguida, pipetar 0,5 mL de solução de Íon Férrico em cada béquer, medido com um conta-gotas graduado. Agitar para reagir, onde um complexo laranja se formará se cloreto estiver presente na amostra.

Medida Espectrofotométrica

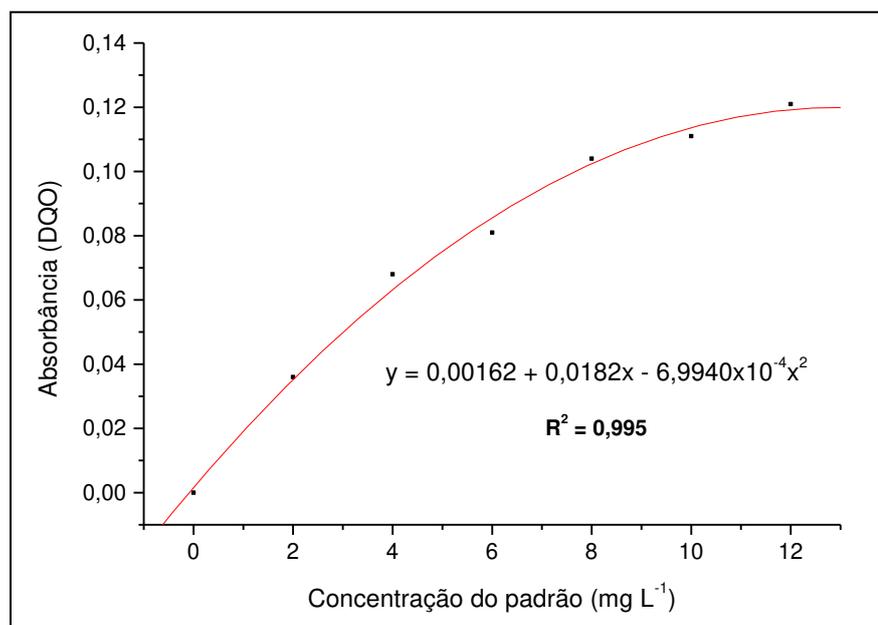
Entrar no programa 1400 Chloride, onde o comprimento de onda 455 nm é selecionado automaticamente, e pressionar START TIMER.

Após 2 minutos de reação, colocar a cubeta com a solução branco no espectrofotômetro e zerar o equipamento. Imediatamente, descartar o conteúdo da cubeta (solução branco) e rinçar com água deionizada. Transferir a amostra reagida para a mesma cubeta, ligeiramente seca, e após colocá-la no espectrofotômetro, anotar o resultado do display. A Tabela I 1 mostra os valores das concentrações dos padrões de cloro e respectiva absorbância.

Tabela II – Valores das concentrações do padrão de Cl⁻ e respectiva absorbância

Pontos	V (µg) Padrão	[Cl ⁻] (mg L ⁻¹)	Absorbância
Branco	0	0	0
1	50	2	0,036
2	100	4	0,068
3	150	6	0,081
4	200	8	0,104
5	250	10	0,111
6	300	12	0,121

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

**Figura I1** – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de cloretos

ANEXO K

Procedimento e reagentes empregados para determinação da cor verdadeira pelo método espectrofotométrico (Standart Method)

Reagentes: cloroplatinado de potássio P.A. (K_2PtCl_6); cloreto de cobalto hexahidratado P.A. ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$); solução de ácido clorídrico (HCl a 1 eqL^{-1}); solução de hidróxido de sódio ($NaOH$) a 1 eqL^{-1} e água deionizada (sistema de osmose reversa).

Equipamentos: espectrofotômetro UV-Visível (DR 4000 – Hach) e pHmetro digital.

Condicionamento da Amostra

Após condicionar a amostra à temperatura ambiente, verificar o pH da amostra. Se estiver fora da faixa de 4 a 10, preferencialmente ajustar para 7. Se a cor verdadeira é medida, filtrar a amostra em filtro membrana com porosidade de 0,45 a 0,80 μm . Na filtração, descartar os primeiros 5 mL do filtrado para limpar o meio filtrante. Se a cor aparente é medida, não filtrar a amostra. Nas duas situações (cor verdadeira e aparente), a amostra não deve apresentar suspensão. Caso necessário, filtrar a amostra antes de proceder a determinação de cor (verdadeira e falsa).

Preparação do Padrão Pt-Co

Dissolver 1,246 g de K_2PtCl_6 e 1,00 g de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ em água deionizada com 100 mL de HCl concentrado e diluir para 1000,0 mL, em balão volumétrico, e completar com água deionizada (pode-se fazer 100,0 mL deste padrão, suficiente para montar a curva de calibração). Esta solução padrão terá a concentração de 500, expresso em mg L^{-1} Pt-Co.

A absorbância da solução padrão de Pt-Co equivalente a 500 unidades de cor, medido em uma cubeta de 10 cm de caminho ótico, deve estar dentro dos limites dados na Tabela J1, usando água deionizada como branco.

O resultado é expresso em mg L^{-1} Pt-Co para cor verdadeira (amostra filtrada) e mg L^{-1} Pt-Co para cor aparente (amostra sem filtração).

Da solução padrão (500 Pt-Co), pode-se preparar a curva de calibração com diluição para 100,0 mL (balão volumétrico) qsp água deionizada, conforme Tabela J2.

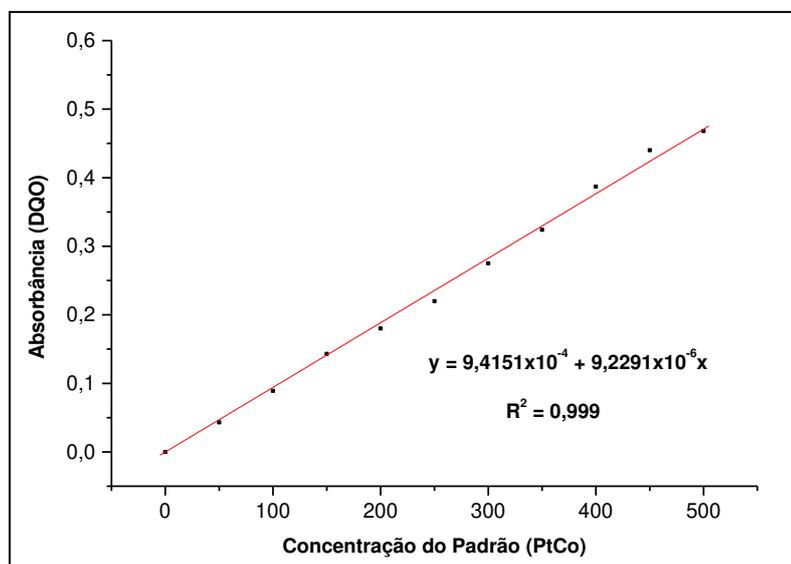
Tabela J1 – Valor de absorvâncias para o padrão PT-Co para diferentes comprimentos de onda

Comprimento de Onda (nm)	Absorbância
430	0,110 a 0,120
455	0,130 a 0,145
480	0,105 a 0,120
510	0,055 a 0,065

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas concentração do padrão de cor expresso em PtCo (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura J 1.

Tabela J2 – Dados para a curva padrão de determinação da cor verdadeira em Pt-Co

Pontos	V (mL)	[Padrão] mg L ⁻¹	Absorbância
Branco	0	0	0
1	1,0	50	0,043
2	2,0	100	0,089
3	3,0	150	0,143
4	4,0	200	0,180
5	5,0	250	0,220
6	6,0	300	0,275
7	7,0	350	0,324
8	8,0	400	0,387
9	9,0	450	0,440
10	10,0	500	0,468

**Figura J1** – Curva analítica para determinação espectrofotométrica da cor verdadeira

ANEXO L

Determinação de Carbono Orgânico Total pelo método Titulométrico

1 - Dosagem de TOC em amostras sólidas

Pesar aproximadamente 0,2 g da amostra e transferir quantitativamente para um erlenmeyer de 500 mL. Adicionar 20,0 mL de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 1,0 eq L^{-1} , medido com pipeta volumétrica, juntamente com 40 mL de ácido sulfúrico concentrado medido com proveta graduada 50 mL (NOTA: o ácido deve ser adicionado cautelosamente devido a reação exotérmica). Agitar o erlenmeyer manualmente por 1 minuto e deixar reagindo por 30 minutos em repouso, dentro da capela e tampado com vidro de relógio.

Após o período de reação, adicionar 250 mL de água deionizada, medida com proveta graduada de 250 mL e, após resfriamento, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL. Completar o volume do balão com água deionizada e homogeneizar.

Em um erlenmeyer de 250 mL adicionar uma alíquota de 50 mL da solução reagida, medida com uma pipeta volumétrica de mesmo volume, juntamente com 5 mL de ácido fosfórico concentrado, medido com pipeta graduada de 5 mL, e 1 mL de solução indicadora de difenilamina, medido com pipeta graduada de 1 mL.

Titular o excesso da solução padrão oxidante com solução de sulfato ferroso a 0,1 eq L^{-1} previamente aferida, até ponto de viragem que é dado pela mudança de coloração de púrpura (roxo) para verde, utilizando-se uma bureta de 25 mL.

Repetir a titulação para uma melhor exatidão do resultado.

O cálculo da concentração de TOC, expresso em mg/Kg é dado pela equação abaixo:

$$TOC(mg / kg) = \frac{(20 - 0,1 \times V \times f) \times 30000}{Mam}$$

Onde:

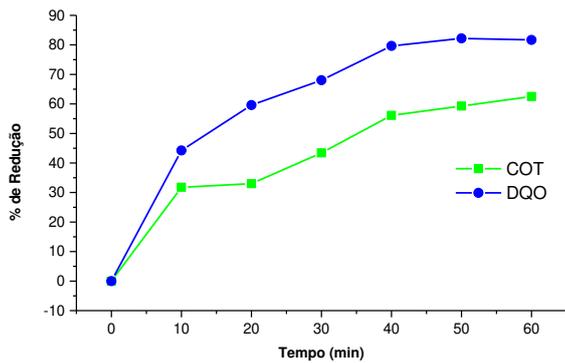
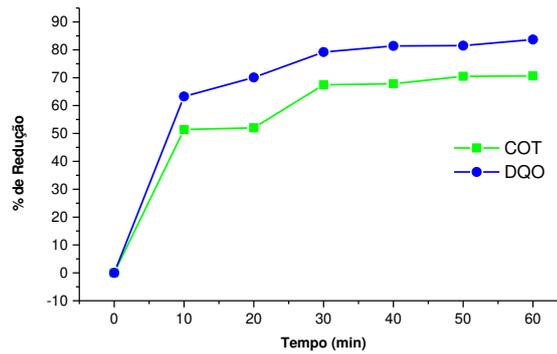
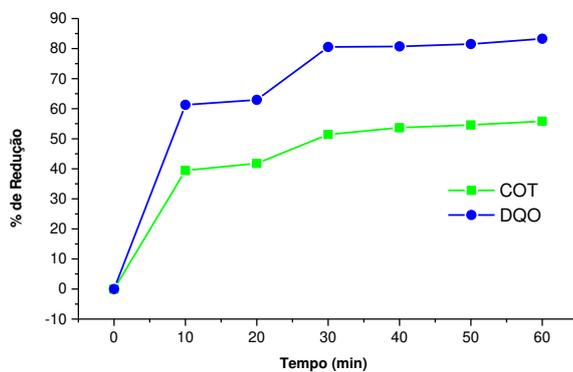
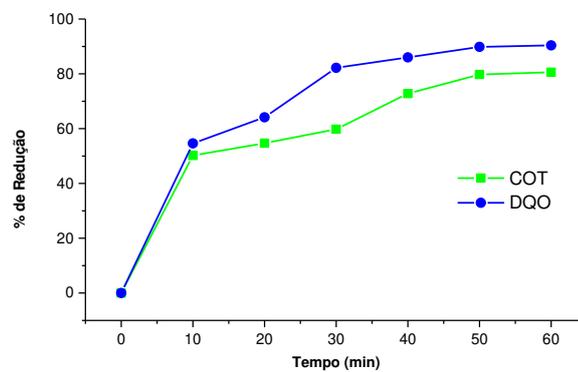
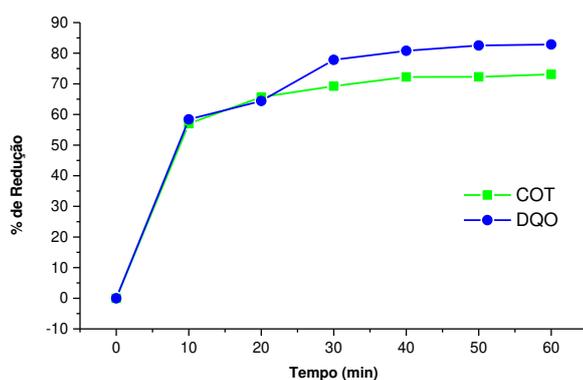
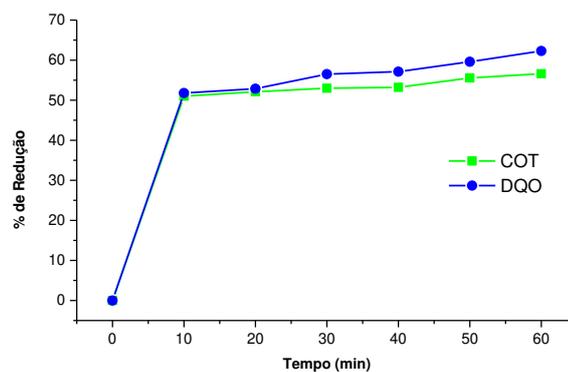
V = volume da solução padrão de sulfato ferroso em mL;

f = fator de correção da solução padrão de sulfato ferroso;

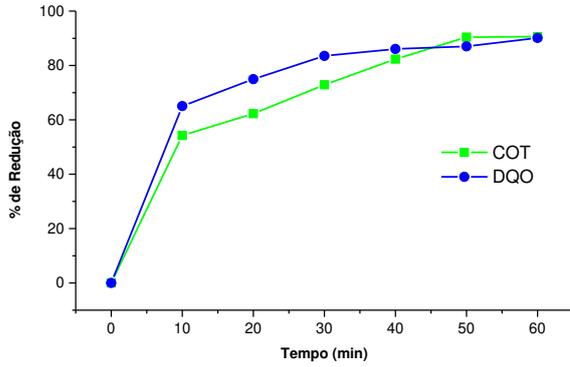
Mam = massa da amostra em g.

ANEXO M

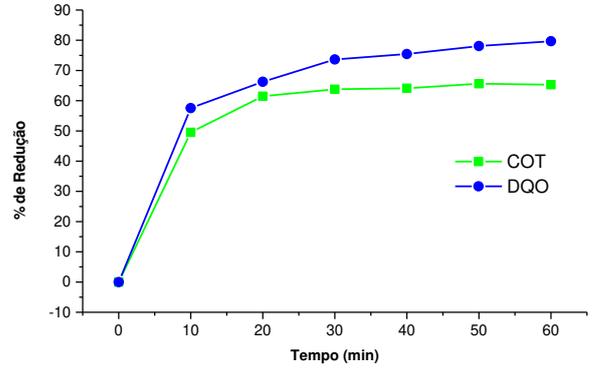
Perfis do percentual de redução do COT e da DQO versus o tempo para a matriz L_9 de TAGUCHI

Experimento 1 da matriz L_9 de TaguchiExperimento 2 da matriz L_9 de TaguchiExperimento 3 da matriz L_9 de TaguchiExperimento 4 da matriz L_9 de TaguchiExperimento 5 da matriz L_9 de TaguchiExperimento 6 da matriz L_9 de Taguchi

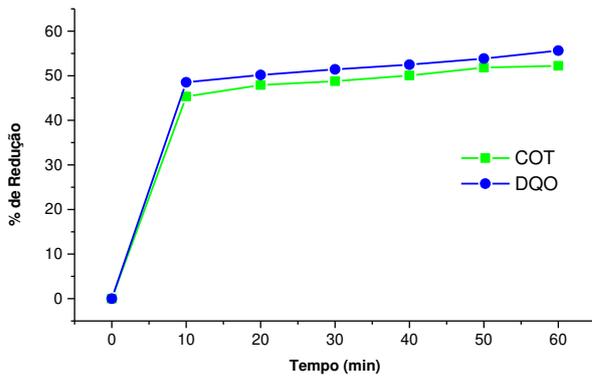
Experimento 7 da matriz L_9 de Taguchi



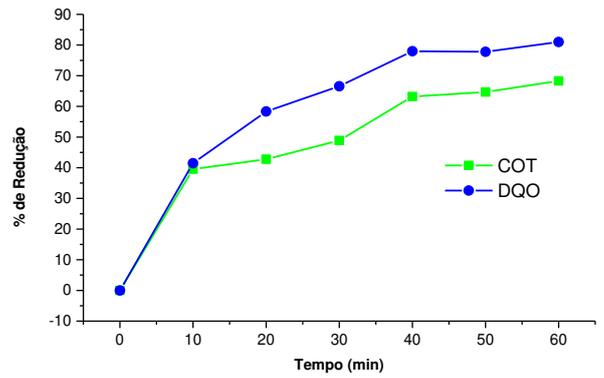
Experimento 8 da matriz L_9 de Taguchi



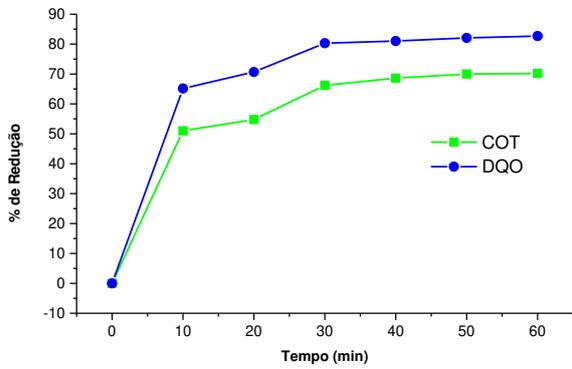
Experimento 9 da matriz L_9 de Taguchi



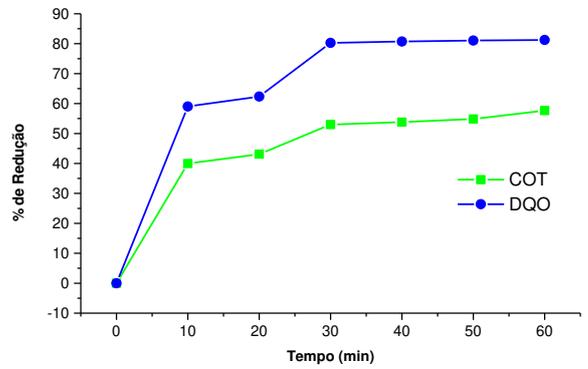
Experimento 10 da matriz L_9 de Taguchi



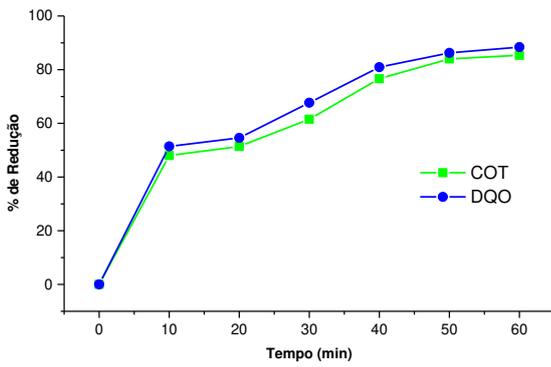
Experimento 11 da matriz L_9 de Taguchi



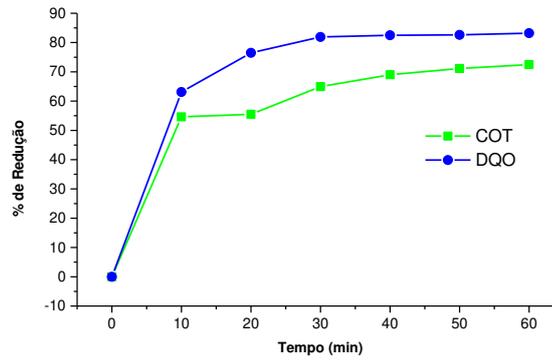
Experimento 12 da matriz L_9 de Taguchi



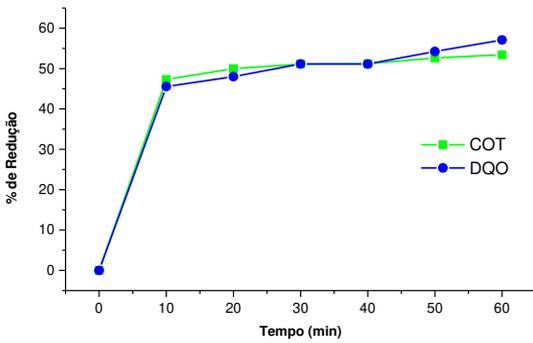
Experimento 13 da matriz L_9 de Taguchi



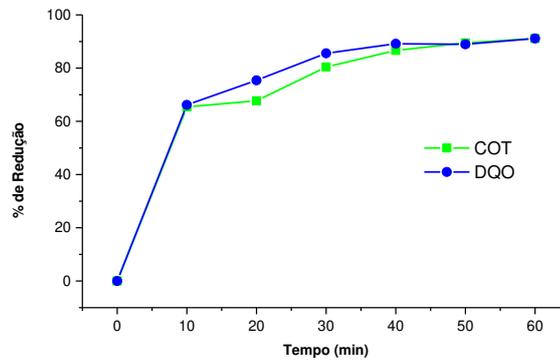
Experimento 14 da matriz L_9 de Taguchi



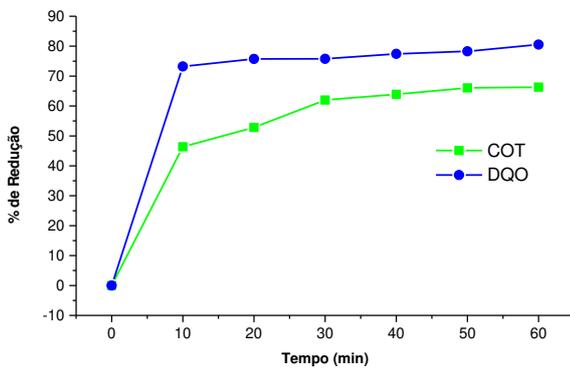
Experimento 15 da matriz L_9 de Taguchi



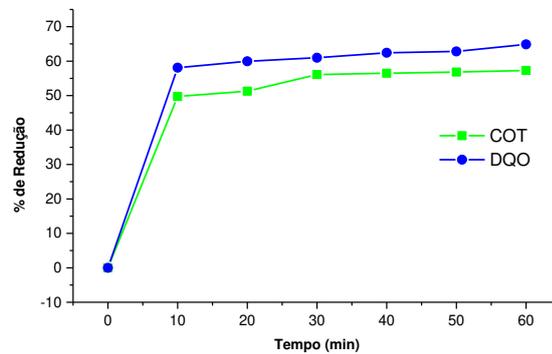
Experimento 16 da matriz L_9 de Taguchi



Experimento 17 da matriz L_9 de Taguchi

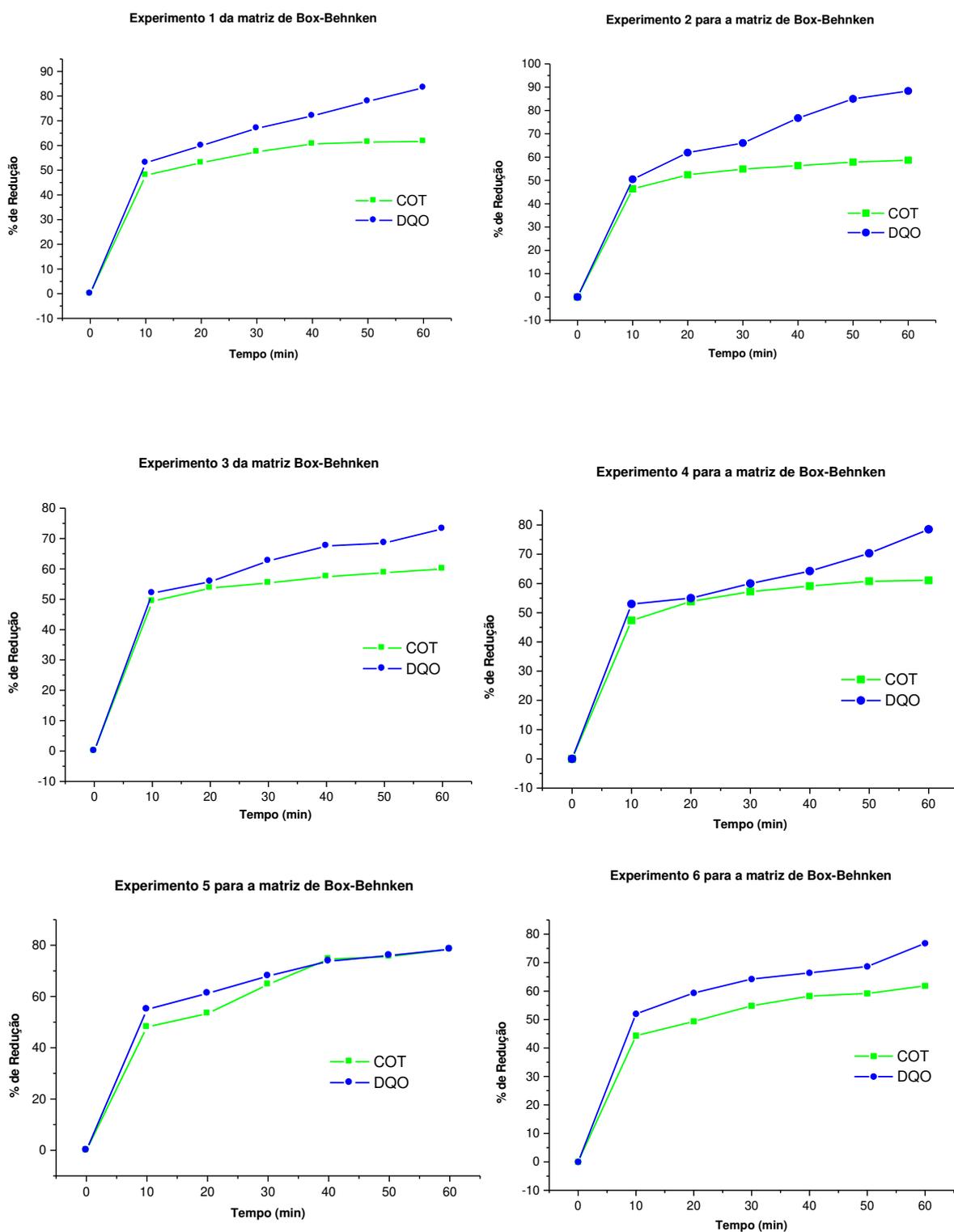


Experimento 18 da matriz L_9 de Taguchi

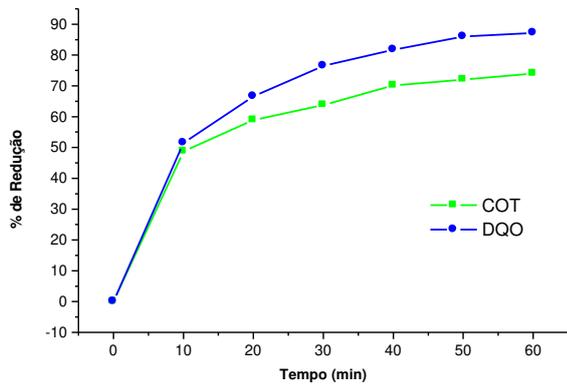


ANEXO N

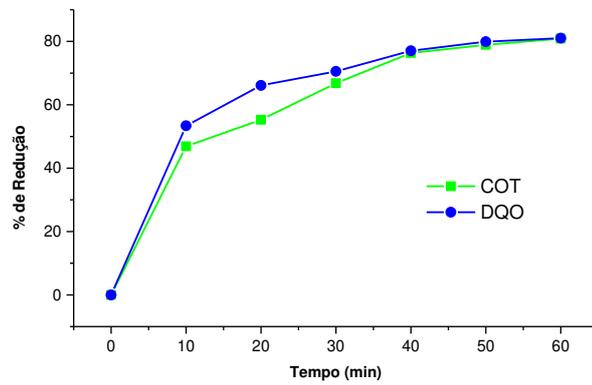
Perfis do percentual de redução do COT e da DQO versus o tempo para a matriz de Box-Behnken



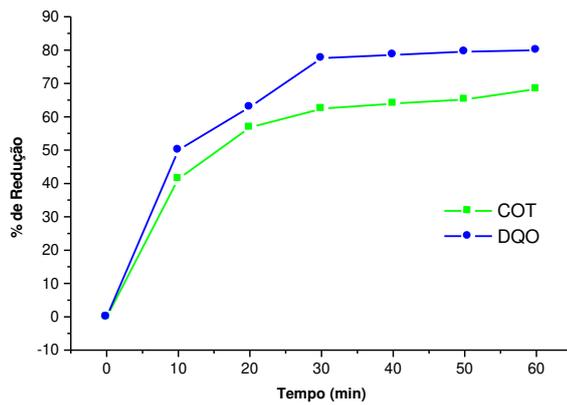
Experimento 7 para a matriz de Box-Behnken



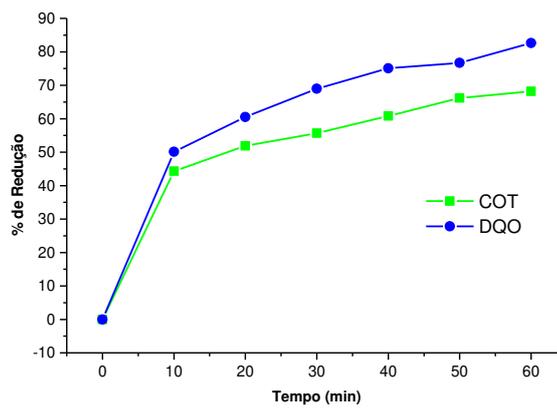
Experimento 8 da matriz de Box-Behnken



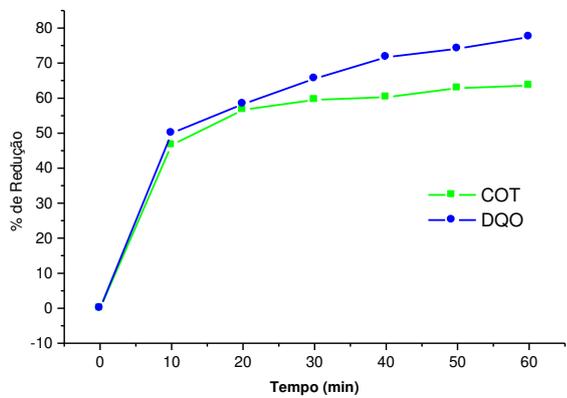
Experimento 9 para a matriz de Box-Behnken



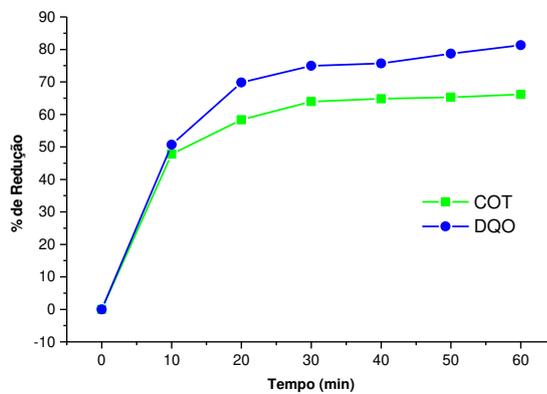
Experimento 10 para a matriz de Box-Behnken



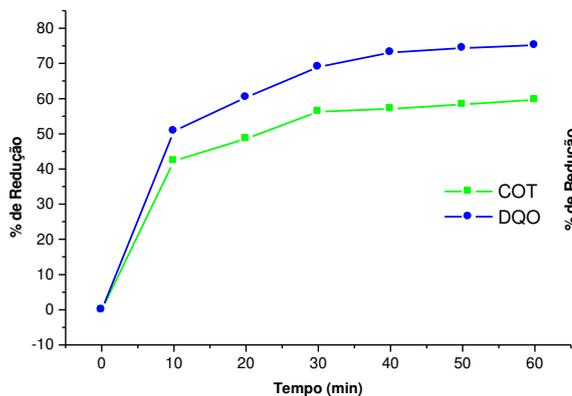
Experimento 11 para a matriz de Box-Behnken



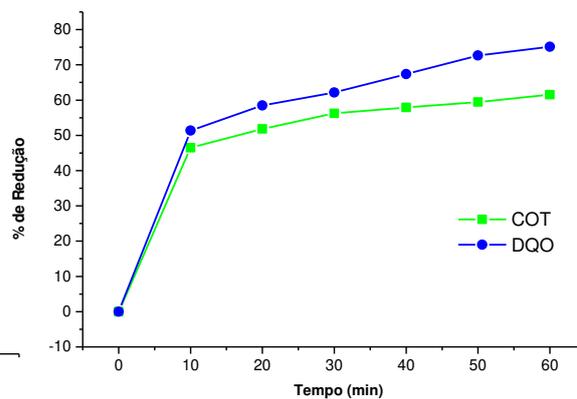
Experimento 12 para a matriz de Box-Behnken



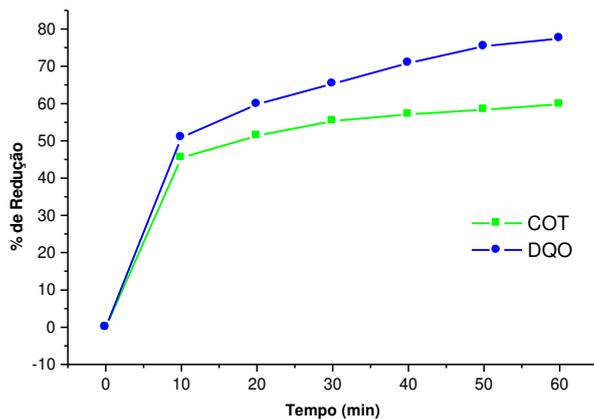
Experimento 13 para a matriz de Box-Behnken



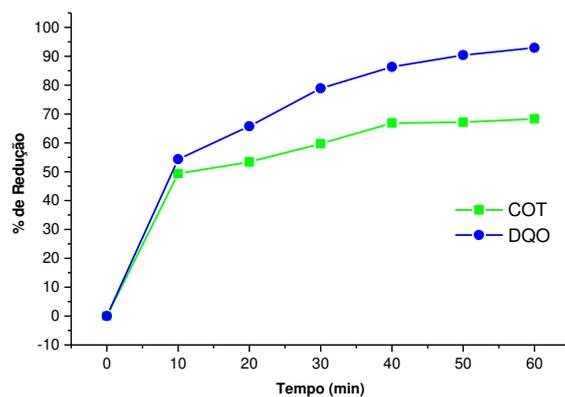
Experimento 14 para a matriz de Box-Behnken



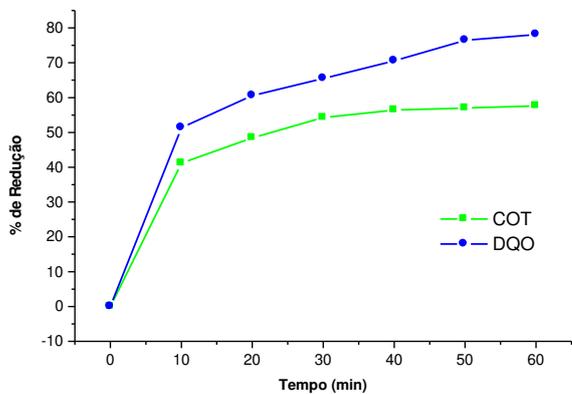
Experimento 15 para a matriz de Box-Behnken



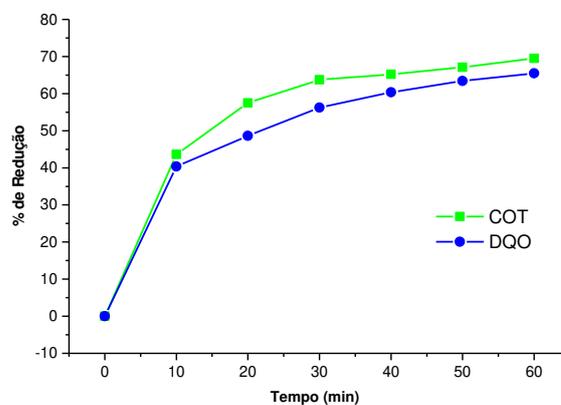
Experimento 16 para a matriz de Box-Behnken



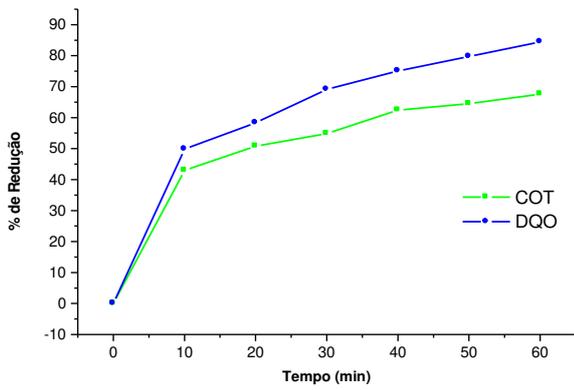
Experimento 17 para a matriz de Box-Behnken



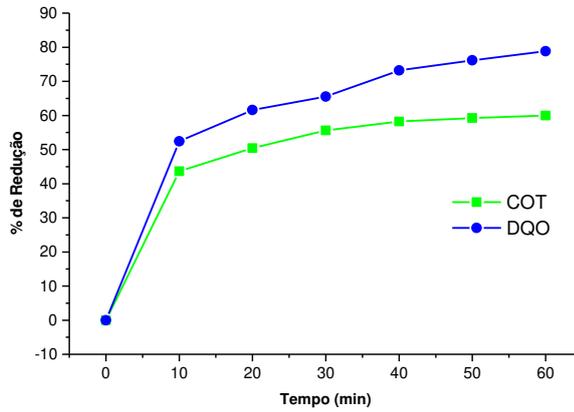
Experimento 18 para a matriz de Box-Behnken



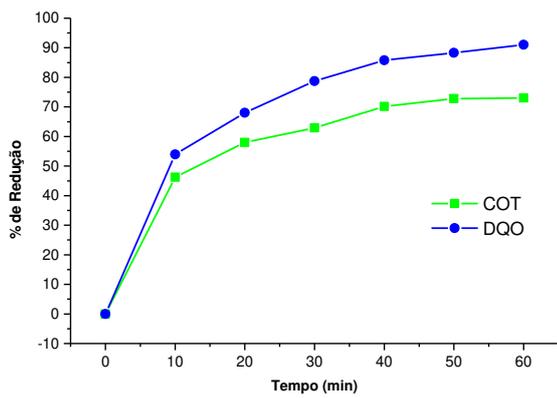
Experimento 19 para a matriz de Box-Behnken



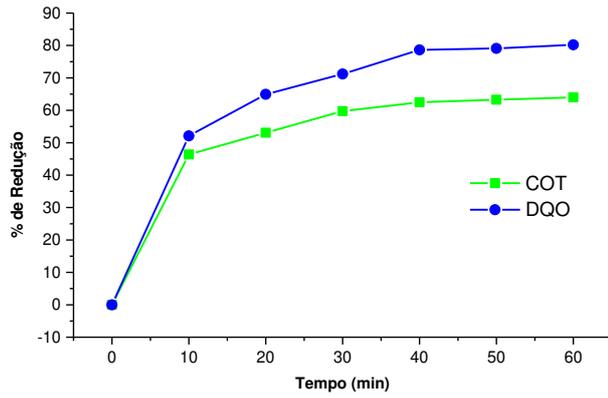
Experimento 20 para a matriz de Box-Behnken



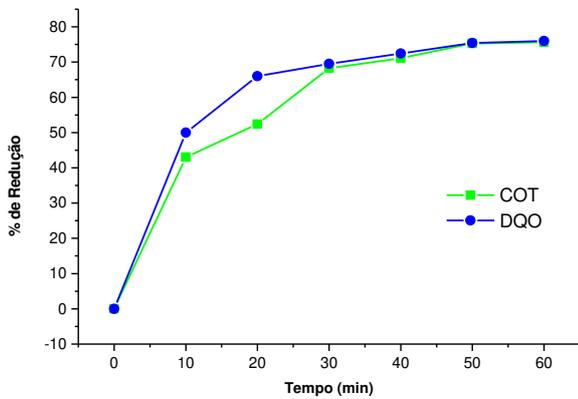
Experimento 21 para a matriz de Box-Behnken



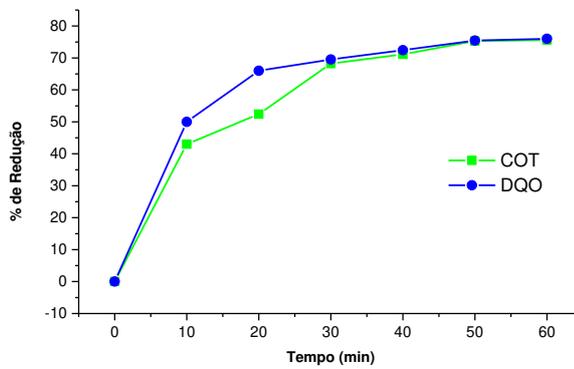
Experimento 22 para a matriz de Box-Behnken



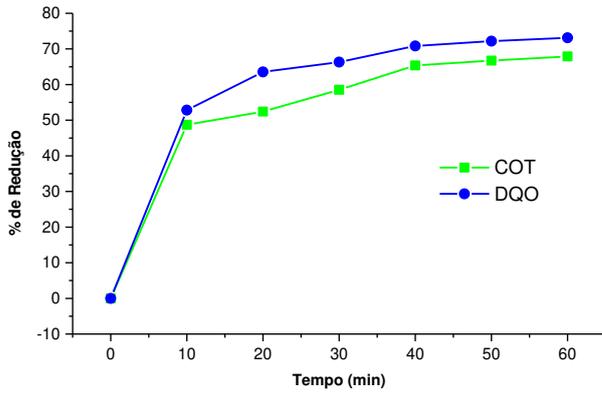
Experimento 23 para matriz de Box-Behnken



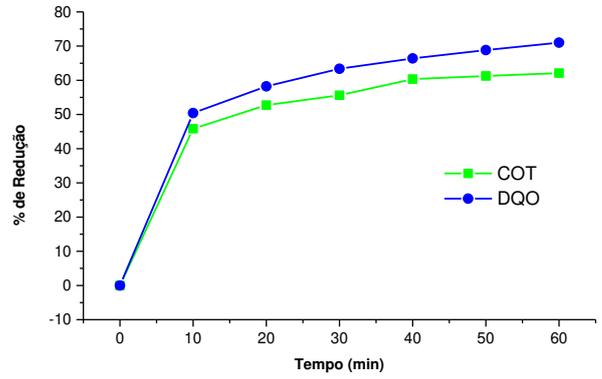
Experimento 24 para a matriz de Box-Behnken



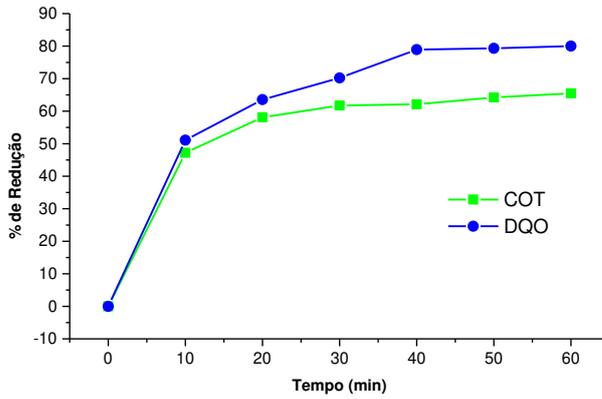
Experimento 25 da matriz de Box-Behnken



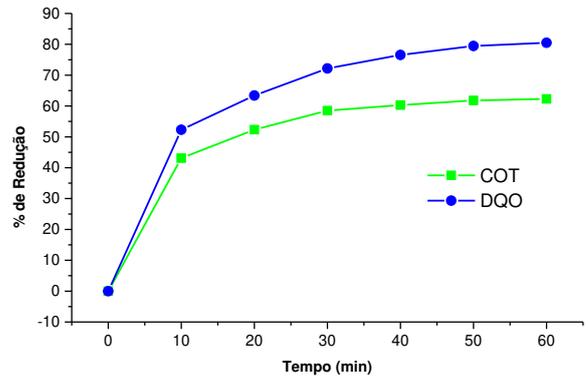
Experimento 26 da matriz de Box-Behnken



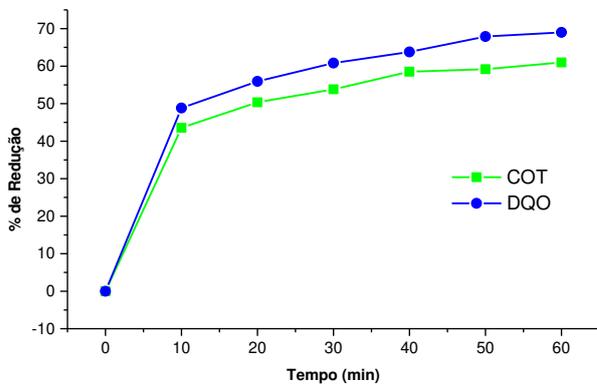
Experimento 27 da matriz de Box-Behnken



Experimento 28 para a matriz de Box-Behnken



Experimento 29 da matriz de Box-Behnken



Experimento 30 da matriz de Box-Behnken

