UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

GISELLA ROSSANA LAMAS SAMANAMUD

**Estudo da Aplicação de ZnO Fotoirradiado com Luz Solar no Tratamento
de Efluentes de Laticínios**

Lorena – SP

2011

GISELLA ROSSANA LAMAS SAMANAMUD

**Estudo da Aplicação de ZnO Fotoirradiado com Luz Solar no Tratamento
de Efluentes de Laticínios**

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

Orientador: Prof. Dr. Hércio José Izário Filho

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Março, 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

Lamas Samanamud, Gisella Rossana

Estudo da aplicação de ZnO fotoirradiado com luz solar no tratamento de efluentes de laticínios / Gisella Rossana Lamas Samanamud. -- ed.reimpr.,corr.-- 2011.

161 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, 2011.

Orientador: Hécio José Izário Filho.

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

628.349.094.3 – CDU

DEDICATÓRIA

A minha família com gratidão por sua compreensão, paciência e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

E, pela satisfação de poder contribuir um pouco mais para um mundo cada vez mais sustentável.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Hécio José Izário Filho, por sua orientação e por contribuir com o meu desenvolvimento profissional, e modelo para me tornar futuramente uma boa orientadora.

Aos membros da banca as professoras Dra. Teresa Cristina Brazil Paiva e Dra Maria Regina Aquino Silva pelo incentivo e pelos conselhos durante a argüição. Aos membros suplentes Dr. Marco Aurélio Kondracki de Alcântara e Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira.

Ao Sr. Eduardo e Sr. José Luiz, bem como os amigos da Cooperativa de Laticínios de Guaratinguetá – CLG (Jessé e Fernando), pela confiança, pela amizade e por fornecer o efluente e o lodo utilizado neste estudo.

Ao Dr. Marcos Fernandes de Oliveira, químico de Pesquisa e Desenvolvimento da DuPont do Brasil e todo o pessoal envolvido na preparação das placas metálicas.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais, especialmente ao Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior e técnicos pela atenção concedida e ao Departamento de Ciências Básicas e Ambientais, especialmente ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Guimarães Cobra pelo auxílio e conselhos.

Aos professores que sempre tiveram uma palavra amiga e muito apoio durante este trabalho no Departamento de Engenharia Química, em especial aos professores, Dr. Messias Borges Silva por sua grande generosidade e conhecimento e, Dr. Carlos Roberto de Oliveira Almeida pelo exemplo de vida e religiosidade. Uma parte de vocês contribuiu muito no meu amadurecimento e caráter.

Aos meus amigos, verdadeiros tesouros, presentes em todos os momentos, André Luiz de Souza, Carla Cristina de Almeida Loures, Ivy dos Santos Oliveira. Sem vocês, isto não teria sido tão divertido. E, também aos meus novos amigos e companheiros dedicados, Ana Paula Rodrigues, Bruno Fernando cuja generosidade e comprometimento são incomparáveis, Talita Rigoto, Lucinha, Bruno Cortez, Rosângela, Francisco Ribeiro, Tia Leo e Tia Nellye, ao

carioca que vai ser papai Alessandro, Luciano e Félix, além de minha companheira de fins de semana, Neguinha.

Aos técnicos e estagiários que de alguma forma contribuíram e muito para este trabalho em especial ao Brandão por seus comentários engraçados e todo o apoio, sobretudo no início e final do Mestrado, também Rafael (1) e (2), Eduardo, Demir, Douglas, Nathália Medeiros, Juliana, Mariana, Mateus, Adailton e Rodrigo Mori.

Aos meus companheiros e precessores, pessoas incríveis e extremamente profissionais, André Luiz Peixoto, Rodrigo Salazar e Juliana Carrocci que além de todos os conselhos criaram um grande vínculo de amizade.

Às pessoas que também contribuíram no decorrer do trabalho, o pessoal da limpeza, manutenção, portaria, transporte, administração e ETE da Escola de Engenharia de Lorena em especial a Fátima da secretaria, Silvio Ballerini, ao Eng. Marco Ramos, Maurício, Cheiza, pessoal da AFFA e biblioteca do Campus I da Escola de Engenharia de Lorena, em particular à Regina Célia Elias França Horta, Joel Ribeiro da Cunha e Maria Auxiliadora.

À minha família Carlos Javier Lamas Rosado, Maria Rossana Samanamud de Lamas, Jérika Suely Lamas, Mario Javier Lamas, Panda Mishima, Shanti Li e Brian Patrick Foor, por sua paciência e compreensão durante esse longo período de ausência e dedicação quase exclusiva a este trabalho.

Aos colegas e amigos da The House pelo incentivo e cooperação para este trabalho e a minha amiga Ximena Célia Mendez Cubillos pelos conselhos e experiência no mundo acadêmico.

RESUMO

LAMAS SAMANAMUD, G. R. **Estudo da aplicação de ZnO fotoirradiado com luz solar no tratamento de efluentes de laticínios**. 2011. 161p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

Os produtos lácteos são tidos como os alimentos mais perfeitos para o homem devido ao seu alto valor nutritivo. Entretanto, esses produtos vêm refletidos na elevada carga orgânica de efluente gerado. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são métodos químicos baseados na geração de radicais hidroxilas, que promovem a oxidação de compostos orgânicos. O uso de semicondutores no tratamento de efluentes tem sido de grande interesse devido à sua alta eficiência, estabilidade fotoquímica, natureza não-tóxica e baixo custo, especialmente quando a luz do sol é usada como fonte de irradiação. O uso de Óxido de Zinco (ZnO), por exemplo, além de mais econômico, absorve uma fração maior de espectro UV e tem melhor desempenho em pH neutro. Este estudo consistiu em avaliar a aplicação e eficiência da fotocatalise heterogênea (POA) solar com ZnO em termos de percentual de degradação de Carga Orgânica Total (COT) para um posterior tratamento biológico aerado visando melhorar as condições de despejo do efluente de modo a preservar o ecossistema e economia dos recursos naturais. O sistema POA consistiu de um volume fixo de efluente de 3L, de uma chapa metálica 800 x 250 mm revestida com uma formulação de tinta contendo ZnO, um reservatório de vidro, uma bomba centrífuga e aberto para absorção de radiações UV solar. Os resultados foram obtidos e analisados a partir do método de planejamento de experimentos em termos de percentual de degradação de COT. O melhor resultado apresentou um percentual de degradação de COT de 31,5% onde os níveis das variáveis estudadas ocorreram em pH 8,0 em chapa de ZnO com espessura de 100 micrômetros (μm), utilizando o efluente in natura e o tempo total de reação de 3 h (180min). O efluente tratado pelo POA solar com ZnO foi submetido ao tratamento biológico aerado. O pH ótimo e a concentração de lodo foram de 6,0 e 5,0 mg/L, respectivamente. O percentual de degradação de COT para os tratamentos combinados foi de 75,1 % para o efluente de laticínios utilizado neste estudo. Isto sugere que o tratamento por POA utilizando ZnO seguido de um Tratamento Biológico Aerado seria uma alternativa promissora no tratamento de efluentes de laticínios.

Palavras-chave: Tratamento de Efluentes Líquidos. Processos Oxidativos Avançados. Fotocatalise Heterogênea. Planejamento de Experimentos.

ABSTRACT

LAMAS SAMANAMUD, G. R. **Study of application of ZnO using solar photoirradiation in dairy wastewater**. 2011. 161p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

Dairy products are the most perfect type of food for men due to its high nutritive value reflected on its high organic load of wastewater generated. The Advanced Oxidation Processes (AOP) are chemical methods based on the generation of hydroxyl radicals that promote the oxidation of organic compounds. The use of semiconductors in wastewater treatment has been of great interest owing to its high efficiency, photochemical stability, non-toxic nature and lower costs, especially when sunlight is used as source of irradiation. The use of Zinc Oxide (ZnO), for instance, besides being more economic, it also absorbs a greater range of UV spectrum and it has a better performance on neutral pH. This study consisted in evaluating the application and efficiency of solar photocatalytic oxidation (AOP) with ZnO in percentage terms of removal of Total Organic Carbon (TOC) prior to an aerobic biological treatment aiming to improve the conditions of the disposal of this wastewater in order to conserve the water environment and saving natural resources. The AOP system consisted of a working volume of 3 L, a sheet metal 800 x 250 mm covered with a paint formula containing ZnO, a glass vessel, a pump and an open system in order to collect solar UV radiation. The results were obtained and analyzed from design of experiments in terms of percentage of removal of TOC. The maximum percentage was found to be 31.5 % of removal of TOC and at pH 8.0, thickness of the sheet containing ZnO of 100 micrometers (μm), wastewater in natura and total time of reaction of 3 h (180 min). The solar AOP with ZnO treated wastewater was subjected to an aerobic biological treatment. The optimum pH and sludge loading were of 6.0 and 5.0 mg/L, respectively. The combination of both treatments resulted in 75.1 % of removal of TOC from the dairy wastewater used in this study. This suggests that the AOP using ZnO followed by an aerobic biological treatment would be a promising alternative for the treatment of dairy wastewater.

Keywords: Liquid Wastewater Treatment. Advanced Oxidation Process. Heterogeneous Photocatalysis. Design of Experiments.

Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama geral da produção de laticínios	29
Figura 2 – Fluxograma da limpeza CIP SBRT (2007)	34
Figura 3 – Organograma das classes de tratamento de efluentes	38
Figura 4 – Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico	44
Figura 5 – Esquema convencional de tratamento por lodo ativado	51
Figura 6 – Distribuição de oxigênio em um floco de lodo ativado	52
Figura 7 – Curva analítica para a determinação espectrofotométrica de Cor	68
Figura 8 – Filmes de polímero seco mostrando a disposição de partículas de TiO_2 para espessuras de 50 e 100 μm	76
Figura 9 – Esquema do sistema fotocatalítico: Reator Solar com placa metálica revestida com ZnO PA e inclinação de 23° , recipiente de vidro e bomba centrífuga BOMAX de vazão de 13L/min	77
Figura 10 – Sistema empregado no tratamento biológico em recipientes de 0,75 L para o efluente de laticínios	83
Figura 11 – Efluente lácteo <i>in natura</i>	84
Figura 12 – Características do efluente na faixa de pH de 4,0 a 8,0	86
Figura 13 – Características do efluente na faixa de pH de 4,0 a 8,0, após 1h de decantação	87
Figura 14 – Difratograma de ZnO PA por XRD (Difração Raios X)	89
Figura 15 – Difratograma de ZnO Técnico por XRD (Difração Raios X).....	89
Figura 16 – Micrografia com 100x do ZnO PA (a) e ZnO técnico (b).....	90
Figura 17 – Micrografia com 1000x do ZnO PA (a) e ZnO técnico (b)	90
Figura 18 – Micrografia das chapas de 100 μm (a) e 50 μm (b) de ZnO PA	91
Figura 19 – Análise residual do percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT	97
Figura 20 – Histograma de resíduos do percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT	97
Figura 21 – Gráfico de efeitos principais para percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT	98

Figura 22 – Gráfico das interações de 2ª ordem do percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT	100
Figura 23 – Gráfico de Resíduo para Percentual de Degradação em COT	103
Figura 24 – Gráfico de Superfície do Percentual de Redução de COT vs Espessura, pH	104
Figura 25 – Micrografia do lodo condicionado para tratamento biológico do efluente lácteo após POA 400 X ciliados (a) e (b) e rotíferos (a) e (c) 1000 X	106
Figura 26 – Gráfico de Probabilidade do percentual de degradação do efluente no tratamento combinado de POA (ZnO fotoirradiado) e SBA para efluente lácteo em relação ao COT ..	108
Figura 27 – Gráfico de efeitos principais para percentual de degradação do efluente no tratamento combinado de POA (ZnO fotoirradiado) e SBA para efluente lácteo em relação ao COT	109
Figura A1	139
Figura C1.....	147
Figura D1	149
Figura E1	153
Figura F1	155
Figura G1	157

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição média do leite de vaca	24
Tabela 2 – Ranking mundial dos principais países produtores de leite de vaca – 2007	26
Tabela 3 – Ranking da produção anual de leite por estado no Brasil - 2007	27
Tabela 4 – Industrialização do leite no Brasil	29
Tabela 5 – Produtos lácteos da CLG	31
Tabela 6 – Parâmetros analisados e valores mínimos e máximos obtidos para efluentes lácteos	34
Tabela 7 – Parâmetros analisados e valores obtidos na indústria de laticínios	35
Tabela 8 – Classificação dos corpos de águas doces e seus possíveis usos	36
Tabela 9 – Parâmetros e características para as Classes 1, 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/05	37
Tabela 10 – Características de alguns processos de separação por membrana	39
Tabela 11 – Tipos de métodos empregados para o tratamento do efluente lácteo, bem como estudos e resultados pertinentes ao processo utilizado, sua aplicabilidade e eficiência	56
Tabela 12 – Concentrações dos padrões e respectivas medidas para a curva analítica para a determinação de cor	67
Tabela 13 – Formulação da tinta esmalte branco contendo ZnO PA	74
Tabela 14 – Etapa de completagem na elaboração da tinta contendo ZnO PA	74
Tabela 15 – Variáveis de controle e seus níveis para a execução dos experimentos do desenho experimental no reator solar	78
Tabela 16 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L_8 para o planejamento experimental do tratamento fotocatalítico do efluente lácteo.....	78
Tabela 17 – Variáveis de controle e seus níveis para a execução dos experimentos da matriz de superfície de resposta	80
Tabela 18 – Matriz de superfície de resposta para o tratamento fotocatalítico do efluente lácteo.	80
Tabela 19 – Variáveis de controle e seus níveis para o Arranjo Ortogonal L_4 para o SBA.....	81
Tabela 20 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L_4 para o SBA	81

Tabela 21 – Caracterização do efluente bruto e comparação com os valores permitidos pela legislação	85
Tabela 22 – Densidade específica de ZnO PA e Técnico	91
Tabela 23 - Efeito da conservação da temperatura sobre o leite bruto no número e tipo de bactérias	91
Tabela 24 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L ₈ para o processo fotocatalítico com ZnO utilizado no tratamento do efluente lácteo	94
Tabela 25 – Parâmetros monitorados dos experimentos realizados para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO	94
Tabela 26 – Percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT	95
Tabela 27 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L ₈ e percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT	96
Tabela 28 – Análise de variância do modelo polinomial de primeira ordem da planilha para o tratamento fotocatalítico do efluente lácteo	99
Tabela 29 – Planilha para metodologia de superfície de resposta para o processo fotocatalítico com ZnO utilizado no tratamento do efluente lácteo e os parâmetros monitorados	101
Tabela 30 – Planilha para metodologia de superfície de resposta utilizando 2 fatores e 15 corridas em duplicata e percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT	101
Tabela 31 – Análise de variância do modelo polinomial para a metodologia de superfície de resposta para o tratamento fotocatalítico do efluente lácteo	105
Tabela 32 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L ₄ e percentual de degradação do efluente para o tratamento combinado do POA otimizado e SBA em relação ao COT	107
Tabela 33 – Análise de variância do modelo polinomial de primeira ordem da planilha para o tratamento combinado de POA- ZnO e SBA para efluente lácteo em relação ao COT	109
Tabela 34 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L ₄ e percentual de degradação do efluente para o tratamento por SBA do efluente bruto em relação ao COT	110
Tabela 35 – Caracterização do efluente bruto e após o processo combinado POA + SBA, percentual de redução e valores permitidos pela legislação	111
Tabela 36 – Caracterização do efluente tratado após processo combinado POA + SBA e valores permitidos pelo Artigo 18 da CETESB	113
Tabela A1	138
Tabela C1	146

Tabela C2147

Tabela D1149

Tabela E1152

Tabela F1155

Tabela G1156

Tabela H1159

Tabela H2159

Lista de Siglas

ANUALPEC	Anuário da Pecuária Brasileira
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
CBCL	Confederação Brasileira de Cooperativas de Laticínios
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CI	Carbono Inorgânico
C.I.P	<i>Cleaning in place</i>
CLG	Cooperativa de Laticínios de Guaratinguetá
CNA	Confederação Nacional da Agricultura
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total (<i>TOC total organic carbon</i>)
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio para 5 dias
DECON	Defesa do Consumidor
DPA	<i>Dairy Partners America</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESD	Extrato Seco Desengordurado
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
FA	Filtro Anaeróbio
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of United Nations</i>
FB	Filtro Biológico
FP	Filtro Prensa
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LAB	Lodo Ativado Fluxo Batelada
LAC	Lodo Ativado Fluxo Contínuo Tanque em Concreto
LAS	Lodo Ativado Fluxo Contínuo Tanque no Solo
LOM	Departamento de Materiais
LS	Leito de Secagem
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
UTN	Unidade de Turbidez Nefelométrica
O & G	Óleos e Graxas
OCB	Organização das Cooperativas Brasileiras
OD	Oxigênio Dissolvido
OR	Osmose Reversa
PA	Pro Análise
PBA	Processo Biológico Aeróbio
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
SBRT	Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas
S.I.F.	Serviço de Inspeção Federal
SP	São Paulo

ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo
UF	Ultrafiltração
UHT	<i>Ultra High Temperature</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
XRD	Difração Raio – X

Lista de Símbolos

"	segundo
•OH	radical hidroxila
°C	graus Celsius
°D	graus DORNIC (medida de acidez através da metabolização da lactose a ácido láctico)
θ	ângulo
λ	comprimento de onda
μm	micrômetro (micra)
μW	microWatts
AO7	corante acid orange 7
BC	banda de condução
BV	banda de valência
CF4	escorrimento em viscosímetro Ford 4
cm^2	centímetro quadrado
Cps	caráter por segundo
E^0	potencial de oxidação
e^-	elétron
Eq.	Equação
Ex	exemplo
g	grama
h	hora
h^+	lacuna
H_2O_2	peróxido de hidrogênio
hv	radiação UV
J	Joule
kcal	kilocaloria
kg	kilograma
L	litro
m^3	metros cúbicos
mg	miligrama
mg O_2	miligrama de oxigênio
mL	mililitro
mm	milímetros
mV	milivolts
nm	nanômetro
O_3	ozônio
Pt/Co	platina/cobalto
t	tonelada
TiO_2	dióxido de titânio
u.a.	unidade arbitrária
v/v	volume/ volume
Vis	visível
W	Watts
ZnO	óxido de zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 O LEITE	23
2.1.1 Aspectos Históricos do Leite como Fonte de Alimento	23
2.1.2 Composição Química do Leite	23
2.1.3 Tipos de Leite e suas Características	24
2.1.4 Derivados do Leite	24
2.2 A INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS	26
2.2.1 A Cooperativa de Laticínios de Guaratinguetá -CLG	31
2.3 EFLUENTE LÁCTEO	32
2.3.1 Efluente Lácteo	32
2.4 LEIS AMBIENTAIS REGULAMENTADORAS	35
2.5 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	38
2.5.1 Processos Físicos	38
2.5.2 Tratamento Eletroquímico	40
2.5.3 Os Processos Oxidativos Avançados (POAs)	41
2.5.3.1 Radiação Ultravioleta (UV)	42
2.5.3.2 Fenton	42
2.5.3.3 Fotocatálise Heterogênea	43
2.5.3.3.1 O uso do ZnO fotoirradiado como inovação tecnológica	46
2.5.4 Processos Biológicos	49
2.5.4.1 Processos Aeróbios	50
2.5.4.2 Processos Anaeróbios	53
2.5.5 Processos Combinados	54
2.6 ESTADO DA ARTE DO TRATAMENTO DO EFLUENTE LÁCTEO	55

3 OBJETIVO	58
4 MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO DA AMOSTRA	59
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	59
4.2.1 Reagentes	59
4.2.2 Equipamentos	60
4.2.3 Determinação de pH	60
4.2.4 Determinação de Turbidez	60
4.2.5 Determinação de Cloretos	61
4.2.6 Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	61
4.2.7 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	62
4.2.7.1 Razão de Biodegradabilidade	62
4.2.8 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	62
4.2.9 Determinação de Fósforo	63
4.2.10 Determinação de Nitrogênio (Amoniacal e Orgânico)	64
4.2.11 Determinação de Sólidos	64
4.2.11.1 Sólidos Totais (ST)	65
4.2.11.2 Sólidos Totais Fixos (STF)	65
4.2.11.3 Sólidos Totais Voláteis (STV)	65
4.2.12 Determinação de Óleos e Graxas	66
4.2.13 Determinação de Cor	67
4.2.14 Determinação de Íon Ferroso (Fe^{2+})	68
4.2.15 Análise de Boro	68
4.2.16 Análise de Cobre, Cádmio, Níquel, Chumbo, Manganês, Cromo e Zinco	69
4.2.17 Análise de Cianeto	69
4.2.18 Análise de Flúor	69
4.2.19 Análise de Materiais Sedimentáveis	69

4.2.20 Planejamento de Experimentos	70
4.2.20.1 Método Taguchi	70
4.2.20.2 Análise de Variância (ANOVA).....	70
4.2.20.3 Razão Sinal Ruído	71
4.2.20.4 Metodologia de Superfície de Resposta.....	72
4.3 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UTILIZANDO ZnO FOTOIRRADIADO	73
4.3.1 Seleção do Tipo de ZnO como Fotocatalisador	73
4.3.2 Preparação das Placas Metálicas	73
4.3.3 Preparação da Pintura	75
4.3.4 O Sistema Fotocatalítico (Reator Solar)	76
4.3.5 Planejamento Experimental	77
4.3.5.1 Procedimento 1A para o Planejamento Experimental	78
4.3.5.2 Procedimento 1B para o Planejamento Experimental	79
4.3.6 Metodologia de Superfície de Resposta para o Efluente Lácteo	79
4.3.6.1 Procedimento para Matriz de Superfície de Resposta	81
4.4 SISTEMA BIOLÓGICO AERADO (SBA)	81
4.4.1 Condicionamento do Lodo	82
4.4.2 Procedimento para o SBA	82
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO EFLUENTE	84
5.2 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UTILIZANDO ZnO FOTOIRRADIADO	88
5.2.1 Seleção do Tipo de ZnO.....	88
5.2.2 Análise Micrográfica das Placas Metálicas	91
5.2.3 Delineamento Experimental	92
5.2.4 O Arranjo Ortogonal Taguchi L ₈	93
5.2.5 Otimização do Processo por Superfície de Resposta	100
5.3 PÓS-TRATAMENTO PELO SBA	105

5.3.1 Micrografias do Lodo Condicionado	105
5.3.2 Análise do Tratamento Combinado POA e SBA	106
5.4 CARACTERIZAÇÃO FINAL DO EFLUENTE TRATADO	111
6 CONCLUSÕES	114
REFERÊNCIAS	116
ANEXO A.....	137
ANEXO B.....	140
ANEXO C.....	145
ANEXO D.....	148
ANEXO E	150
ANEXO F	154
ANEXO G	156
ANEXO H	158
ANEXO I	160

1 INTRODUÇÃO

Os produtos lácteos são tidos como os alimentos mais perfeitos para o homem devido ao seu valor nutritivo excepcional, que se reflete em seus componentes: carboidratos, gorduras, sais minerais, vitaminas e água. Logo, um efluente gerado numa indústria de laticínios consiste em uma alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (GOBLOS et al., 2008).

Uma solução para essa alta carga de matéria orgânica se torna urgente devido às exigências mais restritas quanto ao seu tratamento e a sua destinação. Os métodos de tratamento deste efluente não são ainda suficientes para garantir um descarte direto do mesmo, em parte porque o investimento a ser feito é muito alto. Por isso, métodos e alternativas para um tratamento cada vez mais eficiente estão sendo estudados e propostos (PETERNEL et al., 2007).

A partir das décadas de 70 e 80, uma conscientização maior em relação ao problema ambiental levou pesquisadores a estudar a aplicabilidade de novas técnicas e metodologias, que atendessem as exigências cada vez mais rigorosas quanto à preservação ambiental, bem como, o controle da emissão e descarte de poluentes. Para que se possa exercer o controle da poluição e atender a legislação ambiental, definiram-se padrões e indicadores de qualidade. No caso da água: concentração de oxigênio, fenóis e Hg, pH, temperatura, dentre outros requisitos de água (BRAGA et al., 2005).

Assim, foram estabelecidas estações de tratamento de efluentes (ETE) que variam conforme as características do processo, pois dependem do volume, da concentração e composição do tipo de efluente processado e do reuso ou não destas águas. Dentre os métodos convencionais pode-se citar os métodos de tratamento biológicos, tais como sistemas biológicos aeróbicos, processamento com lodo ativado e filtros biológicos e alguns processos físicos, como o uso de membrana de ultra filtração, nano filtração e outros tipos de filtros.

Dentre os métodos químicos, os POAs são uma classe de processos baseados na geração de radicais hidroxilas, espécies altamente reativas, que promovem a oxidação de compostos orgânicos. Nos últimos anos, foram estudados vários POAs, incluindo aplicações de tecnologias, tais como ozonização, Fenton e Foto-Fenton, UV/ozônio (O_3), UV/peróxido de hidrogênio (H_2O_2), UV/dióxido de titânio (TiO_2), UV/ZnO, para a degradação de compostos orgânicos em efluentes (SALAZAR, 2009).

O uso de TiO_2 e ZnO como fotocatalisadores semicondutores para remoção ambiental de compostos orgânicos tem sido de grande interesse devido à sua alta eficiência, estabilidade fotoquímica, natureza não-tóxica e baixo custo, especialmente quando a luz do sol é usada como fonte de irradiação (DANESHVAR et al., 2004).

A inovação deste estudo consistiu na degradação do efluente de laticínios por processos catalíticos usando ZnO como alternativa ao TiO_2 . Além de ser mais econômico, o ZnO tem a vantagem de absorver uma fração maior de espectro UV, tendo o mecanismo de fotodegradação similar ao do TiO_2 . Quanto ao processo como um todo, o ZnO também se mostra mais vantajoso, uma vez que seu desempenho é melhor em pH neutro (ou levemente ácido ou alcalino), que é preferível do ponto de vista operacional e ambiental.

Este estudo foi desenvolvido nos laboratórios de Absorção Atômica, laboratório de Engenharia Química e ETE da Escola de Engenharia de Lorena – USP. O efluente utilizado foi procedente da Cooperativa de Laticínios de Guaratinguetá - CLG/ SP.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O LEITE

2.1.1 Aspectos Históricos do Leite como Fonte de Alimento

A alimentação é fundamental para a sobrevivência dos seres vivos. Ao longo da evolução humana ela também esteve presente e continua sendo constantemente modificada, determinando inclusive o período em que as pessoas viveram, seus hábitos, sua cultura e sua história.

De acordo com o Centro de Inteligência do Leite (2006), após domesticar animais, o homem primitivo descobriu também o uso do leite como fonte de alimentação, tornando-se assim símbolo de vida, fertilidade e fartura.

Com o aumento da demanda por leite e o descobrimento dos rebanhos fizeram com que, em meados do século dezenove, surgisse um novo recurso para conservar o leite, a pasteurização que assegurava as propriedades nutricionais e digestivas do leite por mais tempo (SIMÃO REIS et al., 2000).

A importância de tal benefício foi aprimorada, com a revolução industrial, quando ganhou impulso a refrigeração comercial e doméstica. A partir de então, a massificação da produção de leite e derivados disparou, passando a apresentar constantes variações em torno da mesma matéria-prima, ao modernizar a produção, a oferta e a conservação dos produtos lácteos (CENTRO DE INTELIGÊNCIA DO LEITE, 2006).

2.1.2 Composição Química do Leite

O leite é procedente da secreção da glândula mamária das fêmeas no período de lactação, essencial para a alimentação do recém-nascido e ao homem até quando adulto (TRONCO, 1996), apresentando na sua composição água, proteínas (caseína representando nos 3,2% de total protéico médio do leite cerca de 80% além de lactoglobulina e lactoalbumina provenientes do soro), carboidratos (sendo a lactose o mais representativo), lipídeos (representada principalmente pelos triglicerídeos sendo base para fabricação de creme de leite e manteiga), vitaminas (sendo fonte de vitaminas A, riboflavina ou B2, cianocobalamina ou B12) e minerais (como cálcio e fósforo) que juntos auxiliam na manutenção do equilíbrio orgânico resultando num valor energético de 670 kcal/L, além de

uma reposição mineral essencial para o bom funcionamento metabólico e estrutural dos organismos (Lobato, 1997).

Os elementos constituintes do leite bem como sua composição média percentual de cada um, são representados na Tabela 1.

Tabela 1 - 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)

2.1.3 Tipos de Leite e suas Características

Segundo o Centro de Inteligência do Leite (2006), o leite é classificado segundo as características do mesmo, seja na maneira em que ele é captado, tratado ou envasado ou algum tipo de aditivo utilizado para melhorar as suas propriedades ou prolongar a vida útil para consumo. Seguem os diversos tipos de leite existentes hoje no mercado: leite cru, pasteurizado, UHT ou Longa Vida, tipo A, tipo B, tipo C, esterilizado, homogeneizado, funcional. Além disso, há também os tipos de leite em relação à quantidade de gordura do mesmo e seus aditivos: leite integral, semi e desnatado, enriquecidos (com ferro, cálcio, vitaminas, ômega, lactose reduzida, com fibras) dentre outros.

Segundo Carrocci (2009) a variação do pH pode influenciar nas características físicas do efluente, bem como a cor e a turbidez. Esta é também responsável pela obtenção dos mais diversos derivados de leite.

2.1.4 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 decorrente da fermentação (iogurte), da coagulação

(queijos), do tratamento térmico (doce de leite, leite condensado) ou da utilização de um dos componentes do leite, como o creme de leite e manteiga.

- 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* (BRANDÃO, 1995; TAMINE; ROBINSON, 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 a 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, a adição de ingredientes ou características próprias de cada um como composição, textura dentre outros (BRANDÃO, 1987).

- 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 (SIMÃO REIS et al., 2000).

- 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 (SIMÃO REIS et al., 2000).

- 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, sendo comercializado na forma de pasta ou de tabletes (SIMÃO REIS et al., 2000).

- 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 A INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

Quando se fala da indústria de laticínios primeiramente deve-se entender como ela é formada ou constituída. Ela depende do leite, desde sua produção até o momento em que ele chega à indústria (EMBRAPA, 2009).

Segundo FAO (2008), no âmbito da produção, o Brasil é considerado atualmente como o sexto maior produtor de leite do mundo, ficando atrás da União Européia - que se configura como o maior produtor mundial, dos Estados Unidos, da Índia, da China e da Rússia, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Ranking mundial dos principais países produtores de leite de vaca – 2007.

Posição	Países	Produção de Leite (mil t)	Percentual do Total	Percentual Acumulado
1º	Estados Unidos da América	84.189	15,02	15,02
2º	Índia	42.140	7,52	22,54
3º	China	32.820	5,86	28,39
4º	Federação Russa	31.950	5,70	34,09
5º	Alemanha	27.900	4,98	39,07
6º	Brasil	25.327	4,52	43,59
7º	França	23.705	4,23	47,82
8º	Nova Zelândia	15.842	2,83	50,65
9º	Reino Unido	14.450	2,58	53,22
10º	Ucrânia	12.300	2,19	55,42
	Outros	249.864	44,58	100,00
TOTAL		560.487	100	

Fonte: Adaptada de FAO (2008)

Além do ranking mundial, há também a classificação da produção de leite nos diferentes estados do Brasil (IBGE, 2008). Assim, como mostrado na Tabela 3, Minas Gerais é o líder em produção de leite..

Tabela 3 - Ranking da produção anual de leite por estado no Brasil – 2007.

	Estados	Produção de Leite (milhões de L)	Produtividade (L/vaca)	Produtividade (L/hab.)
1	Minas Gerais	7.275	1.463	377
2	Rio Grande do Sul	2.944	2.222	278
3	Paraná	2.701	1.998	263
4	Goiás	2.639	1.154	467
5	Santa Catarina	1.866	2.321	318
6	São Paulo	1.627	1.078	41
7	Bahia	966	546	69
8	Rondônia	708	714	487
9	Pernambuco	662	1.385	78
10	Mato Grosso	644	1.140	226
11	Pará	643	637	91
12	Mato Grosso do Sul	490	974	216
13	Rio de Janeiro	463	1.129	30
14	Espírito Santo	438	1.126	131
15	Ceará	416	816	51
16	Maranhão	336	642	55
17	Sergipe	252	1.273	130
18	Alagoas	243	1.389	80
19	Rio Grande do Norte	214	849	71
20	Tocantins	214	463	172
21	Paraíba	170	798	47
22	Acre	80	544	122
23	Piauí	76	396	25
24	Distrito Federal	36	1.800	15
25	Amazonas	20	513	6
26	Amapá	6	750	10
27	Roraima	6	333	15
	Brasil	26.134	1.237	142

Fonte: IBGE – Pesquisa da Pecuária Municipal (2008)

O segmento de processamento, formado por empresas nacionais, multinacionais e cooperativas de produtores, é responsável por importantes transformações na cadeia produtiva, como, por exemplo, possibilitar a aquisição de tanques de resfriamento pelos produtores, por meio de sua intermediação financeira; induzir a adoção de tecnologia intensiva de pastagens e aprimoramentos na gestão das unidades produtivas, contribuindo para a competitividade da cadeia láctea nacional (IBGE, 2008).

Além disso, esse segmento tem uma elevada importância e contribuição nas exportações brasileiras. O Brasil, durante muitos anos, foi considerado um tradicional importador desses produtos. Entretanto, essa situação foi modificada a partir de 2004. Deste modo, o Brasil vem deixando cada vez mais de ser apenas um importador de produtos lácteos, passando a ocupar a posição de exportador (IBGE, 2008).

Segundo a EMBRAPA (2008), o leite é extremamente importante não apenas por seu valor nutritivo, mas também por sua importância econômica e social, sendo um dos sistemas agro-industriais brasileiros mais significativos do país, gerando mais de três milhões de empregos e agregando mais de R\$ 6 bilhões ao valor da produção agropecuária nacional. Ainda assim, a produtividade é baixa quando comparada a de outros países, provavelmente em consequência da redução da competitividade por custos mais elevados na produção.

Para que os fornecedores se mantenham na atividade, eles precisam, portanto, profissionalizar o setor e serem mais eficientes. Aqueles que não se adequam às novas regras de mercado trocam para a pecuária de corte, ou entram para o mercado informal, ou migram para as cidades, o que pode acarretar um problema social (EMBRAPA, 2008).

Recentemente, os grupos multinacionais vêm adquirindo laticínios nacionais, provocando um intenso processo de concentração. Alguns grupos nacionais e cooperativas estão desenvolvendo parcerias visando também essa estratégia de expansão. Já, as unidades de menor porte ou são fechadas ou adquiridas por outros grupos maiores, com maior poder econômico. É claro que o principal fator de competitividade ainda é a qualidade do leite ou a sua melhoria (LEITE BRASIL, 2008).

As unidades de beneficiamento apresentam detalhes e diferenças entre processos, procedimentos e produtos. Um esquema geral pode ser resumido conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama geral da produção de laticínios. Fonte: Brião (2007).

Neste mesmo aspecto, são elucidados na Tabela 4, a industrialização do leite e o volume necessário para a produção de derivados dentre outros.

Tabela 4 – Industrialização do leite no Brasil.

Produto	Volume de Leite* (bilhões de L)	Percentual do Total (%)
Queijos	6,3	34
Leite longa vida	4,9	26
Leite em pó	3,3	18
Leite pasteurizado	1,3	7
Leite condensado	0,9	5

*Leite industrializado em estabelecimentos sob o Serviço de Inspeção Federal - SIF

Fonte: Leite Brasil (2008)

A demanda da indústria de laticínios é fortemente dependente do aumento da população, do crescimento da renda e do interesse em produtos derivados do leite. Destacam-se entre estes produtos o leite longa vida e os de maior valor agregado como queijos, iogurtes e sobremesas. Nesse aspecto, os supermercados ganham grande importância, pois são os principais pontos de distribuição. Assim, o consumidor tem ao seu alcance produtos de forma cômoda e conveniente (VILELA et al., 2002).

A indústria de laticínios tem ganhado muito destaque, sobretudo na produção de queijo. Para se ter uma idéia, valores obtidos pelo Anuário da Pecuária Brasileira (ANUALPEC) em 2007 indicavam que a produção mundial e a brasileira deste derivado do leite era de 14.246 e 505 mil toneladas, respectivamente. O soro de leite é o principal subproduto no processamento do queijo na separação da coalhada (MAPA, 1996). Como exemplo, tem-se que na fabricação de 1 kg de queijo, em que são necessários 10 litros de leite, há a produção de 9 litros de soro, o que representa 90 % do total do volume do leite empregado, além de reter cerca de 55 % dos seus nutrientes (HOSSEINI et al., 2003). Os componentes principais do soro de queijo são a lactose (44-52 g/L), proteínas (<10 g/L), ácidos (<6 g/L), lipídeos (<6 g/L), sais minerais (<10 g/L) e 93 % de água (JELEN, 1992; SERPA, 2005). Além desses compostos, o soro contém gordura, ácido láctico, nitrogênio não protéico e vitaminas do complexo B (SISO, 1996; ESPOSITO et al., 2003). Estes valores são suficientes para se ter uma idéia do seu potencial nutricional e econômico, além de uma carga orgânica elevada.

A DQO pode compreender uma faixa de 50000-80000 mg/L e uma DBO de 40000-60000 mg/L (CRISTIANI-URBINA et al., 2000). Por isso, medidas devem ser tomadas para tratar este soro antes do descarte ou para o aproveitamento desse resíduo (SERPA, 2005). Grande parcela de soro de leite produzido no Brasil é ainda descartada em rios ou esgotos públicos, apesar de ser proibido pela legislação brasileira. O soro é deficiente em nitrogênio, dificultando sua estabilização por métodos convencionais de tratamento biológico (GIROTO; PAWLOWSKY, 2001). E, ao mesmo tempo é um substrato rico em fontes de carbono e outros nutrientes, sendo um substrato atraente para sua utilização em processos fermentativos por microrganismos.

Aproximadamente 50 % do soro mundialmente produzido é industrializado e transformado em bebidas fermentadas, sucos, aditivos para panificação, desidratado e usado como fonte energética e nutritiva, além de sofrer processos de concentração, separação das proteínas e lactose ou utilizado *in natura* na nutrição animal (SISO, 1996; SERPA, 2005). Entretanto, essas técnicas de separação e concentração apresentam alto custo, o que torna o processo algumas vezes economicamente inviável (de OLIVEIRA, 2008).

2.2.1 A Cooperativa de Laticínios de Guaratinguetá - CLG

Fundada em 14 de fevereiro de 1944, 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, Rio de Janeiro.

As marcas Maringá, Serramar e Milk Mix são as marcas de destaque da indústria. Os diversos tipos de produtos da CLG são dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Produtos lácteos da CLG.	
Produtos da CLG	
Leite pasteurizado tipo B - Serramar	
Leite pasteurizado tipo B – garrafa	
Leite pasteurizado tipo B – 200 mL	
Leite pasteurizado – Programa do Governo	
Milk mix morango – saco	
Milk mis pêssago – saco	
Milk mix frutas vermelhas – saco	
Milk mix coco – saco	
Milk mix vitamina – saco	
Milk mix morango – garrafa	
Milk mix pêssago – garrafa	
Milk mix frutas vermelhas – garrafa	
Milk mix morango – copo	
Milk mix morango – 200 mL	
Milk mix vitamina – 200 mL	
Manteiga Maringá	
Manteiga Serramar	
Manteiga bloco – 5 kg	
Requeijão tradicional	
Doce de leite	
Queijo minas frescal	
Coalhada – copo	

Fonte: CLG (2010)

Além dos produtos lácteos, seu principal segmento, a empresa atua na venda de produtos veterinários e defensivos agrícolas e rações para animais, sendo que, estes produtos são vendidos em sua cidade de origem.

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 que é rico em carga orgânica, no entanto, não é diretamente tratado pelo processo biológico, mas passa por processos físicos para a remoção de óleos e

gorduras que comprometem a eficiência do processo biológico. Além disso, é corrigido o pH, já que este pode variar de 2 a 11 dependendo do que está sendo produzido e, dos seus respectivos resíduos. Uma relação entre os sólidos presentes no efluente é imprescindível para o melhor desempenho do processo biológico. O efluente pré-tratado pode chegar a uma redução de até 95 % de DQO e pH 8,0 em condições ótimas. A implantação de um processo oxidativo avançado como pré-tratamento principalmente por fotocatálise, poderia ser economicamente viável. Além de já dar início a mineralização do efluente, este opera em um pH neutro, garantindo condições ideais para uma melhor eficiência no processo biológico.

2.3 EFLUENTE LÁCTEO

2.3.1 Efluente Lácteo

A indústria de laticínios gera um efluente caracterizado por elevada carga orgânica, rica em nutrientes e patógenos (USDA-SCS, 1992), que depende do tamanho, da lactação e dieta da vaca, ou seja, das características do leite. Além disso, a composição do efluente lácteo é influenciada significativamente pelo manejo do efluente, clima, condições operacionais e a descarga do efluente. Altas concentrações de N e P em meio aquático podem causar eutrofização das águas receptoras, resultar em uma concentração muito alta de nitrato que lixivia o lençol d'água e sobe à superfície (CAMERON et al., 1997) e, assim, comprometem a qualidade das águas (SMITH et al., 1999).

Já o efluente de fazendas leiteiras, que não é tratado corretamente, pode ser uma causa principal de poluição pontual (DUNNE et al., 2004). Isto pode levar a uma redução dos níveis de oxigênio dissolvido (OD) e, conseqüentemente, aos organismos aquáticos e águas receptoras (KLEES; SILVERSTEIN, 1992; RODGERS et al., 2008).

As águas provenientes da indústria de laticínios podem ser classificadas em dois grupos. O primeiro referente ao efluente da indústria de laticínios com uma taxa de fluxo elevado: o tratamento é geralmente realizado por meio de plantas de lodo ativado convencionais. O segundo que poderia ser chamado de “poluição pontual”, através da geração do efluente em fazendas ou unidades de transformação de leite pequenas (produção de queijo, por exemplo). Neste caso, embora cada vazão seja pequena (algumas centenas de litros por dia), a poluição global corresponde a quantias muito elevadas de efluente, e o tratamento do mesmo deve ser levado em conta antes do descarte ao ambiente natural. Por causa da sua eficiência e simplicidade, o tratamento biológico é o mais

apropriado, porém por se tratar de um efluente gerado em fazendas, muitas vezes carece de contribuição tecnológica, robustez, investimento, além de não poderem arcar com despesas de manutenção.

Uma parte deste efluente vem da lavagem da ordenha ou de equipamentos na produção do queijo. Eles normalmente contêm um pouco de leite e/ou soro e também ácidos ou produtos de lavagem básicos.

Entre as indústrias alimentícias, a indústria de laticínios é a mais poluente em volume (gerando 0,2 a 10 L de efluente por litro de leite processado) devido ao seu grande consumo de água. As águas de processo geram um volume de efluente que contribuem significativamente à produção de esgoto total (VOURCH et al., 2008).

O Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT (2007) descreve as etapas que envolvem o sistema CIP (*Cleaning in Place* ou Limpeza no Local) conforme a Figura 2, utilizado por empresas que necessitam uma limpeza interna frequente dos seus processos e, portanto requerem altos níveis de higiene como as indústrias de bebidas, de alimentos, farmacêuticas, cosméticos, inclusive a de laticínios.

Figura 2 – Fluxograma da limpeza CIP SBRT(2007) adaptada de Brum (2009).

No efluente lácteo, a água é parte fundamental do processo e a quantidade necessária é muito grande. O efluente lácteo é então produzido na lavagem dos equipamentos da ordenha de fazendas leiteiras, bem como, ao longo de todas as etapas da indústria de laticínios, inclusive na limpeza, sanitização, resfriamento, aquecimento.

Segundo Brum et al. (2009), qualquer etapa do processamento na indústria de laticínios gera grandes volumes de efluentes devido ao processo de higienização. Esta água de processo contém frações diluídas de produtos lácteos, resíduos orgânicos (proteínas, gorduras, carboidratos) e minerais (BALANEC et al., 2002). Os nutrientes presentes na composição do efluente produzido dependem do gado e do tamanho da produção, e do uso de água e detergentes na lavagem (SARI et al., 2005).

O efluente lácteo tem valores altos para DBO e DQO, sendo que eles são diferentes de acordo com o processo, têm níveis elevados de sólidos dissolvidos e gordura, óleos e graxa, e nutrientes como amônia ou minerais como o fósforo. O efluente lácteo geralmente não contém substâncias químicas tóxicas, porém, tem uma carga elevada de compostos orgânicos dissolvidos como proteínas do soro, lactose, gordura e minerais, além de ter um odor desagradável devido à decomposição de alguns contaminantes, o que gera uma situação comprometedor e insatisfatória à população vizinha a uma indústria de laticínios (BAISALI et al., 2006). Na Tabela 6 são dispostos os valores encontrados para indústrias de laticínios, referentes aos parâmetros analisados em seus efluentes lácteos provenientes do leite.

Tabela 6 – Parâmetros analisados e valores mínimos e máximos obtidos para efluentes lácteos.

Parâmetros	Valores obtidos na literatura
DQO (mg/L)	797 – 80.000 ^e
DBO (mg/L)	1.292 – 60.000 ^e
ST (mg/L)	545 – 15.720 ^c
STF (mg/L)	119 ^c
STV (mg/L)	426 – 10.900 ^c
N amoniacal (mg/L)	0,25 ^b – 657 ^a
N orgânico (mg/L)	16,5 ^b – 1.048 ^a
Óleos e graxas (mg/L)	100 – 4680 ^d
pH	2,5 – 8,0 ^a

Fontes: ^aSalazar (2009); ^bBanu et al. (2008); ^cPan et al. (2006); ^dMendes et al. (2006); ^eAlmeida et al. (2004)

Na maioria dos casos, o efluente lácteo não é contínuo, sendo gerado apenas algumas vezes ao dia quando as unidades de produção são limpas.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros analisados para os efluentes lácteos em relação ao leite e seus derivados.

Tabela 7 – Parâmetros analisados e valores obtidos na indústria de laticínios.

Produto	DBO (mg/L)	Sólidos suspensos (mg/L)	pH
Queijo	1.045	306	3,6
Manteiga	873	354	8,1
Leite condensado	7.291	-	7,8
Leite em pó	2.150	-	-
Secagem de soro	15	24	7,7
Leite	1.010	250	7,9

Fonte: Braile e Cavalcanti (1993)

Quando um processo de tratamento contínuo for usado, o efluente dever ser armazenado primeiro em um tanque, em que processos mecânicos e/ou químicos têm que ser usados para manter o meio homogêneo. Tais tanques têm duas desvantagens: ocupam espaço e pode ocorrer uma transformação microbiana inesperada. Para evitar a instalação do tanque podem ser utilizados processos ao ar livre como lagoas expostas ao ar, filtros de areias, fossas, dentre outros. A principal desvantagem é que estão à temperatura externa e o desempenho biológico é fortemente dependente da estação e do país, onde são instalados. Reatores que utilizam lodo têm a desvantagem de dependerem da composição e variação com o passar do tempo da população microbiana (diversidade microbiana e organização) e, também, das condições operacionais como carga, vazões, entre outros (CASTILLO et al., 2007).

Com o maior interesse na área ambiental e regulamentações mais severas, o despejo deve ser gerenciado de maneira cuidadosa e responsável. Essas exigências ambientais tornaram o tratamento da água mais caro. Em termos econômicos, minimizar os impactos ambientais torna-se um desafio. Dentre os novos tipos de tratamento, o ideal é aquele que conduza à maior degradação da matéria orgânica, gordura e nutrientes da indústria de laticínios (PATTNAIK et al., 2007).

2.4 LEIS AMBIENTAIS REGULAMENTADORAS

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências (CONAMA, 2005).

A Resolução CONAMA nº 357/05 considera que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas. Esta classifica ainda as águas doces como descrito na Tabela 8.

Tabela 8 – Classificação dos corpos de águas doces e seus possíveis usos.

Tipos de Classe	Destinados a:
I – Classe especial	abastecimento para consumo humano com desinfecção; preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral
II – Classe 1	abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado; proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário; irrigação de hortaliças e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo; proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas
III – Classe 2	abastecimento para consumo humano após tratamento convencional; proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário; irrigação de hortaliças, plantas frutíferas, parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; aqüicultura e à atividade de pesca
IV – Classe 3	abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário; dessedentação de animais
V – Classe 4	navegação; harmonia paisagística

No capítulo III (CONAMA), em que estão dispostas as Condições e Padrões de Qualidade das Águas, estão estabelecidos limites individuais para cada substância em cada classe, como mostrado na Tabela 9.

Quando ocorrer o lançamento de efluente em corpo receptor, o mesmo deverá apresentar características iguais ou melhores do que os padrões de qualidade das águas estabelecidas no CONAMA nº 357/05.

Também as possíveis interações entre as substâncias e a presença de contaminantes não listados nesta Resolução, passíveis de causar danos aos seres vivos, deverão ser investigadas utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos ou outros métodos cientificamente reconhecidos.

Tabela 9 – Parâmetros e características para as Classes 1, 2 e 3 da Resolução CONAMA nº 357/05.

Parâmetros	Classe 1	Classe 2	Classe 3
Aspecto	Natural	Natural	Natural
Cor verdadeira (mg Pt- Co/L)	natural do corpo d'água	75	75
COT (mg/L)	-	-	-
DBO (mg O ₂ /L)	3	5	10
DBO/DQO	-	-	-
DQO (mg O ₂ /L)	-	-	-
Fe (mg/L)	0,3	0,3	5,0
N amoniacal (mg/L)	3,7	3,7	5,0
N orgânico (mg/L)	-	-	-
Odor	Natural	Natural	Natural
Óleos e graxas (mg/L)	Ausente	Ausente	visualmente ausente
P total (mgP/L)	0,025	0,050	0,075
pH	6,0-9,0	6,0-9,0	6,0-9,0
Sólidos (mg/L)	500	500	500
Turbidez (UTN)	100	100	100

Fonte: Adaptada de CONAMA (2005)

O conjunto de parâmetros de qualidade deve ser monitorado periodicamente pelo Poder Público. Este, pode, a qualquer momento, acrescentar outras condições e padrões de qualidade, para um determinado corpo de água, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições locais, mediante fundamentação técnica.

No capítulo V do CONAMA nº 357/05 são descritas as diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água em que as normas e procedimentos são definidos pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH e Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos, pelos usos preponderantes mais restritivos da água, atuais ou pretendidos.

O não cumprimento ao disposto nesta Resolução acarretará aos infratores as sanções previstas pela legislação vigente.

A Resolução CONAMA n.º 357/05, que substituiu a Resolução CONAMA n.º 020/86 trouxe novos dispositivos legais, visando à melhoria da qualidade das águas superficiais.

Neste sentido, destaca-se o estabelecido nos parágrafos 2º e 3º, do artigo 38, da citada Resolução, transcritos a seguir:

§ 2º Nas bacias hidrográficas em que a condição de qualidade dos corpos d'água esteja em desacordo com os usos preponderantes pretendidos, deverão ser estabelecidas metas obrigatórias, intermediárias e final, de melhoria da qualidade da água para a efetivação dos respectivos enquadramentos, excetuados nos parâmetros que excedam aos limites, devido às condições naturais.

§ 3º As ações de gestão referentes ao uso dos recursos hídricos, tais como a outorga e a cobrança pelo uso da água, ou referentes à gestão ambiental, como o licenciamento, termos de ajustamento de conduta e o controle da poluição, deverão basear-se nas metas progressivas intermediárias e final, aprovadas pelo órgão competente para a respectiva bacia hidrográfica ou corpo hídrico específico.

2.5 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. Em função disto, muitas alternativas têm sido estudadas: filtros e membranas (MADAENI, 1999; MONDAL; WICKRAMASINGHE, 2008), processos químicos avançados (CARROCCI, 2009; SALAZAR, 2009; PEIXOTO, 2008; SOTTORIVA, 2006), tratamentos biológicos (TAWFIK et al., 2008; BANU et al., 2008; ORHON et al., 1999; CARTA et al., 1999). De maneira geral, procura-se uma opção que permita, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização. A Figura 3 apresenta, de uma maneira geral, os principais métodos de tratamento de efluentes industriais.

Figura 3 – Organograma das classes de tratamento de efluentes. Fonte: Carrocci (2009)

2.5.1 Processos Físicos

Segundo TURAN (2004) e MONDAL (2008), 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, estes procedimentos permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nesta nova fase, embora o volume seja significativamente reduzido, o problema continua persistindo, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. Em função destes inconvenientes, existe uma certa preferência pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse. De uma maneira geral, os processos biológicos ocupam um lugar de destaque, principalmente em função da relativa facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em grande escala (OLIVEIRA, 2009).

Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo. Neste sentido, a tecnologia de filtração com membranas vem demonstrando um alto potencial principalmente no tratamento e reaproveitamento de águas residuais de processos industriais (MADAENI, 1999; TEODOSIU et al., 1999; SILVA et al., 1999).

Dentre os processos físicos mais utilizados no tratamento de efluentes, a adsorção com carvão ativado ainda vem sendo intensamente estudada (AL-DEGS et al., 2000; NICOLET; ROTT, 1999; CHOY et al., 1999; DANIS et al., 1999).

A utilização de tecnologias de membranas (MONDAL; WICKRAMASINGHE, 2008; PORTER; GOMES, 2000; REIFE; FREEMAN, 2000; SOJKA-LEDAKOWICZ et al., 1998; DIAPER et al., 1996) como mostrados na Tabela 10, como osmose reversa (OR), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF), têm se tornado muito atrativas devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial.

Tabela 10 – Características de alguns processos de separação por membrana.

Processo de separação	Pressão aplicada (atm)	Tamanho do poro (nm)	Material retido
Microfiltração (MF)	1 – 3	20 – 1000	material em suspensão, bactérias (mm > 500000)
Ultrafiltração (UF)	2 – 7	5 – 20	colóides, macromoléculas (mm > 5000)
Nanofiltração (NF)	5 – 20	2 – 5	macromoléculas
Osmose reversa (OR)	30 – 150	tamanho do poro não detectável	todo material solúvel e em suspensão

Fonte: Kunz et al. (2002)

Isto é especialmente interessante se analisarmos as perspectivas futuras não muito animadoras de escassez, elevação dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes.

2.5.2 Tratamento Eletroquímico

A eletroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. Neste processo o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos (BOUDENNE; CERCLIER, 1999).

O processo eletroquímico baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse. A eletro-oxidação direta de compostos orgânicos ocorre, muitas vezes, em potenciais altos (ERIC, 1998) e, em meio aquoso, a reação de evolução de oxigênio é um caminho competitivo com a degradação.

Semicondutores imobilizados em eletrodos têm sido empregados para diminuir esta competição. Vários semicondutores, entre eles SnO_2 , têm apresentado excelente eficácia eletroquímica quando empregados como elemento modificador de eletrodos, por apresentarem alta condutividade e estabilidade em soluções aquosas ácida, neutra ou básica (LIPP; PLETCHER, 1997).

No caso de oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos na solução.

Algumas espécies com forte poder oxidante, como O_3 e H_2O_2 , têm sido detectadas nos processos eletroquímicos (VLYSSIDES; ISRAILIDES, 1997), ou deliberadamente produzidas (PLETCHER; De LEON, 1995). Pesquisas recentes têm verificado que ânodos de Ti modificado com PbO_2 favorecem a produção de altas concentrações de O_3 (AMADELLI et al., 1998); e que cátodos de carbono e de platina são muito eficientes para produzir H_2O_2 (PLETCHER; De LEON, 1995; HALL et al. 1998).

Uma outra técnica que também vem sendo estudada para a degradação de várias espécies orgânicas poluentes em efluentes é o processo de oxidação por meio de ultra-som, que provoca a clivagem da molécula de água com formação de radicais hidroxila (VINODGOPAL et al., 1998; PETRIER et al., 1998; DAVID et al., 1998; DRIJVERS et al., 1999). A dificuldade técnica de implementação, a baixa eficiência na remoção de carga orgânica e os longos tempos de tratamento tornam este processo pouco apropriado para ser empregado em processos de despoluição.

2.5.3 Os Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Devido à natureza recalcitrante de alguns tipos de efluentes, tratamentos convencionais (coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e membranas) não se mostram eficazes quanto à remoção ou degradação dos compostos presentes em solução (KUSIC et al., 2006). Neste contexto, os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais, como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais (HOFFMANN et al., 1995).

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas. Os processos mais eficazes, denominados por POAs, têm servido de alternativas para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que tem alto poder oxidante ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), e podem promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (HIRVONEN et al. 1996; VINODGOPAL et al., 1998; POULOPOULOS et al., 2006; MALATO et al. 2002, 2007; RIBEIRO, 2009).

A fonte mais comum dos radicais hidroxilas é o H_2O_2 , por meio de decomposição catalítica na presença de metais ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV). Segundo Nogueira e Jardim (1998) e Salgado (2008), a geração dos radicais hidroxilas pode ocorrer prioritariamente por meio de três rotas distintas: abstração de hidrogênio (Equação 1), transferência de elétrons (Equação 2) ou adição radicalar (Equação 3). Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com O_3 ou outros compostos.

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando O_3 , H_2O_2 , Reagente de Fenton e a fotocatalise. Neste contexto, processos químicos POAs surgem como uma alternativa eficiente, sobretudo para a diminuição de poluentes refratários no tratamento de efluentes.

2.5.3.1 Radiação Ultravioleta (UV)

Na presença de radiação ultravioleta (UV), o O₃ também pode formar o radical hidroxila, porém, a taxa de decomposição ocorre em taxas muito lentas. A combinação da luz UV com o H₂O₂ promove uma cinética oxidativa mais eficiente quando comparada com a utilização apenas da luz UV. O sistema UV/H₂O₂ gera radicais hidroxilas através da dissociação do H₂O₂ e a decomposição de vários poluentes orgânicos (LIAO et al., 1995; INCE et al., 1997). A Equação 4 exemplifica a formação do radical hidroxila.

O radical hidroxila também pode ser obtido a partir de uma mistura de O₃ e H₂O₂, na ausência (O₃/H₂O₂) ou presença de radiação ultravioleta (O₃/H₂O₂/UV), como na Equação 5, ou simplesmente utilizando-se um meio fortemente alcalino (O₃/ pH elevado).

Masten e Davis (1994) sugeriram que o método O₃/H₂O₂ era o processo mais promissor, por ser o que melhor se adaptaria ao uso em tratamento de efluentes industriais.

No entanto, um inconveniente, muitas vezes encontrado nos estudos de degradação com O₃, refere-se ao aumento da toxicidade de alguns intermediários de reação (KUNZ et al., 1997; LANGLAIS et al., 1992), o que torna necessário o acompanhamento do processo por testes de toxicidade aguda e crônica, que se refere aos efeitos adversos que ocorrem durante a maior parte do ciclo de vida de um organismo à sua exposição ao poluente.

2.5.3.2 Fenton

Outra maneira de produzir radicais hidroxilas é a partir de uma mistura de H₂O₂ e sais ferrosos (ENGWALL et al., 1999; HUSTON; PIGNATELLO, 1999; KWON et al., 1999).

Usualmente esta mistura é conhecida por “Reagente de Fenton”, por ter sido Fenton quem observou esta reação pela primeira vez em 1890.

Dentre os diferentes POAs, a reação Fenton apresenta maior eficiência na remoção do teor de matéria orgânica em relação aos outros POAs (HSING et al., 2007).

A reação Fenton envolve a geração de radicais hidroxilas a partir da decomposição do H_2O_2 catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}) (Equação 6).

Lin e Gurol (1996), concluíram que este processo tem vantagens significativas sobre outros métodos de oxidação, principalmente quando empregado em valores baixos de pH.

No entanto, a necessidade de um processo adicional para separar precipitados coloidais de hidróxido férrico e a necessidade de operar em baixos valores de pH, limitam bastante a sua aplicabilidade.

2.5.3.3 Fotocatálise Heterogênea

Um outro POA de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes é a fotocatálise heterogênea.

Trata-se de um processo fotoquímico em que um semicondutor é exposto a luz ultravioleta e promovido a um estado eletronicamente excitado, que se caracteriza pela geração de um par elétron-lacuna (e^- , h^+), ou a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).

A região entre as duas bandas é denominada “*bandgap*” ou hiato de energia (Figura 4).

Figura 4 – Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico. Fonte: Freire et al., 2000.

BV: Banda de valência ; BC: banda de condução; e⁻: elétron (-); h⁺: lacuna (+); hv: radiação (UV).

Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h⁺) gerada na BV tendo um caráter fortemente oxidante, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas. Estes fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas até completa mineralização, isto é na formação de dióxido de carbono(CO₂) e água (H₂O), podendo ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais.

O TiO₂ é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido a várias características favoráveis, dentre os quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Por estas razões, o TiO₂ tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos (HOFFMANN et al., 1995; D'OLIVEIRA et al., 1991; LINSEBIGLER et al., 1995; ZIOLLI; JARDIM, 1998; CHEN et al., 1999; WANG; HONG, 1999).

Muitos estudos práticos com o TiO₂ têm sido desenvolvidos, mas seu mecanismo de reação ainda não é totalmente compreendido. Contudo, há passos do mecanismo em que a maioria dos pesquisadores concorda, tais como: a excitação da espécie semicondutora e a

conseqüente formação dos pares h^+_{BV} e e^-_{BC} , o processo de recombinação entre elas, a adsorção de O_2 , H_2O e espécies orgânicas na superfície do semicondutor, “trapping” em que espécies químicas doam ou recebem elétrons do par e^-/h^+ impedindo a recombinação. Acredita-se, também, que o O_2 é a principal espécie responsável em dar continuidade às reações iniciadas no processo de foto-oxidação, reagindo com o radical orgânico formado e levando-o à completa mineralização (CHOI; HOFFMAN, 1997; CHEN et al., 1999)

O processo de oxidação por via direta dá-se quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico (Equação 7) (HOFFMANN et al., 1995).

Já o processo de oxidação indireto, ocorre quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do semicondutor, produzindo o radical hidroxila, que vai oxidar a matéria orgânica (Equação 8) (HOFFMANN et al., 1995; LINSEBIGLER et al., 1995; CHOI; HOFFMAN, 1997).

O processo fotocatalítico quando utilizado tem demonstrado eficiência para degradar inúmeras substâncias recalcitrantes ao tratamento biológico.

Em função disto, nas últimas duas décadas vários artigos foram publicados demonstrando a aplicação desta técnica, assim como de várias combinações dos diferentes POA (SOTTORIVA, 2006; PETERNEL et al., 2007; DANESHVAR et al., 2004; BEHNAJADY et al., 2007; SALAZAR, 2009; CARROCCI, 2009) e utilizando Fenton/UV solar (BANDALA et al., 2008).

Apesar dos ótimos resultados alcançados, a implementação destes processos em escala industrial apresenta alguns problemas, isso porque o uso da luz ultravioleta encareceria muito o tratamento e, construir estações de tratamento que utilizem luz solar continua sendo um desafio (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PREVOT; PRAMAURO, 1999), assim como a busca de novos catalisadores que absorvam maior porcentagem da luz solar. A imobilização do semicondutor sem perdas na atividade fotocatalítica ainda é muito estudada, pois em suspensões ocorrem importantes perdas de penetração de luz

(PERALTA-ZAMORA et al., 1997) e há necessidade de uma etapa de separação das finas partículas do catalisador (KAGAYA et al., 1999).

Contudo, a aplicação desta tecnologia inovadora parece apontar para bons resultados no tratamento ambiental. Muitos estudos visando contornar os inconvenientes acima citados estão sendo realizados no momento. Dentre as várias alternativas estudadas destacam-se: 1) desenvolvimento de fotocatalisadores de maior eficiência (dopagem), 2) implementação de sistemas que operem com fotocatalisadores imobilizados e 3) utilização de fotocatalisadores passíveis de ativação por luz solar ou de sistemas assistidos por agentes sensibilizadores (PELEGRINI et al., 1999; GOUVEA et al., 2000; KIRIAKIDOU et al., 1999; LI; ZAO, 1999; NASKAR et al., 1998; ZHU et al., 2000).

Além do TiO_2 , muitos outros semicondutores como CdS , ZnO , WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução mediados pela luz (YEGER et al., 1999; WILCOXON et al., 1999; POULIOS; TSACHPINIS, 1999; KANG et al., 1999; REUTERGARDH; IANGPHASUK, 1997; WANG et al., 1998).

2.5.3.3.1 *O uso do ZnO fotoirradiado como inovação tecnológica*

- ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O ZnO é um pó grosso branco acinzentado, inodoro e com gosto amargo. É um mineral fonte de Zn (zinco). Absorve gás carbônico do ar e é solúvel em ácidos e álcalis, mas insolúvel em H_2O e etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Tem a maior absorção de UV de todos os pigmentos comerciais (LIDE, 1991).

O ZnO é um semicondutor de ampla faixa de energia (60 me) e tem aplicações potenciais em dispositivos óptico eletrônicos. Tem boa corrente térmica e estabilidade química, além disso, as nanoestruturas de ZnO exibem forte resistência ao oxigênio do ambiente quando comparadas aos nanotubos de carbono (QINGYUE CUI et al., 2009).

O ZnO é utilizado em aceleradores, borracha (agente de reforço), ungüentos e outras formulações médicas, pinturas (pigmentos, inibidores de crescimento de mofo), plásticos (absorvedores ultravioleta), aditivos alimentícios, cosméticos, fotocondutores, dispositivo piezelétrico (MELIN; MICHAELIS, 1983; COSTA et al., 1992).

Estão sendo desenvolvidos TiO_2 e ZnO em aplicações cosméticas para uso em protetores solares que evitam o dano da radiação solar na pele (SERMONE et al., 2007). Esses novos refletores nanométricos têm uma ampla faixa de absorção de UV e são mais aceitáveis do ponto de vista cosmético porque quando aplicados tornam-se invisíveis.

Outra aplicação é como um nano-pigmento em telas de televisões, pois melhoram o contraste e as variações de cor (CAVALCANTE et al., 2009).

- FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA EMPREGANDO ZnO

Como descrito anteriormente, nos POAs, uma combinação de um semicondutor como um óxido metálico (TiO_2 , ZnO e Fe_2O_3) e sulfetos de metais (CD e ZnS) podem ser usados como fotocalisadores com luz UV para a degradação de uma gama de contaminantes orgânicos.

Dentre eles, o TiO_2 e o ZnO são semicondutores eficientes, baratos e não tóxicos que estão sendo utilizados na degradação de compostos ou substâncias químicas orgânicas.

Há muitos estudos comparando a eficiência desses dois fotocatalisadores (LIU et al., 1998; HUIHU et al., 2004; SILVA et al., 2010).

A maior vantagem do ZnO quando comparado ao TiO_2 é que, o ZnO absorve mais numa fração maior de espectro de UV (BEHNAJADY et al., 2006).

Estes estudos revelaram também que o mecanismo de fotodegradação do ZnO é semelhante ao de TiO_2 (DANESHVAR et al., 2004) e, quando são usadas partículas nanométricas, são inclusive mais eficientes.

A fotocatalise heterogênea está baseada na irradiação de partículas do semicondutor (ZnO) na presença de oxigênio molecular dissolvido.

O mecanismo geralmente aceito de fotocatalise heterogênea inclui reações de redox de água adsorvida, ânions hidroxilas e moléculas de oxigênio ou outras substâncias (HOFFMANN et al., 1995).

A degradação fotocatalítica de matéria orgânica em solução, tendo o ZnO como semicondutor, é iniciada por foto-excitação do semicondutor, seguida pela formação de um “*bandgap*” na superfície do catalisador (Equação 9).

O potencial oxidativo da lacuna ($h\nu_B^+$) no catalisador permite que intermediários ativos sejam formados pela oxidação direta da matéria orgânica (Equação 10).

Muitos radicais hidroxila reativos também podem ser formados, seja pela decomposição da água (Equação 11) ou pela reação da lacuna com OH^- (Equação 12).

O radical hidroxila, como já descrito anteriormente, é um agente oxidante poderoso, não seletivo que conduz a uma degradação dos compostos químicos orgânicos (KHODJA et al., 2001; DANESHVAR et al., 2004; BEHNAJADY et al., 2006).

O elétron na banda/ faixa de condução (e_{CB}^-) na superfície do catalisador pode reduzir o oxigênio molecular ao ânion superóxido (Equação 13). Este radical, na presença de decompositores pode formar peróxidos orgânicos (Equação 14), ou H_2O_2 (Equação 15).

Sendo R = matéria orgânica e R-OO• = peróxido orgânico

Elétrons na faixa de condução também são responsáveis pela produção de radicais de hidroxila, que levam a mineralização da matéria orgânica (Equação 16) (DANESHVAR et al., 2004; KONSTANTINOUS; ALBANIS, 2004).

Grande parte dos estudos utiliza os fotocatalisadores em suspensão, tornando a separação de partículas do fotocatalisador de suas suspensões aquosas um agravante do processo. Uma técnica fundamental seria a preparação de camadas de fotocatalisador imobilizadas em substâncias diferentes sem perda de atividade fotocatalítica. Poucos estudos realmente utilizam reatores de fluxo contínuo com fotocatalisadores em uma superfície sólida (BEHNAJADY et al, 2007).

Similarmente aos trabalhos de Salazar (2009) e de Carrocci (2009), a imobilização do semicondutor ocorreu por meio da aplicação de tinta contendo o fotocatalisador. Usualmente o esmalte branco, base da tinta aplicada nas placas metálicas é comercializado

tendo o TiO_2 como pigmento. Este tipo de esmalte tem a vantagem de revestir na sua totalidade qualquer tipo de superfície. Essa vantagem o torna mais atraente no mercado de tintas (DuPONT do Brasil S.A., 2008). O ZnO também é um pigmento branco, no entanto, ele não tem grande interesse comercial, visto que ele não reveste todo tipo de superfície e requer que sejam da mesma tonalidade. É, portanto, menos nobre na aplicação de tintas. No entanto, do ponto de vista ambiental e do uso do pigmento no POA, o ZnO quando aplicado permanece rente a superfície após sua aplicação e todo solvente tenha sido evaporado. Essa característica é a ideal para que um líquido, como o efluente, percole a superfície que contém ZnO , e através da incidência de luz UV desencadeie a série de reações características do POA. Industrialmente, o interesse em utilizar o ZnO não é o revestimento de uma superfície, mas sim aproveitar-se do fato de que este catalisador absorve uma fração maior de UV.

2.5.4 Processos Biológicos

Os processos biológicos permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos tóxicos ou não em CO_2 e H_2O (ou CH_4 e CO_2), com custos relativamente baixos.

Segundo Buitron e Gonzáles (1996), o tratamento biológico fundamenta-se na capacidade de certos microorganismos de utilizarem substâncias orgânicas de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção desses microorganismos.

Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o aceptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a 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 orientada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, geralmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT) (SUBRAMANI et al., 1995). Nos últimos anos, o grande desenvolvimento da microbiologia tem propiciado muitas alternativas que viabilizam o tratamento biológico de efluentes industriais (ORHON et al., 1999; GAVRILESCU; MACOVEANU, 1999; GARG; MODI, 1999; KALLER et al., 1999; LOW; CHASE, 1999; GEBARA, 1999).

A busca contínua de microrganismos versáteis, que sejam capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional, tem sido alvo de estudos nos últimos anos (VENKATA MOHAN, 2010; CUNHA, 2008; DUGBA; ZHANG, 1999; MACHUCA et al., 1999). Isto se torna difícil, sobretudo em função da diversidade (poluentes orgânicos biodegradáveis, recalcitrantes ou refratários, metais, nutrientes em excesso, organismos patogênicos, sólidos em suspensão), concentração e composição de espécies químicas (defensivos agrícolas, detergentes sintéticos, petróleo, bário, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, cálcio, ferro, manganês, cobre, zinco, nitrogênio e fósforo, bactérias, vírus, protozoários, helmintos) presentes em cada efluente (BRAGA et al., 2005; PELCZAR et al, 1997; JORDÃO; PESSOA, 1995).

Outra alternativa recente para o tratamento de efluentes e compostos resistentes à degradação refere-se ao uso de agentes quelantes naturais, produzidos por alguns fungos e bactérias. Dentre eles, os compostos sideróforos apresentam uma alta afinidade por metais, principalmente ferro, formando complexos de alta estabilidade. A função biológica dos sideróforos é seqüestrar ferro em ambientes com deficiência deste (MACHUCA et al., 1999). Estudos relacionados a efluentes da indústria papaleira utilizam-se da atividade peroxidativa de fungos como a *Ceriporiopsis subvermispora* para obter extratos que irão conduzir à biodegradação dos componentes da madeira (CUNHA, 2008; CARVALHO et al., 2008; ERIKSSON et al., 1990).

Os processos enzimáticos correspondem a uma das mais recentes tecnologias para o tratamento biológico de efluentes, em função de sua capacidade para degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes. O emprego desse tipo de processo só será viável quando seja possível imobilizar as enzimas em um suporte adequado (MENDES et al., 2006; LEAL et al., 2006).

2.5.4.1 Processos aeróbios

Este tipo de processo fundamenta-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados.

Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica (efeitos adversos que ocorrem em

um organismo durante a maior parte do seu ciclo de vida), não são eficientemente reduzidos (KUNZ et al., 1997).

Além disto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são também bastante críticos.

O tratamento por lodos ativados talvez seja o sistema de biorremediação mais versátil e eficiente. O nome processo por lodo ativado tem sido implantado a nível mundial em termos de tratamento, sobretudo em países desenvolvidos e industrializados (TANDUKARA et al., 2007).

Este sistema opera com pouco substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda de compostos de baixa massa molar, com um menor tempo de aeração. No entanto, não é capaz de remover compostos de alta massa molar ou os organoclorados sobretudo quando estão presentes bactérias. No lodo existe um grande número de espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros microorganismos, que podem favorecer a redução de um grande número de compostos. Este tipo de processo, desenvolvido na Inglaterra no início do século XX, vem sendo utilizado nos mais diversos tipos de efluentes, inclusive no tratamento de esgotos sanitários (BITTON et al., 1994).

Um esquema simplificado de uma estação de tratamento por lodo ativado, como apresentado na Figura 5, consiste basicamente de: 1) Tanque de aeração (I) - onde ocorre a oxidação da matéria orgânica, neste compartimento, o efluente é introduzido e misturado com o lodo ativado; 2) Tanque de sedimentação (II) - este tanque é utilizado para sedimentação dos flocos microbiais, produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração.

Figura 5 – Esquema convencional de tratamento por lodo ativado. Fonte: Von Sperling (1996).

Uma importante característica do processo por lodo ativado é a recirculação de uma grande proporção de biomassa ativa. Isto faz com que um grande número de microorganismos permaneça por um longo tempo em residência no meio, diminuindo o tempo de retenção do efluente para 6 a 8 horas no sistema de lodos ativados convencional. O tempo de retenção dos sólidos no sistema é denominado idade do lodo, sendo da ordem de 4 a 10 dias. É esta maior permanência dos sólidos no sistema que garante a elevada eficiência dos lodos ativados, já que a biomassa tem tempo suficiente para metabolizar praticamente toda a matéria orgânica do efluente (TIZGHADAM et al., 2008; JONES; SCHULER, 2010; SARKAR et al. 2010).

A biomassa consegue ser separada no tanque de sedimentação devido à sua propriedade de flocular. Tal se deve ao fato das bactérias possuírem uma matriz gelatinosa, que permite a aglutinação das bactérias. O floco possui maiores dimensões, o que facilita a sedimentação (VON SPERLING, 1996).

Os flocos do lodo ativado (Figura 6) são constituídos, principalmente, de bactérias. Estima-se que existam mais de 300 espécies de bactérias no lodo responsáveis pela oxidação da matéria orgânica. Com a diminuição do nível de oxigênio no floco, que ocorre na fase de sedimentação, a atividade das bactérias aeróbias decresce. Como a região interna do floco é relativamente grande, a difusão do oxigênio é pequena, o que favorece o desenvolvimento de bactérias anaeróbias como as metanogênicas. Assim, o processo por lodo ativado pode desenvolver um tratamento mais apurado, combinando reações aeróbias e anaeróbias (BITTON et al., 1994).

Figura 6 - Distribuição de oxigênio em um floco de lodo ativado (BITTON, 1994; FREIRE et al., 2000).

Os principais inconvenientes, associados ao tratamento biológico com lodo ativado, são o alto custo de implementação e a formação de grandes quantidades de lodo (biomassa).

Existe uma forte tendência pela reutilização desta biomassa como adubo. No entanto, alguns estudos mostraram uma grande capacidade deste material para a adsorção de compostos orgânicos diversos, o que poderia inviabilizar esta utilização (NING et al., 1998).

Um dos graves problemas associados ao tratamento aeróbio de efluentes em lagoas aeradas corresponde a perdas de substratos tóxicos por volatilização. Para contornar estes inconvenientes, pesquisadores têm desenvolvido sistemas de biorreatores que operam com membranas (dos SANTOS et al., 1995; RODGERS, 1999).

Além do processo de lodo ativado convencional há também dois tipos de tratamento por lodo ativado: por aeração prolongada e fluxo intermitente.

Segundo Von Sperling (1996), no lodo ativado por aeração prolongada, a biomassa permanece no sistema por um período mais longo, da ordem de 20 a 30 dias, utilizando um reator maior. Para sobreviver, as bactérias passam a utilizar nos seus processos metabólicos a própria matéria orgânica componentes das suas células. Esta matéria orgânica é convertida em gás carbônico e água o que corresponde a uma estabilização da biomassa, ocorrendo no próprio tanque de aeração. Embora o processo mesmo simplificado tenha um gasto de energia maior, o processo é mais eficiente em termos de remoção de carga orgânica (CLG, 2010).

No fluxo intermitente (batelada), o princípio do processo consiste na incorporação de todas as unidades, processos e operações em um único tanque, através do estabelecimento de ciclos de operação com durações definidas. A massa biológica permanece no reator durante todos os ciclos (VON SPERLING, 1996).

2.5.4.2 Processos anaeróbios

A biodegradação sob condições anaeróbias tem sido objeto de muito interesse nos últimos 15 anos, em função da capacidade de certas bactérias para transformar um grande número de compostos em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação posterior por microorganismos aeróbios (TAWFIK et al., 2008; BANU et al., 2008; LEAL

et al., 2006; BAE et al., 2003; DISTEFANO, 1999; WILSON et al., 1998; SUSARLA et al., 1996).

A mais moderna tendência relacionada com o tratamento de efluentes está representada pela utilização de processos anaeróbios-aeróbios alternados. Este sistema aumenta significativamente a eficiência do processo de tratamento, o que permite a redução do tamanho das estações e dos tempos de residência (TAWFIK et al., 2008; ARBELIA et al., 2006; ARMENANTE et al., 1999; PANSWAD; ANAN, 1999).

2.5.5 Processos Combinados

Para o tratamento de um dado efluente muitas vezes uma solução bastante inteligente é a utilização de processos combinados para uma melhor eficiência do sistema. Estes métodos podem ser utilizados de maneira complementar, de tal forma que possam suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente.

Atualmente há uma diversidade de métodos para tratamento de efluentes, podendo ser classificados principalmente em físicos, químicos e biológicos. A combinação destes para tratamento de um dado efluente vai depender muito dos objetivos que se quer atingir no tratamento (ESPLUGAS et al., 1996), mas o ideal é fazer uso das vantagens desses diferentes métodos (DURÁN et al., 1994; REYES et al., 1998).

Em geral, maior ênfase tem sido dada ao estabelecimento de metodologias que combinam os processos biológicos com outras alternativas físicas ou físico-químicas, tais como floculação, adsorção ou oxidação eletroquímica (LIN; PENG, 1996). Os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos.

A combinação de POAs utilizando-se H_2O_2 , O_3 , luz ultravioleta, TiO_2 , ZnO tem sido testados recentemente como alternativas aos processos de tratamento estabelecidos atualmente, com resultados promissores (ARLSAN et al., 1999; GALINDO et al., 2000; de MORAES et al., 2000; PEIXOTO, 2008; SALAZAR, 2009; CARROCCI, 2009). Processos físicos utilizando-se tecnologias de membranas combinadas, principalmente com O_3 , também têm recebido especial atenção no final da década de 90, devido a possibilidade de reuso da água conforme já discutida anteriormente (WU et al., 1998; LOPEZ et al., 1999).

2.6 ESTADO DA ARTE DO TRATAMENTO DO EFLUENTE LÁCTEO

Em vista ao que foi descrito sobre o leite e seus derivados são dispostas soluções consideradas, até então, as mais adequadas para o tratamento e a disposição dos efluentes líquidos gerados pela indústria de laticínios. A seleção do melhor tipo de tratamento depende das condições operacionais das indústrias (MACHADO et al., 2000).

Para pequenas e médias indústrias (capacidades de recepção de 1.000, 5.000, 10.000, 20.000, 40.000 e 80.000 L de leite/dia) são ou podem ser implementados os seguintes sistemas de tratamento: filtro anaeróbio; lagoa facultativa; filtro biológico (ainda pouco difundido no país); lodos ativados aeração prolongada e fluxo em batelada (MINAS AMBIENTE, 1998; METCALF; EDDY, 1991).

Para médias indústrias (capacidade de recepção de 40.000 e 80.000 L de leite/dia) podem ser empregados os sistemas de: 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 et al., 1999).

Em termos de pesquisa de bancada, o uso de POAs tem ganhado destaque, embora sua aplicabilidade em escala industrial ainda esteja muito limitada, principalmente pelo elevado custo (MACHADO et al., 2000). Dentre outras técnicas utilizadas, há ainda a aplicação de nanopartículas que podem ser combinadas com POAs para se obter uma maior eficiência (DANESHVAR et al., 2007).

Os estudos realizados para o tratamento do efluente de laticínios bem como os principais sistemas adotados nos últimos 20 anos, em termos de remoção de DQO, DBO, dentre outros são elucidados na Tabela 11.

Tabela 11 – Tipos de métodos empregados para o tratamento do efluente lácteo, bem como estudos e resultados pertinentes ao processo utilizado, sua aplicabilidade e eficiência.

Tipo de método empregado	Estudos e Resultados
Método de adsorção empregando carvão ativado e fuligem do bagaço de cana	Estudo do tratamento de efluente de laticínios sintético em termos de remoção de DQO utilizando o método de adsorção por carvão ativado de grau comercial e fuligem do bagaço (KUSHWAHA et al., 2010).
Tratamento eletroquímico catalisado biologicamente	Estudo do tratamento eletroquímico catalisado biologicamente empregado num efluente lácteo associado com geração de energia numa câmara simples de célula de combustível microbiana não catalisada (MFC, catodo exposto). Obteve-se uma remoção de compostos orgânicos presentes nesse efluente de, 95,49% de DQO, bem como de 78,07% de proteínas, 91,98% de carboidratos e 99,02% de turbidez (VENKATA MOHAN et al., 2010).
Uso combinado de um pré-tratamento utilizando o reator UASB para posteriormente empregar o sistema de lodo ativado (AS)	Estudo consistiu do uso combinado de um sistema UASB e posteriormente um sistema de lodo ativado (AS) para o tratamento de efluente de laticínios. A concentração inicial de DQO e DBO consistiam de 1385 e 576 mg/L, respectivamente. Após o tratamento a remoção percentual de DQO e DBO encontradas foram 69% e 79%. O emprego do AS nesse estudo teve como objetivo atender a legislação para o descarte desse efluente ao corpo receptor (TAWFIK et al., 2008).
Uso combinado do sistema HUASB para posterior tratamento por oxidação fotocatalítica solar empregando TiO_2	Este estudo teve como objetivo tratar o efluente de laticínio empregando métodos anaeróbios (HUASB – reator de manta de lodo anaeróbio de fluxo ascendente híbrido) e oxidação fotocatalítica solar. A remoção de DQO para o sistema anaeróbio foi em torno de 84%. O efluente tratado foi então submetido ao tratamento oxidativo fotocatalítico solar usando TiO_2 o qual teve uma remoção de 62% de DQO. Integrando os resultados a remoção de DQO para este sistema foi de 95% (BANU et al., 2008).
Hidrólise enzimática como pré-tratamento	Estudos como Mendes et al. (2006) e Leal et al. (2006) empregam a hidrólise enzimática como pré-tratamento aproveitando-se da atividade pronunciada da lipase. Leal et al. (2006), após hidrólise enzimática empregou o uso do reator UASB obtendo 90% de remoção em termos de DQO.
Uso de coagulação e adsorção como pré-tratamento para o emprego de membranas	Sarkar et al. (2006) empregou a coagulação por quitosana seguida de adsorção com PAC (carvão ativado em pó) como etapas de pré-tratamento para em seguida utilizar o método de separação por membrana. Durante a etapa de adsorção, a remoção de DQO foi de 68% em pH 4,0 e tempo de contato 1,5 h num efluente de DQO inicial de 2000 mg/L.
Uso de reservatórios profundos	Tratamento em reservatórios profundos (anaeróbico/facultativo) em duas séries. O reservatório anaeróbico pode reduzir 75% de DBO e DQO. O reservatório é extremamente profundo (13 m), um volume de 330.000 m ³ que resulta num tempo de retenção de aproximadamente 150 dias e operado num sistema de fluxo contínuo e sob cargas orgânicas elevadas e flutuantes (ARBELIA et al., 2006).

continua

continuação

Tipo de método empregado	Estudos e Resultados
Uso do reator MSBR	<p>Há estudos empregando o reator de membrana operado batelada seqüencial (MSBR) como os realizados por Kaewsuk et al. (2010) obtendo uma remoção de 94% em termos de DQO para uma concentração inicial de 2500 mg/L, além dos estudos realizados por Vargas et al. (2008), Tsilogeorgis et al. (2008), McAdam et al. (2005).</p> <p>Bae et al. (2003) estudou este método num sistema anaeróbio, utilizando um HRT (tempo de retenção hidráulica) de 1 dia e meio obtendo uma remoção de 97-98% de DBO.</p>
Uso de filtros e membranas: nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO)	<p>Estudo do uso de filtros nanofiltração (NF) e membranas osmose reversa (RO) no tratamento de efluente de laticínios. A remoção de DQO alcançada pelos dois processos foi alta com remoção de 99,7% por RO e 98% por NF (TURAN, 2004).</p>
Uso de processos químicos e fotoquímicos	<p>Estudos como Salazar (2009), Banu et al. (2008), Kamble et al. (2003) e Bhatkhande et al. (2002) empregaram processos químicos e fotoquímicos no tratamento de efluentes de laticínios, verificando a possibilidade de se utilizar o método para esse tipo de efluente.</p>
Uso de adsorventes em conjunto com carvão ativado em pó	<p>Rao e Bhole (2002) usaram adsorventes de baixo custo juntamente com PAC para o tratamento de efluente de laticínios.</p>
Uso do tratamento aeróbio de fluxo contínuo	<p>Carta et al. (1999) estudou o tratamento aeróbio de fluxo contínuo utilizando diferentes tipos de fluxo de entrada de ar. Partindo de uma DQO de 3500 mg/L, a remoção foi de 92-98% de DQO ao se aumentar o fluxo de ar, utilizando um inóculo adaptado a 30 °C por 19 dias de uma estação de tratamento de efluente lácteo.</p>
Uso de um reator anaeróbio operado em batelada seqüencial (ASBR)	<p>O reator ASBR é um reator de crescimento suspenso e trata o efluente em pequenas bateladas. Dugba e Zhang (1999) estudaram o emprego deste reator em dois estágios incorporando processos de digestão termofílica (55 °C) e mesofílica (35°C). Outros estudos para este tipo de reator são os de: Zhang et al (1997), Sung e Dague (1995), Schmit e Dague (1993) e Dague e Pidaparti (1992).</p>
Digestão anaeróbica com dupla fase de temperatura	<p>Kaiser e Dague (1994) estudaram o processo de digestão com fases de temperatura, combinando os processos termofílicos e mesofílicos num sistema de tratamento.</p>
Tratamento em lagoas, sistema de lodo ativado (AS), tratamento anaeróbio (UASB) e filtros biológicos	<p>Dentre os processos biológicos, o tratamento em lagoas, lodo ativado e anaeróbio são empregados (BANGSBO-HANSEN, 1985). Diversos reatores de retenção de biomassa, tais como o reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB), filtro biológico anaeróbio e reator de leito fluidizado têm sido empregados comercialmente no tratamento de efluentes industriais e municipais (HILL; BOLTE, 1992; LETTINGA; HULSHOFF-POL, 1991; LO; LIAO, 1986; KENNEDY; VAN DEN BERG, 1982).</p>
Reatores tanque de mistura completa (CSTR) e reatores de fluxo em pistão	<p>Estudos anteriores com efluentes lácteos concentram-se em reatores CSTR ou fluxo em pistão (WOHTT et al., 1990; LO et al., 1984, 1985; HILLS; MEHLSCHAN, 1984; RORICK et al., 1980 e VAREL et al., 1977). Nesses, o tempo de retenção hidráulica (HRT) é igual ao tempo de retenção do sólido (SRT). O controle SRT deve ser de no mínimo 10 dias para digestores mesofílicos e menor para termofílicos (PFEFFER et al., 1967).</p>

3 OBJETIVO

Gerais

Este estudo consistiu em avaliar a aplicação e eficiência da fotocatalise heterogênea (POA) solar com ZnO em termos de percentual de degradação de Carga Orgânica Total (COT) como pré-tratamento para um tratamento biológico aerado (SBA) visando melhorar as condições de despejo do efluente de modo a preservar o ecossistema e economia dos recursos naturais.

Específicos

- Caracterização físico-química do efluente de laticínios bruto (antes do tratamento);
- Estudos de otimização dos processos físico-químico, oxidativo avançado empregado na degradação do efluente;
- Determinar, por planejamento fatorial, a influência dos parâmetros operacionais do tratamento como: tempo de reação, espessura de ZnO, pH e concentração do efluente utilizado;
- Elaborar modelo estatístico que expresse a porcentagem de redução de Carbono Orgânico Total (COT), em função das variáveis estudadas na execução do planejamento estatístico e utilizar o modelo para a otimização do processo.
- Utilizar o melhor experimento e efetuar uma nova etapa de tratamento (Sistema Biológico Aeróbio – SBA)
- Caracterização físico-química do efluente após os dois tratamentos combinados: POA e SBA.
- Verificar a eficiência do processo quanto à degradação da matéria orgânica em acordo ao determinado pelos órgãos responsáveis ambientais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO DA AMOSTRA

O efluente de laticínios foi gentilmente cedido pela Cooperativa de Laticínios de Guaratinguetá-SP para este estudo. Este foi armazenado em bombonas de 25 L e 50 L, tendo sido realizadas duas amostragens, uma para estudo exploratório e outra para os experimentos propriamente ditos.

As amostras foram conservadas em câmara fria a 4 °C para o estudo exploratório e congeladas para os demais experimentos em frascos de 5 L. Para cada experimento realizado, a quantidade da amostra necessária era separada no mesmo dia, minimizando, assim, possíveis alterações físico-químicas na amostra.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Segundo o método estabelecido para análise de águas, foram retiradas amostras segundo o tempo determinado para a análise das mesmas, respeitando-se o máximo possível o prazo para cada determinação dos parâmetros. Destes, foram realizadas análises de pH, cor, turbidez, DQO, DBO, Sólidos Totais e Suspensos, Nitrogênio Amoniacal e Orgânico, Fósforo, Carbono Orgânico Total (COT), Óleos e Graxas. As análises seguiram a metodologia utilizada pelo Standard Methods da APHA – AWWA (2005).

4.2.1 Reagentes

Os reagentes em solução foram preparados para as respectivas análises da caracterização da amostra, sendo descritos nas suas respectivas metodologias. Nos experimentos e nas suas respectivas análises de DQO e COT foram utilizados os seguintes reagentes/soluções: solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ 1,0 eq/L), solução de ácido sulfúrico concentrado/sulfato de prata (H_2SO_4/Ag_2SO_4), biftalato de potássio ($HOOC_6H_4COOK$), sulfato de mercúrio (Hg_2SO_4), solução de hidróxido de sódio ($NaOH$, 5 eq/L) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 5 eq/L).

4.2.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram: balança analítica marca ADA, modelo 210/L; espectrofotômetro UV-Vis marca FEMTO, modelo 600; placa de aquecimento marca Fisatom, modelo 752 A, potência de 650 W; pHmetro PH21 pH/mV HANNA; forno digestor de DQO desenvolvido pelo Departamento de Engenharia de Materiais - DEMAR-EEL/USP, à partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio; turbidímetro TECNOPON, modelo TB 1000 com precisão de 2% e microscópio ótico Bioval faixa 85V a 265V 50/60Hz lâmpada de halogênio 6V 20W;

Para os experimentos foram utilizados: bomba centrífuga marca BOMAX, modelo NH-30PX-T, radiômetro modelo ILT 1400-A da International Light.

4.2.3 Determinação de pH

O conhecimento do potencial hidrogênio iônico de uma água permite o monitoramento do poder de corrosão, a quantidade de reagentes necessários à coagulação, do crescimento de microrganismos, do processo de desinfecção que tem a finalidade de reduzir o nível dos microrganismos e se a água, em relação ao pH, se enquadra dentro das legislações pertinentes (de MACEDO, 2007).

Os valores de pH das amostras foram determinados por potenciometria, pela medida direta no pHmetro.

Foi realizado também um teste comparativo do efluente dispondo 5 amostras com pH distintos, variando de 4,0 a 8,0, cada uma com um valor de pH diferente. E, dessa forma, pode-se conhecer o comportamento e a aparência do efluente em toda essa variação.

4.2.4 Determinação de Turbidez

O método é baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão considerada padrão.

Quanto maior a intensidade da luz espalhada maior será a turbidez da amostra analisada. O turbidímetro é o aparelho utilizado para a leitura, este aparelho é constituído de um nefelômetro, sendo a turbidez expressa em unidades nefelométricas de turbidez, que do inglês é expressado em NTU (de MACEDO, 2007).

O nefelômetro consta de uma fonte de luz, para iluminar a amostra e um detector fotoelétrico com um dispositivo para indicar a intensidade da luz espalhada em ângulo reto ao caminho da luz incidente.

Para a calibração do turbidímetro foram utilizados padrões de 0,1; 0,8; 8,0; 80 e 1000 NTU. Na 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.

4.2.5 Determinação de Cloretos

O conhecimento do teor de cloretos das águas tem por finalidade obter informações sobre o seu grau de mineralização ou indícios de poluição, como esgotos domésticos e resíduos industriais (de MACEDO, 2007).

A determinação dos íons cloretos foi realizada por método espectrofotométrico usando tiocianato de mercúrio ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$) e íon férrico. O complexo formado é então determinado por espectrofotômetro no comprimento de onda de 480 nm (APHA – AWWA, 2005). Esta metodologia é recomendada para amostras turvas, substituindo-se o método Mohr por titrimetria. O procedimento é detalhado no ANEXO A.

4.2.6 Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO retrata a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar, através de processos bioquímicos, a matéria orgânica carbonácea.

É uma indicação indireta, portanto, do carbono orgânico biodegradável (de MACEDO, 2007).

A DBO_5 é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido, num período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20 °C (APHA – AWWA, 2005).

Os procedimentos adotados para a determinação de DBO_5 nas amostras de efluente de laticínios foram baseados no método titrimétrico de Winkler modificado, que possui boa eficiência analítica e é independente da pressão e temperatura (LIMA et al., 2006). O procedimento é detalhado no ANEXO B.

4.2.7 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O teste da DQO mede o consumo de oxigênio ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica, obtida através de um forte oxidante (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 coloração verde. Estão presentes também uma solução de sulfato de prata ácida e mercúrio. A prata é um catalisador, e o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg/L, a fim de apresentar um resultado de 1065 mg de O₂/L (SALAZAR, 2009). Os procedimentos de preparo dos reagentes e amostras são detalhados no ANEXO C.

4.2.7.1 Razão de Biodegradabilidade

Dependendo da magnitude da relação DBO₅/DQO, podem-se tirar conclusões sobre a biodegradabilidade dos despejos e do processo de tratamento a ser empregado (MALATO et al., 2007, 2002; REUSCHENBACH et al., 2003; MORAIS, 2005). Valores maiores que 0,5 indicam biodegradabilidade e valores inferiores indicam a presença de compostos recalcitrantes ou de difícil biodegradação. Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Chun e Yizhong (1999) e Jardim e Canela (2004):

- DBO₅/DQO < 0,2 - Não biodegradável
- 0,2 < DBO₅/DQO < 0,5 - Passível de biodegradação
- DBO₅/DQO > 0,5 – Biodegradável

4.2.8 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

Neste teste, o carbono orgânico é medido diretamente. COT é uma medida física a partir de uma reação e decomposição química, e tem se mostrado satisfatório em amostras com reduzidas quantidades de matéria orgânica. O teste do COT mede todo o carbono liberado na forma de CO₂. Para garantir que o carbono medido seja realmente o carbono orgânico, as formas inorgânicas de carbono devem ser removidas antes da análise ou

corrigidas quando do cálculo (SALAZAR, 2009).

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH, fundamentada na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO₂ por espectroscopia no infravermelho. Para determinação do carbono orgânico (CO), a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 - 500 mg/L. Para o carbono inorgânico (CI) a curva analítica foi preparada com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, na faixa compreendida entre 0 e 500 mg/L. O limite de detecção do método é de 2 mg/L 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 uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO₂ foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e o COT determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a expressão (Equação 24):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (24)$$

Sendo: COT = Carbono Orgânico Total; CT = Carbono Total; CI = Carbono Inorgânico.

4.2.9 Determinação de Fósforo

O fósforo na água apresenta-se principalmente nas seguintes três formas: ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico.

O fósforo orgânico é normalmente de menor importância nos efluentes domésticos típicos, mas pode ser importante em águas residuárias e industriais e lodos oriundos do tratamento de esgotos. O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento dos micro-organismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica. É um nutriente essencial para o crescimento de algas, podendo por isso, em certas condições, conduzir a fenômenos de eutrofização de lagos e represas (de MACEDO, 2007).

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 D.

4.2.10 Determinação de Nitrogênio (Amoniacal e Orgânico)

O nitrogênio é um componente de grande importância em termos da geração e do próprio controle da poluição das águas. É indispensável para o crescimento de algas, podendo conduzir a fenômenos de eutrofização de lagos e represas, implicando no consumo de oxigênio dissolvido no corpo d'água receptor. Em sistemas de tratamento de efluentes são indispensáveis para o crescimento dos microorganismos. As formas predominantes nos efluentes são o nitrogênio orgânico e a 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, 2005). Os procedimentos adotados estão no ANEXO E.

4.2.11 Determinação de Sólidos

A determinação do teor de sólidos consiste em estimar os componentes em inorgânicos e orgânicos que totalizam a amostra analisada. Os sólidos que compõem a amostra de efluente serão divididos em: sólidos totais, totais fixos e totais voláteis (de Macedo, 2007).

4.2.11.1 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 25.

$$S.T = \frac{(M - M_o) \times f}{V} \quad (25)$$

Em que:

S.T.: sólidos totais (mg/L);

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

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

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

V: volume de amostra (mL).

4.2.11.2 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 26.

$$S.T.F. = \frac{(M_i - M_o) \times f}{V} \quad (26)$$

Em que:

S.T.F.: sólidos totais fixos (mg/L); M_i: massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g); M_o: massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada; f: fator de conversão de unidades (10⁶ neste caso); V: volume de amostra (mL).

4.2.11.3 Sólidos Totais Voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula contendo resíduo seco e o peso da cápsula com os sólidos calcinados equivale ao peso dos sólidos voláteis. A Equação 27 fornece os valores de sólidos totais voláteis.

$$(S.T. - S.T.F) \times f = S.T.V \quad (27)$$

Em que:

S.T.V.: sólidos totais voláteis (mg/L); S.T.: sólidos totais (mg/L); S.T.F.: sólidos totais fixos (mg/L);

4.2.12 Determinação de Óleos e Graxas

Óleos e Graxas são compostos que não são solúveis em água e que podem estar presentes em diversos tipos de efluentes (APHA – AWWA, 2005). Como são mais leves que a água, eles tendem a se aglomerar na superfície impedindo a incidência de luz no meio. A análise é realizada através da extração por meio de n-hexano em sistema 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 n-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. A parte que é solúvel no solvente é então pesada em balança analítica até peso constante. A diferença de massa entre o balão com o óleo impregnado (P2) e o balão vazio (P1), relativa à quantidade de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra, dada por g ou mg por L de efluente.

Para o cálculo da concentração de óleos e graxas no efluente utilizaram-se as Equações 28 e 29.

$$P2 \text{ (mg)} - P1 \text{ (mg)} = Pt \text{ (mg)} \quad (28)$$

$$[\text{óleos e graxas}] = (Pt \times 1000) / V \quad (29)$$

Sendo V o volume de amostra utilizado na análise em mL

4.2.13 Determinação de Cor

A cor foi determinada através de um espectrofotômetro UV-Visível (modelo Bel Photonics), fazendo-se a medida de absorvância 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 absorvância, no comprimento de onda 400 nm, e as respectivas concentrações dos padrões platina-cobalto, expressa em mg/L Pt-Co (APHA – AWWA, 2005).

Para a preparação da curva analítica utilizou-se 10 alíquotas com concentrações diferentes do padrão Pt-Co, conforme mostra a Tabela 12.

Após a medida espectrofotométrica, plotou-se as coordenadas concentração de cor em mg/L Pt-Co (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura 7.

Tabela 12 – Concentrações dos padrões e respectivas medidas para a curva analítica para a determinação de cor.

Pontos	Concentração de cor (mg/L)	Absorvância
Branco	0	0,000
1	50	0,043
2	100	0,089
3	150	0,143
4	200	0,100
5	250	0,150
6	300	0,182
7	350	0,324
8	400	0,387
9	450	0,440
10	500	0,468

Figura 7 – Curva analítica para a determinação espectrofotométrica de Cor

Observa-se na Figura 7 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

4.2.14 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, métodos 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+} (APHA – AWWA, 2005). A metodologia utilizada baseou-se no procedimento padrão 3500-Fe do Standard Methods. Os procedimentos adotados para a determinação de Fe^{2+} estão descritos no ANEXO F.

4.2.15 Análise de Boro

A determinação de Boro consiste na reação ácida sob aquecimento com a presença de curcumina gerando um complexo avermelhado chamado de rosocianina. Este complexo é analisado por espectrofotometria em comprimento de onda de 540 nm (APHA – AWWA, 2005).

4.2.16 Análise de Cobre, Cádmio, Níquel, Chumbo, Manganês, Cromo e Zinco

As análises destes elementos foram realizadas por Absorção Atômica modelo Atomic Absorption Spectrometer Analyst 800 – Perkin Elmer e a análise de cromo também por absorção atômica em aparelho modelo Shimadzu – Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer AA-6200.

Para as análises, 50,0 mL das amostras foram dispostos em béquer e acidificados com 1 mL de HCl. A solução permaneceu em chapa de aquecimento para digestão. A solução foi então avolumada para B.V. de 100,0 mL. Além da amostra foi preparado uma solução branco substituindo-se a amostra por H₂O deionizada (APHA – AWWA, 2005).

4.2.17 Análise de Cianeto

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

4.2.18 Análise de Flúor

Para a análise de flúor um branco contendo H₂O deionizada e uma amostra foram dispostos em béqueres de polipropileno, juntamente com solução tampão *Tisab*. Utilizou-se o equipamento Thermo Scientific da marca Orion 4 star ph-15E Benchtop (íon seletivo) para a determinação da concentração de flúor na amostra. Esta é lida diretamente sob agitação magnética e o aparelho indica a concentração de flúor em mg/L (APHA – AWWA, 2005).

4.2.19 Análise de Materiais Sedimentáveis

Para os Materiais Sedimentáveis, a amostra foi disposta em um cone Imhoff graduado e foi deixada em repouso para decantação por 30 min. A quantidade decantada corresponde a quantidade de material sedimentável (APHA – AWWA, 2005).

4.2.20 Planejamento de Experimentos

O planejamento de experimentos vem sendo utilizado em todas as áreas de conhecimento, como uma ferramenta para verificar o funcionamento de sistemas ou processos produtivos, permitindo melhorias destes, redução na variabilidade e conformidade próximas do resultado desejado, além de redução no tempo de processo e nos custos operacionais (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.

4.2.20.1 Método Taguchi

Dentre as ferramentas estatísticas, o método de Taguchi ou técnica do projeto Robusto foi desenvolvido por Genichi Taguchi, na década de 60, visando especificamente aperfeiçoar a qualidade dos manufaturados japoneses no período pós-guerra. Se comparado com as técnicas convencionais utilizadas, é um método relativamente simples de ser executado e reduz extremamente o número de experimentos necessários. O delineamento de experimentos é realizado usando arranjos ortogonais (BARROS NETO et al., 2007).

4.2.20.2 Análise de Variância (ANOVA)

Análise de variância consiste numa técnica matemática que decompõe origens que justificam a variação total (BRUNS et al., 2003); a variação total é decomposta em seus componentes apropriados. ANOVA reduz a variação total a apenas dois componentes:

- Variação da média de todos os valores observados referentes a zero.
- Variação dos valores observados individuais em torno da média (tradicionalmente designada como erro experimental).

A Análise de Variância é utilizada para definir quais são as variáveis mais importantes. Algumas observações são necessárias para demonstrar o método de cálculo:

y = observação, efeito, resultado, dados

N = número total de observações

T = somatória de todas as observações

Média = média de todas as observações = T/N

Feito o cálculo da média, o próximo passo é calcular a soma dos quadrados dos efeitos (SQF) de cada fator (Equação 17):

$$SQF_x = 6(R_1 - Média)^2 + 6(R_2 - Média)^2 + 6(R_3 - Média)^2 \quad (17)$$

Em que: x = fator;

R_1, R_2, R_3 = média das observações dos níveis 1, 2 e 3, respectivamente, referentes a cada fator.

Em seguida, calcula-se a soma média quadrática dos fatores através da Equação 18:

$$SMQF = SQF_{fator}/GL \quad (18)$$

GL= grau de liberdade, sendo o número de níveis do fator menos um.

Para o cálculo do fator F utiliza-se a Equação 19:

$$F = SMQF_{fatores} / SMQF_{(erro)} \quad (19)$$

Segundo Phadke (1989), um valor maior que 2 da estatística F é considerado como um efeito (fator) significativo.

4.2.20.3 Razão Sinal-Ruído

Segundo Barros Neto et al. (2007), 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, que concentra os múltiplos valores observados dentro de um ensaio, depende do tipo de característica que estiver sendo avaliada. As Equações (20), (21), (22) e (23) mostram o cálculo das razões S/R:

Menor-é-Melhor
$$S / R_{meM} = -10 \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r y_1^2 \right) \quad (20)$$

Em que r = número de repetições num ensaio (independente dos níveis do ruído).

Nominal-é-Melhor
$$S / R_{NeM1} = -10 \log V_e \quad (21)$$

$$S / R_{NeM_2} = 10 \log \left(\frac{V_m - V_e}{r V_e} \right) \quad (22)$$

Maior-é-Melhor
$$S / R_{Mem} = -10 \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (23)$$

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 num 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, subseqüentemente, redução da variação (OLIVEIRA, 2009).

4.2.20.4 Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia de superfícies de resposta (RSM – *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por George Edward Pelham Box nos anos 1950, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais.

A metodologia tem duas etapas distintas – modelagem e deslocamento -, que são repetidas tantas vezes quanto forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos

simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados.

O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

A escolha da faixa inicial de variação dos fatores é muito importante no RSM, pois determinará o tamanho do primeiro planejamento e consequentemente a escala de codificação e a velocidade relativa com que os experimentos seguintes se deslocarão ao longo da superfície de resposta (BARROS NETO et al., 2007).

4.3 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UTILIZANDO ZnO FOTOIRRADIADO

4.3.1 Seleção do Tipo de ZnO como Fotocatalisador

Primeiramente, optou-se por utilizar placas semelhantes a utilizadas por Salazar (2009) e Carrocci (2009), de aço inox, porém revestidas com dois tipos de ZnO como semicondutor.

Os dois tipos de ZnO foram caracterizados via difração raio-X no Departamento de Materiais – LOM da EEL/USP e CSN. As amostras de ZnO eram da marca Merck, do tipo PA e de ZnO de grau técnico obtida do LOM.

Em função das características morfológicas dos dois tipos de ZnO analisadas, optou-se por realizar a elaboração da tinta apenas com o ZnO PA, por apresentar uma densidade específica maior.

4.3.2 Preparação das Placas Metálicas

Foram selecionadas duas chapas metálicas de aço inox idênticas de 800 x 250 mm, com uma área útil de 200 cm² para a realização dos experimentos.

Elas foram primeiramente, levadas até a DuPont do Brasil S.A., Guarulhos, onde a formulação da tinta e a aplicação da mesma foram realizadas.

Os itens dispostos na Tabela 13 foram agitados em alta velocidade por 15 min para umectação do pigmento.

Tabela 13 – Formulação da tinta esmalte branco contendo ZnO PA

Matéria-Prima	Função	Fórmula (peso)
Solução de resina acrílica 55% de sólidos	Umectação do pigmento e formador de filme	28,38
Bentonita	Agente reológico anti-sedimentante	0,54
Solução de sal poliamida insaturada poliéster de baixo peso molecular	Ativador polar da bentonita	0,27
Dispersante polimérico para o TiO ₂	Reduzir tensão interfacial pigmento/resina melhorando umectação e facilitando dispersão do pigmento	0,95
ZnO	Pigmento, cor e cobertura (opacidade)	22,97
Octadecyl 3,5-Di-(tert)-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate	Anti-oxidante	0,54
Solvesso 100	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	4,05
Xileno	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	1,35
Solução de resina acrílica 55% de sólidos	Umectação do pigmento e formador de filme	2,70
Subtotal		61,75

Fonte: DuPont do Brasil S.A. (2008)

Tal mistura passou por processo de moagem em moinho vertical (material usado de 6 passes) antes de passar para a etapa de completagem (mistura eficaz e dinâmica).

Pode-se observar que na Tabela 14 estão dispostas as etapas para a execução da mesma.

Tabela 14 – Etapa de completagem na elaboração da tinta contendo ZnO PA.

Matéria-Prima	Função	Fórmula (peso)
Agente Reológico obtido da reação de benzilamina e Hexametileno diisocianato	Evitar escorrimento	10,81
Resina Poliuretânica	Prover resistência ao impacto	2,70
Solução de silicone 10% em xileno	Quebra a tensão superficial da tinta, provendo alastramento	0,81
Querosene	Solvente com evaporação lenta para manter a pulverização adequada	1,35
Solução de Amina Bloqueada	Absorvedor de UV	4,05
Solução de Resina Melamina-Formaldeído	-	6,00
Solvesso 100	ajuste de viscosidade e balanço evaporação*	4,00
Total		94,18

*Viscosidade original: 60"CF4

Fonte: DuPont Brasil S.A. (2008)

4.3.3 Preparação da Pintura

A tinta foi diluída para uma viscosidade de 24 segundos de escoamento em viscosímetro Ford 4 (sendo 4 mm de orifício).

Foram utilizados 100 g da tinta e 12,5 g de Solvesso 100 para ajuste de viscosidade 24" CF4. Como a tinta contendo ZnO apresentava uma viscosidade diferente a do TiO₂, a temperatura para acerto de viscosidade foi de 25 °C que correspondem aproximadamente a 70 Cps. Passou-se então a etapa de secagem por 30 min a 140 °C.

Duas placas metálicas foram pintadas a partir da mesma tinta, controlando-se apenas a espessura ou o teor de pigmento utilizado, semelhante ao processo realizado por Salazar (2009) e Carrocci (2009).

A Figura 8 ilustra como as partículas ficam dispostas no filme utilizado nas placas metálicas. Embora a figura retrate o filme utilizando TiO₂, o mesmo procedimento foi utilizado para ZnO, também com espessuras de 50 e 100 µm.

Pode-se notar pela Figura 8 que a disposição das partículas para 50 µm é mais compacta do que a de 100 µm. Isso garante que as partículas estejam mais próximas umas das outras, porém diminua a área de contato com o efluente que irá ser percolado sobre a tinta.

Já as partículas de 100 µm estão mais espaçadas e, portanto, garantem que o líquido percole uma área maior e, conseqüentemente, levando a uma maior degradação da matéria orgânica.

Além disso, estima-se que uma maior espessura leve a um número maior de experimentos, já que, uma dupla camada de tinta tende a manter-se por mais tempo.

Não foram realizados estudos que comprovem a longevidade das placas nem se a tinta que reveste as placas sofreu algum tipo de dano pelo uso, a não ser pela análise de concentração de zinco no efluente tratado.

Figura 8- Filmes de polímero seco mostrando a disposição de partículas de TiO_2 para espessuras de 50 e 100 μm . Fonte: Dupont Brasil S. A. (2009).

4.3.4 O Sistema Fotocatalítico (Reator Solar)

O sistema consistiu em uma chapa metálica (800x250 mm), com uma área útil de 200 cm^2 , revestida de tinta composta por ZnO PA, um reservatório de vidro (280 x 205 x 260 mm), em que foi utilizado um valor fixo de 3 L do efluente lácteo e por adição contínua de água (minimizando a perda por evaporação), uma bomba centrífuga (BOMAX, modelo NH-30PX-T) de potência nominal de 10 W e de vazão de 13 L/min, como mostrado na Figura 9. O efluente foi bombeado no sistema aberto para absorção de radiações UV solar entre 09 h às 17 h. Todo o sistema foi disposto numa estrutura de madeira que direcionava a placa num ângulo de inclinação de 23°, sentido ao Equador, como mostrado também na Figura 9. Esta inclinação se deve à posição geográfica de 23° latitude sul, na qual a EEL/USP se localiza. Dessa forma, o efluente foi bombeado até a parte superior da placa, percolando-a uniformemente enquanto recebia a radiação solar. A radiação foi medida por radiômetro ILT 1400-A International Light.

Figura 9 – Esquema do sistema fotocatalítico: Reator Solar com placa metálica revestida com ZnO PA e inclinação de 23°, recipiente de vidro e bomba centrífuga BOMAX de vazão de 13L/min.

Em decorrência da alta carga orgânica e dos sólidos solúveis presentes no efluente de laticínios, uma fina lâmina deste efluente podia percolar à superfície da placa com homogeneidade e dispersão, devido à inclinação, à velocidade do fluxo no reator e ao dispersor feito por um cano de PVC com pequenos furos localizado na parte superior do reator, maximizando, desta maneira, a incidência da radiação solar.

4.3.5 Planejamento Experimental

Para a execução dos experimentos foi utilizada uma matriz Taguchi L_8 de 2 níveis e 4 fatores, cujas variáveis do processo foram: tempo de reação, espessura de tinta contendo ZnO, pH e concentração do efluente. Seus fatores e os níveis estão descritos conforme a Tabela 15.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória e, com um sistema paralelo isento de ZnO. A chapa em questão denominada “branco” consistia em uma chapa metálica de dimensões iguais às dos experimentos, porém sem nenhum revestimento de tinta, tendo portanto, sua superfície metálica e revestida apenas com fita Highland 3M.

Tabela 15 – Variáveis de controle e seus níveis para a execução dos experimentos do desenho experimental no reator solar.

Variáveis de Controle (Fatores)	Nível 1	Nível 2
A - Tempo de reação (min)	120	180
B- Espessura ZnO (μm)	50	100
D – pH	6,0	8,0
G – Concentração do efluente	1:1 v/v	<i>in natura</i>

A Tabela 16 mostra a matriz do Arranjo Ortogonal de Taguchi L_8 , suas condições necessárias para a execução dos experimentos para determinar os fatores mais significantes e conseqüente otimização do processo.

Tabela 16 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L_8 para o planejamento experimental do tratamento fotocatalítico do efluente lácteo.

Exp.	A Tempo de reação	B Espessura ZnO	C Coluna Vazia	D pH	E Coluna Vazia	F Coluna Vazia	G Conc. do efluente
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

O Arranjo Ortogonal de Taguchi L_8 consiste de 3 colunas vazias: C, E e F, que são propositalmente deixadas em branco, pois correspondem as interações dos demais fatores (BARROS NETO et al., 2007).

4.3.5.1 Procedimento para o Planejamento Experimental

Seguindo a Tabela 16, realizou-se o experimento n° 1, para todas as condições mínimas. Após a diluição do efluente (1:1 v/v) foi corrigido o pH para 6,0 com adição de NaOH 5 eq/L, o qual foi transferido para o recipiente de vidro para o início do experimento. Utilizou-se a chapa de 50 μm . A 1ª amostra foi coletada antes de se dar início o experimento, após homogeneização no recipiente de vidro, já com o pH ajustado. Esta foi denominada amostra 1 ou inicial, referente ao tempo zero. Amostras de aproximadamente 50 mL foram retiradas a cada 20 min. A reposição de água foi dada a cada hora de reação para compensar a parte evaporada e retirada do meio reacional através

da coleta de amostra. O controle de pH foi constante, seja pela adição de H_2SO_4 ou NaOH , ambos a 5 eq/L.

Os dados referentes à radiação solar e temperatura foram obtidos após a retirada das amostras nos tempos determinados. Este experimento foi concluído após 120 horas de reação e teve início às 13:45 h.

4.3.5.2 Procedimento 1B para o Planejamento Experimental

Um reator solar foi operado em paralelo ao experimento 1A consistindo de uma placa sem aplicação de tinta contendo ZnO e revestida por fita Highland 3M. A metodologia adotada foi igual à do experimento 1A sendo 1B denominado experimento “branco”. Amostras foram retiradas a cada 20 min dos dois processos para verificar a cinética da reação. O experimento branco representa o efeito da fotólise do sistema, ou seja, quanto da matéria orgânica está sendo degradada por estar exposta à radiação UV, bem como, quanto está sendo removido também por evaporação.

Todos os demais experimentos dispostos na Tabela 16 foram realizados similarmente ao descrito nos experimentos 1A e utilizando o branco como descrito em 1B. Todos foram analisados quanto a COT.

4.3.6 Metodologia de Superfície de Resposta para o Efluente Lácteo

Visto os resultados obtidos com o Delineamento Experimental do Arranjo Ortogonal Taguchi L_8 , uma nova planilha foi desenvolvida para a otimização do processo, utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta. Esta metodologia é uma técnica de otimização que consiste em um planejamento com ponto central e, por isso varre três níveis de cada fator ao contrário do 1º arranjo, que consistia de apenas dois.

Utilizando-se os fatores pH e espessura de zinco, a nova matriz de experimentos foi desenvolvida a partir de 3 níveis como apresentado na Tabela 17, e a resposta foi medida em termos de percentual de degradação de COT. Os experimentos foram realizados de forma aleatória e aos pares, isto é, dois experimentos foram executados ao mesmo tempo, com exceção dos experimentos para o ponto central que foram executados um por vez.

Tabela 17 – Variáveis de controle e seus níveis para a execução dos experimentos da matriz de superfície de resposta.

Variáveis de Controle (Fatores)	Nível -1	Nível 0	Nível 1
A - pH	6,0	8,0	10,0
B- Espessura ZnO (μm)	0	50	100

A Tabela 18 mostra a matriz de Superfície de Resposta 2 fatores e duplicata, tendo como corridas base =15, num total de 30 experimentos e suas condições necessárias para a execução dos experimentos, a fim de se obter os parâmetros para a otimização do processo.

Tabela 18 – Matriz de superfície de resposta para o tratamento fotocatalítico do efluente lácteo.

Experimentos	A pH	B Espessura de ZnO
1	0	0
2	1	1
3	-1	1
4	-1	-1
5	1	-1
6	1	-1
7	-1	1
8	-1	-1
9	0	0
10	1	1
11	-1	1
12	-1	-1
13	1	-1
14	1	1
15	-1	-1
16	1	1
17	1	-1
18	0	0
19	0	0
20	-1	1
21	1	1
22	0	0
23	1	1
24	-1	-1
25	-1	1
26	0	0
27	1	1
28	1	-1
29	1	-1
30	-1	-1

4.3.6.1 Procedimento para Matriz de Superfície de Resposta

Seguindo a Tabela 18, realizou-se o experimento n° 1, para as condições do ponto central. Sem diluição do efluente, foi corrigido o pH para 8,0 com adição de NaOH 5 eq/L, o qual foi transferido para o recipiente de vidro para o início do experimento. Utilizou-se a chapa de 50 µm. A 1ª amostra foi coletada antes de se dar início o experimento, após homogeneização. Esta foi denominada amostra 1 ou inicial, referente ao tempo zero. A reposição de água foi realizada quando necessária a cada hora de reação, para compensar a parte evaporada do meio reacional. O controle de pH foi constante, seja pela adição de H₂SO₄ ou NaOH 5 eq/L.

Os dados referentes à radiação solar e temperatura foram obtidos após a retirada das amostras nos tempos determinados. Este experimento foi concluído após 180 horas de reação e teve início às 12:00 hs.

O procedimento foi análogo para os demais experimentos considerando a aleatoriedade da execução dos mesmos. Os experimentos realizados que não englobavam o ponto central foram realizados aos pares.

4.4 SISTEMA BIOLÓGICO AERADO (SBA)

Visto os resultados obtidos com o POA utilizando o ZnO como fotocatalisador no pré-tratamento do efluente lácteo, uma nova planilha foi selecionada para o sistema de tratamento SBA.

A metodologia consistiu em aerar um sistema contendo lodo de uma estação de tratamento de efluentes lácteo por lodo ativado, no caso, da CLG, utilizando o produto gerado pelo tratamento com POAs como substrato, por um período de 8 h.

Utilizando-se os fatores concentração do lodo e pH, a nova matriz de experimentos foi desenvolvida a partir de um Arranjo Ortogonal Taguchi L₄ com 2 níveis e 2 fatores, como mostrado na Tabela 19, sendo a resposta em termos de percentual de degradação de COT.

Tabela 19 – Variáveis de controle e seus níveis para o Arranjo Ortogonal L₄ para o SBA.

Variáveis de Controle (Fatores)	Nível 1	Nível 2
A- Concentração do lodo (g/L)	3	5
B – pH	6,0	8,0

O Arranjo Ortogonal de Taguchi L₄ é mostrado na Tabela 20.

Tabela 20 - Arranjo Ortogonal de Taguchi L_4 para o SBA.

Experimentos	A Concentração do lodo	B pH
1	1	1
2	1	2
3	2	1
4	2	2

Os experimentos da Tabela 20 foram realizados ao mesmo tempo e em duplicata.

4.4.1 Condicionamento do Lodo

Lodo do sistema próprio para efluente lácteo de cerca de 15 L foi gentilmente cedido pela CLG para os experimentos do SBA e disposto em recipiente de 20 L.

Este foi conectado a um aerador através de mangueira própria para aquário e dispersor de ar. O lodo foi mantido em aeração por 24 h e sob controle de pH neutro (7,0), utilizando H_2SO_4 5 eq/L ou NaOH 5 eq/L para as devidas correções.

Após 24 h o sistema de aeração foi desligado para decantação do lodo e a parte sobrenadante (cerca de 2/3 do volume do recipiente) foi descartada.

Utilizou-se, então, o efluente lácteo como substrato na proporção de 1/3 do volume do recipiente. O restante foi completado com H_2O e nutrientes (uréia cerca de 1 g), de forma a repor a parte sobrenadante descartada anteriormente.

O sistema foi posto em aeração novamente por 8 h com monitoramento de pH. Uma vez decantado, o lodo foi caracterizado em termos de microorganismos presentes via microscópio ótico Bioval com câmera fotográfica acoplada.

4.4.2 Procedimento para o SBA

Foram utilizados 8 copos de plástico de 0,75 L com tampa como recipientes nos experimentos do SBA. Em cada um foram dispostas quantidades de lodo suficientes coerentes ao Arranjo Ortogonal L_4 mostrado nas Tabelas 19 e 20, sendo que o arranjo compreende quatro experimentos em duplicata, totalizando 8 experimentos.

O efluente tratado por POA utilizando ZnO (refeito o melhor experimento) foi utilizado como substrato e adicionado ao lodo em quantidade suficiente para o volume do recipiente. A correção de pH também foi ajustada de acordo ao Arranjo Ortogonal L_4 proposto utilizando H_2SO_4 5 eq/L ou NaOH 5 eq/L.

Mangueiras foram acopladas a dispersores e os recipientes foram interligados ao aerador. O sistema foi aerado por 8,0 h, com ajuste constante de pH visto que este parâmetro é também uma das variáveis deste estudo. O sistema em operação é mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Sistema empregado no tratamento biológico em recipientes de 0,75 L para o efluente de laticínios.

Na Figura 10 acima, são dispostos os 8 recipientes contendo o efluente tratado por POA conforme matriz experimental, bem como, o tratamento do efluente bruto sem o pré-tratamento POA, cujo recipiente se localiza ao centro da figura. O procedimento adotado para o tratamento do efluente bruto foi igual ao realizado para os demais experimentos.

Após a decantação de todos os recipientes, os líquidos sobrenadantes foram transferidos para recipientes rotulados, para as determinações de DQO e COT, e os restantes congelados em freezer. Desta forma, o melhor tratamento obtido foi descongelado para a realização das análises de alguns parâmetros indicadores de qualidade das águas permitidos pelo CONAMA nº 357/05 e Artigo 18 da CETESB descritos nos Anexos H e I, bem como foi verificada a eficiência dos processos combinados no tratamento do efluente de laticínios.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO EFLUENTE

O efluente (Figura 11), apresentou-se branco e turvo. Efluentes de indústria de laticínios contêm, em sua maioria, uma grande quantidade de óleos e graxas devido ao soro que se encontra na parte sobrenadante do efluente, que devem ser removidos antes de serem introduzidos aos sistemas de tratamentos biológicos.

Figura 11 – Efluente lácteo *in natura*

Para se verificar a diversidade dos compostos presentes no efluente lácteo foram realizadas análises dos parâmetros indicadores de qualidade das águas como mostrado na Tabela 21, assim como a relação dos valores máximos permitidos para as águas doces classes 1, 2 e 3. Os demais valores estão descritos nos Anexos H e I.

Dentre os parâmetros analisados, a cor aparente, não pôde ser analisada sem filtração, pois o valor extrapolou a concentração máxima da linearidade da curva analítica.

Tabela 21 – Caracterização do efluente bruto e comparação com os valores permitidos pela legislação.

Parâmetros	Características	Classe 1*	Classe 2*	Classe 3*
pH	4,36	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0	6,0 – 9,0
Turbidez (NTU)	2786	100	100	100
Cloretos (mg/L)	793,5	-	-	-
DBO (mg O ₂ /L)	2218,7	3	5	10
DQO (mg O ₂ /L)	6032,5	-	-	-
DBO/DQO	0,368	-	-	-
COT (mg/L)	1010	-	-	-
N Amoniacal (mg/L)	158,4	3,7	3,7	5,0
N Orgânico (mg/L)	180,1	-	-	-
Sólidos Totais (mg/L)	10720	500	500	500
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	1004	-	-	-
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	9716	-	-	-
Óleos e graxas (mg/L)	2002,5	Ausente	Ausente	Visualmente ausentes
Cor (mg/L Pt-Co)	6523,5	Natural do corpo d'água	75	75
Ferro (mg/L)	91,53	0,3	0,3	5,0
Aspecto	Turvo	Natural	Natural	Natural
Odor	Irritante	Natural	Natural	Natural
P total (mg/L)	208,5	0,025	0,050	0,075

*Segundo Resolução CONAMA nº 357/05 para Águas Doces classes 1, 2 e 3

O pH do efluente é de 4,36 como mostrado na Tabela 21. Valores permitidos pela legislação compreendem uma faixa de 6,0 a 9,0 portanto, o valor encontrado para este efluente é inferior. Sabe-se que a indústria de laticínios é muito rica em derivados do leite, que podem apresentar valores de pH distintos e gerar um efluente que varia numa faixa de 3,0 a 11,0 (BRANDÃO, 1995). Um dos testes adotados para caracterizar o efluente consistiu na visualização do efeito do pH no efluente de laticínios. Por isso, foram coletadas amostras do efluente bruto e o pH foi ajustado de 4,0 a 8,0, como pode ser visto pela Figura 12.

Figura 12 – Características do efluente na faixa de pH de 4,0 a 8,0

À primeira vista, todas as amostras apresentam semelhanças na sua aparência, sendo todas um líquido branco e turvo. Como a faixa de trabalho na reação fotocatalítica é de 6,0 a 8,0 verifica-se que visualmente o pH não é responsável por alterar a aparência das amostras. No entanto, após 1 h em repouso e decantação, o efeito do pH pode ser notado, como mostra a Figura 13.

Figura 13 – Características do efluente na faixa de pH de 4,0 – 8,0, após 1h de decantação.

Segundo Sarkar et al. (2006), o princípio da preparação do queijo está na coagulação da caseína em pH 4,0, que corresponde ao seu ponto isoelétrico, e este fato favorece a precipitação de proteínas e a formação de duas fases no leite, sendo o líquido sobrenadante o soro e o precipitado consistindo da massa do queijo.

Isto também pode ser aplicado ao efluente lácteo se proteínas estiverem presentes no meio. Assim, na estação de tratamento da CLG, há um ajuste de pH e separação dessas duas fases para otimização do processo biológico, ou seja, a Empresa adiciona solução ácida no efluente bruto antes de enviá-lo para a estação de tratamento por lodo ativado. A aplicação do POA neste sentido teria a vantagem de tratar o efluente como um todo e reduzir a carga de sólidos ou de outros resíduos para passar a etapa posterior do tratamento.

Nota-se que, tanto na Figura 13 como na Figura 12, para valores de pH acima de 6 as amostras continuaram visivelmente homogêneas.

O valor encontrado para a Turbidez foi de 2786 UTN como apresentado na Tabela 21, correspondendo a cerca de 250 vezes mais do que o estipulado pela legislação. Os efeitos da turbidez no ecossistema aquático quando altos podem ser a redução das taxas de fotossíntese e desequilíbrios na cadeia alimentar (BRAGA et al., 2005).

A concentração de cloretos é de 793,5 mg/L para o efluente bruto. De acordo ao disposto pela Tabela 21, a Resolução CONAMA nº 357/05 não estipula valores limites para cloretos. No entanto, a presença dos mesmos interfere na determinação de DQO, além do que são indicadores de fonte de poluição, pois não são encontrados naturalmente nos ecossistemas aquáticos (de MACEDO, 2007).

O intuito de se tratar o efluente é o de se degradar a matéria orgânica. Os parâmetros indicadores são a DBO, DQO e COT, sendo que apenas a DBO dispõe de valores limites pela legislação. Como mostrado na Tabela 21, a DBO deste efluente é de 2218,7 mg/L correspondendo a pelo menos 200 vezes mais do que o estipulado por lei.

Relacionando os valores obtidos para DBO/DQO, encontrou-se um valor de 0,368 e, portanto, inferior a 0,5, o que caracteriza a presença de compostos passíveis de degradação e que permitem, neste caso, o uso do POA como uma etapa preliminar à do tratamento biológico.

Quanto à presença de nitrogênio, a Resolução CONAMA nº 357/05 estipula a concentração máxima permitida apenas para nitrogênio amoniacal (Tabela 21). O valor encontrado para este efluente lácteo foi de 158,4 mg/L, cerca de 40 vezes maior. Embora indispensável para o crescimento de microrganismos em sistemas de tratamento de

efluentes, a presença de nitrogênio em excesso pode conduzir a fenômenos de eutrofização (BRAGA et al. 2005).

Sólidos presentes no meio aquático podem aumentar a turbidez da água e diminuir sua transparência podendo carregar pesticidas e outros compostos tóxicos cuja deposição no fundo de rios e lagos, prejudica as espécies bentônicas e a reprodução de peixes (BRAGA et al. 2005). Como apresentado na Tabela 21, a concentração de sólidos totais neste efluente lácteo é de 10720 mg/L, ou seja, cerca de 20 vezes maior do que o estipulado.

Segundo Mendes et al. (2006) e Leal et al. (2006), a concentração de óleos e graxas acima de 1000 mg/L é considerada relativamente expressiva. Para este efluente, a concentração é praticamente o dobro e, sua remoção se torna necessária antes de ser introduzida ao tratamento biológico.

A cor tem apelo estético, juntamente com a turbidez elevada tornam a água imprópria para consumo humano e inadequada para uso em indústrias de produção de bebidas (de MACEDO, 2007). A cor deste efluente foi de 6523,5 mg/L Pt-Co, ou seja, cerca de 90 vezes maior ao permitido.

A presença de ferro em excesso num efluente leva a manchas nas tubulações. É um metal de menor toxicidade (BRAGA et al., 2005) e, para este efluente lácteo correspondeu à uma concentração de 91,53 mg/L a cerca de até 300 vezes mais do que permitido.

A presença de fósforo em excesso num efluente, assim como de nitrogênio pode conduzir a fenômenos de eutrofização do meio aquático. Neste caso, a concentração foi de 208,5 mg/L e como mostrado na Tabela 21, correspondendo a até 8000 vezes mais do que o permitido por lei.

Quando comparadas as características dos parâmetros encontrados no efluente de laticínios àqueles permitidos pela legislação, verifica-se que um tratamento deste efluente é imperativo antes do seu descarte ao meio aquático.

5.2 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UTILIZANDO ZnO FOTOIRRADIADO

5.2.1 Seleção do Tipo de ZnO

De forma a conhecer a morfologia da composição de ZnO, duas amostras de ZnO (PA e técnico) foram submetidas às análises de Difrátogramas de Raios X (XRD) no LOM – EEL/USP dispostas nas Figuras 14 e 15 e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na CSN dispostas nas Figuras 16 e 17.

Figura 14 – Difratoograma de ZnO PA por XRD (Difração Raios X).

Figura 15 – Difratoograma de ZnO Técnico por XRD (Difração Raios X).

Tanto o ZnO PA como o ZnO técnico apresentaram difratogramas semelhantes quando comparados os cinco primeiros picos de maior intensidade, o que sugere que tanto a utilização da primeira amostra como a segunda levaria ao mesmo resultado. O maior pico encontrado nos dois difratogramas estava em torno de 11000 u.a. (unidades arbitrárias), referente a um ângulo 2θ de 36° .

As morfologias das amostras de ZnO PA (a) e ZnO técnico (b) foram analisadas por MEV na CSN e são mostradas nas Figuras 16 e 17. Estas figuras revelam textura de

superfície com presença de grânulos e a porosidade das amostras (a) e (b). Micrografias no MEV em magnificação mais baixa (com amplificação de 100X) não mostram muita diferença na textura das amostras, exceto pela presença de fissuras na amostra (b). Em magnificação maior (1000X) (a) e (b) continuam mostrando texturas parecidas. Ambas correspondem a um material poroso.

Figura 16 – Micrografia com 100x do ZnO PA (a) e ZnO técnico (b).

Figura 17 – Micrografia com 1000x do ZnO PA (a) e ZnO técnico (b).

Se a foto de cada amostra da Figura 17 for dividida em quadrantes é possível estimar o número de poros presentes. Assim, para amostra (a), estima-se que estejam presentes 228 poros e, para a amostra (b) o equivalente a 221 poros. Estes valores muito

próximos sugere que a morfologia do ZnO PA e ZnO técnico é semelhante e, portanto, a análise do MEV não foi suficiente para se optar pelo material a ser usado neste estudo.

Os difratogramas obtidos por Difração Raios-X e as micrografias obtidas pelo MEV, sugerem que o uso de qualquer um dos materiais analisados teria, em princípio, o mesmo desempenho.

No entanto, em relação à densidade específica realizada por picnometria de hélio, o ZnO PA apresentou uma concentração maior (Tabela 22).

Tabela 22 – Densidade específica de ZnO PA e Técnico.

ZnO PA	7,4889 g/cm ³
ZnO técnico	6,7447 g/cm ³

Após os resultados obtidos por densidade específica, optou-se por utilizar apenas o ZnO PA na elaboração da tinta por justamente apresentar maior densidade específica, característica importante quando a eficiência do processo cinético tem como uma das variáveis a maior área de contato.

5.2.2 Análise Micrográfica das Placas Metálicas

Uma análise micrográfica das duas placas utilizadas nos experimentos dos POAs foi realizada para verificar a real espessura de ZnO das chapas, como mostrada na Figura 18. Do lado esquerdo denominado (a), se encontra a chapa que foi preparada para uma espessura de 100 µm e (b) a chapa que consistia de 50 µm.

Figura 18 – Micrografia das chapas de 100 µm (a) e 50 µm (b) de ZnO PA.

De acordo com a micrografia realizada a real espessura de ZnO das chapas difere daquela inicialmente proposta no trabalho. Para 100 μm a real espessura consiste de 151,9 μm . Já para a chapa de 50 μm , a real espessura consiste de 118,3 μm . Pode-se perceber, no entanto, que as chapas continuam expressando uma diferença entre uma e outra correspondendo a 33,6 μm . Essa diferença, no entanto, foi suficiente para determinar a importância da espessura do semicondutor no estudo realizado como uma variável do Arranjo Ortogonal utilizado.

5.2.3 Delineamento Experimental

Os experimentos consistiram de um Arranjo Ortogonal Taguchi L_8 como Delineamento Linear para se obter os fatores mais significativos, em torno das condições do processo POA proposto.

Inicialmente o efluente foi conservado a 4 °C, porém a complexidade deste efluente e a possibilidade de instabilidade físico-química da amostra, mesmo sob refrigeração, em função dos microorganismos presentes, como mostra a Tabela 23 em relação às temperaturas de armazenamento, levaram a optar por congelar o efluente ao invés de apenas refrigerá-lo, de forma a garantir a estabilidade do mesmo.

Tabela 23 – Efeito da conservação da temperatura sobre o leite bruto no número e tipo de bactérias.

Conservação da temperatura em °C	Mudanças em números	Micro-organismos predominantes
1 – 4	Diminuição nos primeiros dias e crescimento gradual de 7 a 10 dias	Psicrófilos verdadeiros, como espécies de <i>Achromobacter</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Pseudomonas</i> e <i>Alcaligenes</i>
4 – 10	Pequena diminuição nos primeiros dias seguido de incremento rápido; grandes populações ao prazo de 7 a 10 dias ou mais	O mesmo que o descrito acima, as mudanças são em relação à viscosidade, coalho doce, proteólise, etc.
10 – 20	Rápido incremento do número, grandes populações nos primeiros dias ou horas	Muitos tipos de bactérias produtoras de ácido como os estreptococos lácticos
20 – 30	Grandes populações em horas	Estreptococos lácticos, coliformes e outros tipos mesófilos, além de ácido.
30 – 37	Grandes populações em horas	O grupo coliforme favorecido
acima de 37	Grandes populações em horas	Algumas mesófilas ou termófilas como <i>Bacillus coagulans</i> e <i>B. stearothermophilus</i>

Fonte: Adaptado de Pelczar et al. (1997)

Outro fator importante que deve ser destacado é a análise de DQO, que se fundamenta no uso do agente oxidante $K_2Cr_2O_7$ e do agente redutor, que, neste caso, pode ser a matéria orgânica e todos os íons que se oxidam sob o aquecimento realizado durante o processo químico (tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte do despejo são oxidadas).

Este processo também é influenciado por alguns íons, como, por exemplo, o cloreto, ditos como interferentes, que são oxidados pelo $K_2Cr_2O_7$.

Num efluente lácteo composto de águas de lavagem, a presença de cloretos é significativa.

Isto porque parte das etapas da limpeza da CIP, consiste na circulação ácida (ácido clorídrico) para a descontaminação dos reatores (BRUM et al., 2009).

Desta forma, o resultado de DQO pela própria imprecisão analítica do método, aliado ao fato de que os produtos e subprodutos do efluente, antes e após o tratamento, podendo, aleatoriamente, serem oxidados ou não, faz com que o resultado tenha uma inexatidão analítica (CARROCCI, 2009; PEIXOTO et al., 2008).

Assim, optou-se por realizar apenas as análises de COT para verificar a eficiência dos experimentos.

Com relação aos ensaios do planejamento de experimentos para a fotocatalise, deve-se considerar que apesar destes terem sido realizados no mesmo período do dia, foram realizados em dias diferentes.

Este fato pode ter influenciado os resultados em decorrência das variações de temperatura e radiação solar respectivas de cada momento.

5.2.4 O Arranjo Ortogonal Taguchi L_8

A Tabela 24 mostra o Arranjo Ortogonal do delineamento experimental, bem como a data de realização dos experimentos.

Tabela 24 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L_8 para o processo fotocatalítico com ZnO utilizado no tratamento do efluente lácteo.

Exp.	A Tempo de reação	B Espessura ZnO	C Coluna Vazia	D pH	E Coluna Vazia	F Coluna Vazia	G Conc. do efluente	Data de realização dos exp.
1	1	1	1	1	1	1	1	04/02/10
2	1	1	1	2	2	2	2	09/03/10
3	1	2	2	1	1	2	2	11/03/10
4	1	2	2	2	2	1	1	12/03/10
5	2	1	2	1	2	1	2	28/03/10
6	2	1	2	2	1	2	1	25/03/10
7	2	2	1	1	2	2	1	24/03/10
8	2	2	1	2	1	1	2	13/03/10

Pode-se notar que os experimentos não foram feitos na ordem à que eles correspondem na planilha. Isto foi feito propositalmente para garantir a aleatoriedade dos mesmos.

A Tabela 25 apresenta os parâmetros monitorados para cada experimento do Arranjo Ortogonal L_8 do processo fotocatalítico utilizando ZnO. São dispostos ainda a data de cada um dos experimentos, bem como, o início e término de cada um deles. Foram realizadas as medidas de radiação UV para cada amostra coletada, a temperatura do efluente e a taxa de evaporação no processo, cujas médias estão dispostas também na Tabela 25.

A taxa de evaporação foi dada pela reposição de água no sistema. Nenhum dos experimentos foi realizado em duplicata, visto que os fatores: radiação UV incidente, temperatura reacional e evaporação, que por variarem em função das condições do dia, impossibilitam a reprodução dos mesmos em dias diferentes.

Tabela 25- Parâmetros monitorados dos experimentos realizados para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO.

Experimentos	Data	Início	Término	Radiação média ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	Temperatura do efluente ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa de evaporação (L/h)
1	04/02/10	13:25	15:25	982,50	38,0	0,35
2	09/03/10	13:00	15:00	789,30	34,8	0,28
3	11/03/10	13:10	15:10	700,00	33,2	0,26
4	12/03/10	13:35	15:35	812,40	33,0	0,29
8	13/03/10	13:00	16:00	621,20	36,2	0,27
5	20/03/10	13:05	16:05	464,40	31,9	0,25
7	24/03/10	13:10	16:10	574,40	34,8	0,28
6	25/03/10	13:25	16:25	452,20	32,6	0,30

Pode-se notar pela Tabela 25 que o valor de radiação média tende a decrescer, provavelmente devido à mudança de estação e clima. A taxa de evaporação se manteve relativamente estável.

Os experimentos foram analisados apenas em relação ao COT em termos de percentual de degradação, como mostra a Tabela 26.

Tabela 26 – Percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT.

Exp.	Percentual degradação de COT nas amostras	Percentual degradação de COT no branco	Percentual degradação efetiva (amostras – branco)
1	20,42	6,93	13,49
2	21,10	17,40	3,7
3	13,16	4,84	8,32
4	13,32	1,66	11,66
5	25,55	12,47	13,08
6	16,91	11,00	5,91
7	14,68	0,52	14,16
8	31,42	17,19	14,23

O percentual de degradação é dado pela diferença entre as concentrações iniciais e finais do efluente, dividida pela concentração inicial e multiplicada por 100, como na Equação 30.

$$\frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \times 100 = \text{Percentual degradação} \quad (30)$$

O valor encontrado para o branco realizado para cada amostra variou muito. O experimento 7 para esta planilha foi o que teve menor interferência da fotólise.

A Tabela 27 mostra os resultados obtidos em relação ao percentual de degradação efetiva de COT utilizados no desenvolvimento estatístico.

A análise estatística foi realizada para determinar a significância do experimento e para determinar a melhor condição ou ajuste para se otimizar o processo.

Tabela 27 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L_8 e percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT.

Exp.	A Tempo de reação	B Espessura ZnO	C Coluna Vazia	D pH	E Coluna Vazia	F Coluna Vazia	G Conc. do efluente	Percentual degradação efetiva de COT
1	1	1	1	1	1	1	1	13,49
2	1	1	1	2	2	2	2	3,7
3	1	2	2	1	1	2	2	8,32
4	1	2	2	2	2	1	1	11,66
5	2	1	2	1	2	1	2	13,08
6	2	1	2	2	1	2	1	5,91
7	2	2	1	1	2	2	1	14,16
8	2	2	1	2	1	1	2	14,23

Assim, pode-se perceber pela Tabela 27 que o maior percentual de degradação efetiva de COT foi de 14,23 % para um tempo de reação de 180 min, espessura da chapa contendo ZnO de 100 μm , pH 8,0 e efluente in natura.

De forma a se verificar a normalidade dos dados, um gráfico de probabilidade normal foi gerado. Uma resposta numérica é obtida através do teste de Anderson-Darling (AD), no qual, para $p\text{-valor} > 0,05$ indica que a distribuição dos dados segue a normalidade.

Pela Figura 19 verifica-se que os resíduos dos pontos experimentais (redução percentual de COT) obtidos no tratamento do efluente de laticínio, conforme Taguchi L_8 , seguem comportamento normal com reta centrada em zero, garantindo boa qualidade dos dados experimentais obtidos. Em virtude do erro experimental, ocorre uma pequena dispersão natural das medidas. Em um gráfico de probabilidade normal percentual, pontos que se encontram fora da reta devem ser descartados, desde que estejam fora dos limites de erros (intervalo de confiança).

Figura 19- Análise residual do percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT.

Analisando-se a probabilidade normal percentual pode-se verificar que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 8), provenientes da matriz fatorial Taguchi L_8 , possuem comportamento gaussiano, em que as covariâncias observadas apresentaram significativo ajuste linear (BRUNS et al., 2003) através da distribuição do histograma de resíduos, mostrados na Figura 20.

Figura 20 - Histograma de resíduos do percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT.

Pode-se observar ainda que a porcentagem média de redução do COT do efluente foi da ordem de 9,963 %.

Após análises estatísticas dos valores experimentais e residuais, plotou-se o gráfico de efeitos dos parâmetros avaliados, conforme apresentado na Figura 21, que permite escolher o melhor ajuste para os experimentos realizados, sendo que os fatores tempo de reação e espessura devem operar no nível máximo.

Figura 21 – Gráfico de efeitos principais para percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT.

Fica evidenciado pela Figura 21 que quanto maior o tempo de processamento da reação de oxidação (referente a 180 min), maior será a degradação da matéria orgânica.

Em relação ao efeito espessura de ZnO, observa-se que o processo de degradação do efluente possui melhor desempenho em maior espessura, algo que era esperado, pois a maior área de contato estaria no uso de uma placa de 100 μm .

Por outro lado, o efeito do pH mais baixo (6,0) não era esperado, uma vez que o ZnO atua melhor em pH 8,0.

Ajustou-se um modelo linear de regressão (codificado) dado por:

% degradação de COT = $8,85 + 3,77 \text{ tempo} + 1,84 \text{ espessura} - 4,60 \text{ pH} - 0,26 [\text{efluente}]$

A Tabela 28 apresenta a análise de variância do modelo polinomial de primeira ordem obtido. Observa-se que um modelo linear sem interações consegue expressar 61,4 % degradação COT.

Uma diferença significativa entre R^2 e R^2 ajustado indica que o modelo foi sobre parametrizado, ou seja, termos que não contribuem significativamente ao ajuste foram incluídos.

Em relação aos resultados obtidos, observa-se que existe sim uma diferença significativa entre os valores, de forma que o modelo linear obtido pode não expressar perfeitamente a variação de COT.

Tabela 28 – Análise de variância do modelo polinomial de primeira ordem da planilha para o tratamento fotocatalítico do efluente lácteo.

	Coefficiente	Coefficiente SE	T	P
Constante	8,852	8,558	1,02	0,382
Tempo de reação	3,765	2,850	1,32	0,278
Espessura de ZnO	1,835	2,850	0,64	0,565
pH	-4,600	2,850	-1,61	0,205
Concentração do efluente	-0,260	2,850	-0,09	0,933

$S = 4,03031$, $R^2 = 61,4\%$, $R^2(\text{ajustado}) = 10,0\%$

Conforme observado qualitativamente nos efeitos principais das variáveis do processo de degradação fotocatalítica sobre os valores de COT, numericamente pode ser confirmada que o tempo de reação (72,2 %) e o valor pH (79,5 %) foram as mais significativas, e menos expressiva a variável espessura da camada de ZnO (43,5 %).

Além do gráfico de efeitos principais para as médias, foi gerado o gráfico de interações de 2ª ordem, já que a Técnica de Taguchi permite até interações de 3ª ordem (BRUNS et al., 2003), como mostra a Figura 22.

Figura 22 - Gráfico das interações de 2ª ordem do percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT.

Através do gráfico de interações de 2ª ordem pode-se observar que os fatores espessura de ZnO e pH foram os únicos que sofreram sinergismo, portanto sendo os fatores cujas interações são mais significativas. A partir da análise estatística do Arranjo Ortogonal L_8 tem-se a faixa inicial de variação dos fatores que definem os experimentos a serem realizados no planejamento de superfície de resposta. Esta metodologia é uma técnica de otimização que consiste em um planejamento com ponto central e, por isso varre três níveis de cada fator ao contrário do 1º arranjo, que consistia de apenas dois.

5.2.5 Otimização do Processo por Superfície de Resposta

A Tabela 29 mostra a planilha gerada em torno do ponto central para os fatores pH nos níveis: 6,0, 8,0 e 10,0, sendo 8,0 o ponto central e, espessura nos níveis: 0, 50 e 100, sendo 50 μm o ponto central, bem como a data de realização dos experimentos num período de 14/04/10 – 15/05/10, início e término, radiação média, temperatura do efluente e a taxa de evaporação médias dos experimentos.

Tabela 29 – Planilha para metodologia de superfície de resposta para o processo fotocatalítico com ZnO utilizado no tratamento do efluente lácteo e os parâmetros monitorados.

Exp.	pH	Espessura	Data	Início	Término	Radiação média ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	Temp. do efluente ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa de Evap. (L/h)
1	8,0	50	03/05/2010	12:00	15:00	576,4	30	0,11
2	10,0	100	20/04/2010	10:52	13:52	668,1	36,0	0,12
3	6,0	100	14/04/2010	10:50	13:50	732,1	29,7	0,17
4	6,0	0	14/04/2010	10:50	13:50	732,1	32,9	0,16
5	10,0	0	20/04/2010	10:52	13:52	668,1	34,6	0,12
6	10,0	0	22/04/2010	11:57	14:57	534,1	35,6	0,17
7	6,0	100	17/04/2010	08:27	11:27	405,0	28,0	0,11
8	6,0	0	17/04/2010	08:27	11:27	405,0	31,3	0,11
9	8,0	50	05/05/2010	11:05	14:05	584,8	31,3	0,17
10	10,0	100	22/04/2010	11:57	14:57	534,1	32,3	0,12
11	6,0	100	17/04/2010	11:54	14:54	702,0	28,7	0,18
12	6,0	0	17/04/2010	11:54	14:54	702,0	35,1	0,19
13	10,0	0	26/04/2010	11:35	14:35	587,5	33,9	0,14
14	10,0	100	26/04/2010	11:35	14:35	587,5	31,6	0,14
15	6,0	0	18/04/2010	10:05	13:05	736,9	34,1	0,15
16	10,0	100	27/04/2010	10:20	13:20	577,2	32,5	0,16
17	10,0	0	01/05/2010	12:05	15:05	554,4	33,2	0,13
18	8,0	50	08/05/2010	11:25	14:25	348,0	29,2	0,12
19	8,0	50	13/05/2010	10:20	13:20	560,9	25,0	0,12
20	6,0	100	18/04/2010	10:05	13:05	736,9	31,1	0,11
21	10,0	100	01/05/2010	12:05	15:05	554,4	30,6	0,13
22	8,0	50	14/05/2010	10:43	13:43	453,3	27,0	0,12
23	6,0	100	18/04/2010	13:28	16:28	366,9	29,2	0,12
24	6,0	0	18/04/2010	13:28	16:28	366,9	32,4	0,12
25	6,0	100	19/04/2010	11:18	14:18	687,8	32,2	0,10
26	8,0	50	15/05/2010	11:00	14:00	493,1	27,1	0,12
27	10,0	100	02/05/2010	11:50	14:50	567,0	29,1	0,15
28	10,0	0	02/05/2010	11:50	14:50	567,0	31,3	0,15
29	10,0	0	03/05/2010	12:00	15:00	576,4	32,3	0,11
30	6,0	0	19/04/2010	11:18	14:18	687,8	35,1	0,12

Pode-se notar pela Tabela 29 que alguns experimentos foram realizados no mesmo dia de forma a minimizar o máximo possível a variação das condições climáticas. A taxa de evaporação se manteve relativamente estável, independente da temperatura do efluente, e, até mesmo, da incidência da radiação. É claro que a Tabela 29 mostra uma tendência de quanto maior a radiação, maior a temperatura e, conseqüentemente maior a taxa de evaporação. No entanto, a partir da análise estatística verifica-se que o percentual de degradação do efluente depende muito mais das condições controladas do meio como pH e espessura da chapa contendo ZnO para esta planilha.

Os experimentos foram analisados apenas em relação ao COT em termos de percentual de degradação, como mostra a Tabela 30.

Tabela 30 – Planilha para metodologia de superfície de resposta utilizando 2 fatores e 15 corridas em duplicata e percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico no efluente lácteo utilizando ZnO em relação ao COT.

Experimentos	pH	Espessura	Percentual de degradação em COT
1	8,0	50	32,58
2	10,0	100	5,44
3	6,0	100	5,73
4	6,0	0	7,98
5	10,0	0	13,61
6	10,0	0	6,80
7	6,0	100	9,33
8	6,0	0	1,28
9	8,0	50	37,50
10	10,0	100	10,6
11	6,0	100	4,61
12	6,0	0	0,52
13	10,0	0	11,65
14	10,0	100	7,51
15	6,0	0	7,17
16	10,0	100	13,63
17	10,0	0	6,63
18	8,0	50	26,36
19	8,0	50	28,69
20	6,0	100	5,41
21	10,0	100	10,52
22	8,0	50	26,56
23	6,0	100	6,08
24	6,0	0	2,38
25	6,0	100	7,06
26	8,0	50	25,89
27	10,0	100	13,86
28	10,0	0	4,43
29	10,0	0	7,49
30	6,0	0	4,36

Assim, pode-se perceber pela Tabela 30 que o maior percentual de degradação efetiva de COT foi de 37,50 % para espessura da chapa contendo ZnO de 50 μm e pH 8,0, correspondendo ao ponto central. O valor é relativamente mais alto quando comparado aos demais valores obtidos para os experimentos de pontos centrais.

Repetiu-se o experimento de forma a confirmar o valor obtido, porém as condições foram diferentes e o valor máximo obtido foi de 30,50 % para pH 8,0 e espessura da chapa contendo ZnO de 50 μm .

De forma a se verificar a normalidade dos dados, um gráfico de resíduos foi gerado como mostra a Figura 23. Nele estão englobados o gráfico de probabilidade normal cujos pontos estão próximos ao ajuste linear, além do gráfico de distribuição de histograma de

resíduos, mostrando que os experimentos possuem comportamento gaussiano. Os demais gráficos também indicam um significativo ajuste linear e, portanto, a significância da planilha utilizada.

Figura 23 – Gráfico de Resíduo para Percentual de Degradação em COT.

Após análises estatísticas dos valores experimentais e residuais, plotou-se o gráfico de superfície, conforme apresentado na Figura 24, que permite visualizar o comportamento dos experimentos e escolher o melhor ajuste para garantir a otimização.

Figura 24- Gráfico de Superfície do Percentual de Redução de COT vs Espessura, pH

Como elucidado na Figura 24, há uma inclinação em relação ao pH o que corresponde a dizer que em pH 8,0 tem-se um comportamento máximo. Uma vez que se busca a otimização do processo, o uso do processo fotocatalítico utilizando ZnO para este efluente deve ter o pH ajustado para o seu valor máximo. Em relação à espessura, o gráfico mostra uma tendência de um aumento na inclinação conforme a espessura vai aumentando. Isto indica que para a chapa de 100 μm o desempenho será maior do que para 50 μm . Esta diferença, no entanto, não é tão significativa quanto à verificada para o pH, possivelmente em função da pouca diferença entre as espessuras das chapas utilizadas nestes experimentos.

A análise de variância do modelo obtido com interações é apresentada na Tabela 31.

Observa-se que o modelo consegue expressar 91,08 % de percentual de degradação de COT. O valor predito foi de 86,37 %, correspondendo a uma diferença de 5,0 %, e o valor de R^2 ajustado corresponde a 89,45 % e, portanto, uma diferença de 1,8%. Isto indica que o modelo não foi parametrizado e que os dados incluídos no ajuste são significativos.

Tabela 31 – Análise de variância do modelo polinomial para a metodologia de superfície de resposta para o tratamento fotocatalítico do efluente lácteo.

	Coefficiente	Coefficiente SE	T	P
Constante	29,597	1,377	21,490	0,000
pH	1,798	0,746	2,409	0,025
Espessura de ZnO	1,283	0,746	1,719	0,100
pH*pH	-22,639	1,567	-14,452	0,000
pH*Espessura	0,072	0,746	0,097	0,924

Onde: S = 3,37352, $R^2 = 91,08 \%$, $R^2(\text{ajustado}) = 89,45\%$ e $R^2 \text{ predito} = 86,3 \%$

Em relação às variáveis do processo de degradação fotocatalítica em função ao percentual de degradação em COT, tem-se que o pH (97,5 %) e a Espessura (90 %) são significativos. A interação pH e Espessura, no entanto, tem apenas 7,6 % de significância.

Após a análise estatística do modelo de superfície de resposta, tem-se que para este POA, utilizando ZnO fotoirradiado, a otimização do processo está em utilizar pH 8,0, valor que já era citado pela literatura (DANESHVAR, 2007), e espessuras maiores de 100 μm da chapa contendo ZnO.

Um novo experimento utilizando os parâmetros otimizados foi realizado, ou seja, pH 8,0, espessura da chapa contendo ZnO de 100 μm , tempo de reação de 3 h, concentração do efluente *in natura*, radiação média de 584,0 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, temperatura do meio de 31 °C e taxa de evaporação média de 0,17 L/h. Para este experimento, obteve-se um percentual de degradação de 31,5 %, valor muito próximo ao obtido por Carrocci (2009); Ribeiro (2009); Salazar (2009) e Malato et al. (2007), embora estes empregassem TiO_2 .

5.3 PÓS TRATAMENTO PELO SBA

5.3.1 Micrografias do Lodo Condicionado

Um exame microscópico do lodo revela que ele é formado por uma população heterogênea de microrganismos, que muda continuamente de acordo com a variação na composição do efluente e condições ambientais (SOTTORIVA, 2008). Os diversos microrganismos presentes na microbiota são bactérias, fungos, protozoários e micrometazoários (MENDONÇA, 2002).

Os protozoários são organismos unicelulares, heterotróficos e atuam no consumo de matéria orgânica, consumo de bactérias livres, participam da formação de flocos e clarificação do efluente final (JENKINS, 1993; MORAIS, 2005). A presença de protozoários indica a boa saúde do lodo, pois servem como indicação de que há oxigênio

dissolvido suficiente. Normalmente são encontrados ciliados fixos ou pedunculados, ciliados livres e natantes, sendo frequentemente encontrados os gêneros: *Paramecium*, *Vorticella*, *Aspidisca*, *Bodo*, *Amoeba*, entre outros (AGUIAR, 2002; CETESB, 1989).

Os metazoários são seres pluricelulares (rotíferos, nematóides e anelídeos). Dentre os diversos metazoários, os que aparecem com maior frequência são os rotíferos, que são estritamente aeróbios e indicadores de lodo bastante estável, pois contribuem para a manutenção da população de bactérias saudáveis, decompondo a matéria orgânica e atuam de forma eficiente no consumo de bactérias dispersas ou aderidas aos flocos e de pequenas partículas de matéria orgânica, na circulação de nutrientes, atuando como polidores do efluente (MENDONÇA, 2002; PELCZAR et al., 1997; METCALF; EDDY, 1991). Segundo Machado et al. (2006), os rotíferos contribuem para a diminuição da turbidez no efluente final além de manter o balanço ecológico do sistema.

Segundo as micrografias apresentadas na Figura 25, verificou-se a presença de importantes tipos de protozoários como os ciliados (a e b) e metazoários como os rotíferos (a e c) importantes ao tratamento biológico.

Figura 25 – Micrografia do lodo condicionado para tratamento biológico do efluente lácteo após POA 400X ciliados (a) e (b) e rotíferos (a) e (c) 1000X.

De acordo com a análise microscópica, foi possível identificar rotíferos do gênero *Philodnavus sp*, bem como ciliados do gênero *Vorticella sp*, o que indica a estabilidade e boas características do lodo.

5.3.2 Análise do Tratamento Combinado POA e SBA

O POA utilizando ZnO é um processo que pode ser usado como pré-tratamento para outros processos. Visando atender a legislação pertinente, o efluente deste estudo, tratado por fotocatalise heterogênea, passou por um SBA.

Utilizando um lodo biológico com concentração de sólidos inicial de 10 g/L, realizaram-se os cálculos para atingir uma concentração de 3 g/L e 5 g/L, conforme os níveis estipulados pelo Arranjo Ortogonal L_4 dos experimentos. Utilizando recipientes de 0,75 L, calculou-se a relação entre o volume lodo x efluente para cada experimento, correspondendo a 214 mL e 350 mL de lodo para 3 e 5 g/L, respectivamente.

Os resultados obtidos em relação ao percentual de degradação efetiva de COT utilizados no desenvolvimento estatístico para o SBA após POA são dispostos na Tabela 32. A análise estatística foi realizada para determinar a significância do experimento, e para determinar a melhor condição ou ajuste para se otimizar o processo. As variáveis do processo foram: concentração do lodo 3,0 e 5,0 g/L e pH 6,0 e 8,0. A planilha foi conduzida em duplicata.

Tabela 32 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L_4 e percentual de degradação do efluente para o tratamento combinado do POA otimizado e SBA em relação ao COT.

Experimentos	A Concentração do lodo (g/L)	B pH	Percentual degradação em COT (1)	Percentual degradação em COT (2)
1	1	1	62,95	62,55
2	1	2	48,82	56,83
3	2	1	66,70	75,06
4	2	2	75,29	73,87

Assim, pode-se perceber pela Tabela 32, que os maiores percentuais de degradação de COT 75,29 % e 73,87 % (média de 74,6 %) ocorreram no experimento 4 quando a concentração de lodo foi de 5,0 g/L e pH 8,0. Isto mostra que o pré-tratamento com POA continha ainda uma carga nutritiva alta que apenas 3 g/L de lodo não foi suficiente para degradar toda a matéria orgânica. Segundo Banu et al. (2008) a clivagem de moléculas mais complexas em mais simples pelo processo de fotocatalise heterogênea provoca um aumento na matéria biodegradável que irá ser consumida como substrato. Concentrações maiores de lodo irão consumir a matéria orgânica mais rapidamente do que menores concentrações de lodo. Quanto ao pH, pode-se observar pela Tabela 32, que os experimentos 3 e 4 apresentaram percentuais de degradação parecidos. Isso indica que os dois valores analisados podem ser utilizados. Para os microorganismos encontrados no lodo do estudo, pH neutro acima de 6,0 é considerado ideal para o processo. De forma a se verificar a normalidade dos dados, um gráfico de probabilidade normal foi gerado.

Pela Figura 26 verifica-se que os resíduos dos pontos experimentais (redução percentual de COT), obtidos no tratamento do efluente de laticínio, conforme Taguchi L₄, seguem comportamento normal, cujos pontos se encontram dentro dos limites de erros (intervalo de confiança).

Figura 26 - Gráfico de Probabilidade do percentual de degradação do efluente no tratamento combinado de POA (ZnO fotoirradiado) e SBA para efluente lácteo em relação ao COT.

Após análises estatísticas dos valores experimentais e residuais, plotou-se o gráfico de efeitos dos parâmetros avaliados, conforme apresentado na Figura 27, que permite escolher o melhor ajuste para os experimentos realizados, sendo que o fator concentração do lodo deve operar no nível máximo e o pH em valor mínimo.

Figura 27 – Gráfico de efeitos principais para percentual de degradação do efluente no tratamento combinado de POA (ZnO fotoirradiado) e SBA para efluente lácteo em relação ao COT.

Em relação ao fator concentração de lodo, observa-se que o processo de degradação do efluente possui melhor desempenho numa maior concentração, pois o tratamento POA não trata o efluente mineralizando-o totalmente, mas auxilia na remoção ou clivagem de compostos orgânicos que podem ser recalcitrantes ou não, visando uma maior biodegradabilidade do mesmo.

Quanto ao fator pH, valores acima de 6,0 garantem uma boa eficiência do sistema de lodo ativado, principalmente para o crescimento de protozoários como os ciliados e, também rotíferos presentes no meio.

Após a análise estatística, ajustou-se um modelo linear de regressão (codificado) dado por:

$$\text{Percentual de degradação de COT} = 44,9 + 15,1 \text{ Concentração do lodo} - 2,8 \text{ pH}$$

A Tabela 33 apresenta a análise de variância do modelo polinomial de primeira ordem obtido. Observa-se que um modelo linear sem interações consegue expressar 64,6 % da degradação COT.

Tabela 33 – Análise de variância do modelo polinomial de primeira ordem da planilha para o tratamento combinado de POA- ZnO e SBA para efluente lácteo em relação ao COT.

	Coefficiente	Coefficiente SE	T	P
Constante	44,93	24,76	1,81	0,321
Concentração do lodo	15,11	11,36	1,33	0,410
pH	-2,77	11,36	-0,24	0,848

Onde: S = 11,36, $R^2 = 64,6 \%$, $R^2(\text{ajustado}) = 10,0\%$

Tem-se numericamente que a Concentração do lodo é mais significativa (59,0 %), enquanto que o pH (15,2 %) é menos significativa.

Outra planilha foi realizada para o tratamento do efluente bruto, sem o pré-tratamento do POA, como mostrado na Tabela 34 em relação ao percentual de degradação efetiva de COT. As variáveis do processo foram: concentração do lodo 3,0 e 5,0 g/L e pH 6,0 e 8,0.

Tabela 34 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L_4 e percentual de degradação do efluente para o tratamento por SBA do efluente bruto em relação ao COT.

Experimentos	A Concentração do lodo (g/L)	B pH	Percentual degradação em COT
1	1	1	28,00
2	1	2	31,32
3	2	1	22,55
4	2	2	17,82

Assim, pode-se perceber pela Tabela 34 que o maior percentual de degradação de COT foi de 31,32 % para uma concentração de lodo mínima de 3,0 g/L e pH 8,0. O uso de uma concentração mínima pode ser explicado pelo fato da biomassa utilizada no tratamento ser muito elevada e grande parte dos seus constituintes serem moléculas complexas. Quando comparado ao sistema POA+Biológico, pode-se perceber que apenas o sistema biológico não tem a mesma eficiência no tratamento deste tipo de efluente lácteo em termos de COT.

Evidentemente, há outros parâmetros a serem analisados antes que o efluente tratado seja disposto ao corpo receptor, porém o diferencial que o sistema POA agrega como um pré-tratamento mostrado neste estudo pode vir a justificar seu uso.

A análise estatística do sistema biológico para o efluente bruto não foi desenvolvida, pois não se tratava de um objetivo deste estudo. A realização deste experimento teve apenas caráter comparativo para justificar o uso do POA combinado ao tratamento biológico.

5.4 CARACTERIZAÇÃO FINAL DO EFLUENTE TRATADO

Uma vez tendo-se todos os parâmetros otimizados no processo combinado POA e Biológico, foi realizada uma nova caracterização do efluente tratado. A Tabela 35 mostra a Caracterização do efluente bruto e tratado após o processo combinado, bem como o percentual de redução e características do corpo receptor.

Tabela 35 – Caracterização do efluente bruto e após o processo combinado POA + SBA, percentual de redução e valores permitidos pela legislação.

Parâmetros	Características efluente bruto	Características após POA+SBA	Percentual de redução	Classe 2*
pH	4,36	6,55	-	6,0 – 9,0
Turbidez (UTN)	2786	185,5	93,3	100
Cloretos (mg/L)	793,5	23,2	97,1	-
DBO (mg O ₂ /L)	2218,7	661,5	70,2	5
DQO (mg O ₂ /L)	6032,5	761	87,4	-
DBO/DQO	0,368	0,9	-	-
COT (mg/L)	1010	251,9	75,1	-
N-NH ₃ (mg/L)	158,4	0	100	3,7
N Orgânico (mg/L)	180,1	0	100	-
Sólidos Totais (mg/L)	10720	1632	84,8	500
S . T. F. (mg/L)	1004	768	23,5	-
S. T. V. (mg/L)	9716	864	91,1	-
Óleos e graxas (mg/L)	2002,5	Ausente	-	Ausente
Cor (mg/L Pt-Co)	6523,5	162,7	97,5	75
Ferro (mg/L)	91,53	2,3	97,5	0,3
Aspecto	Turvo	Menos turvo	-	Natural
Odor	Irritante	Presença de odor	-	Natural
P total (mg/L)	208,5	0,2	99,9	0,05

*Segundo Resolução CONAMA (2005) para Águas Doces classe 2

De acordo com a classificação para as Águas Doces, o rio Paraíba do Sul (desde a nascente até a foz) e seus afluentes, enquadra-se na Classe 2 por isso a análise comparativa dos valores obtidos para o efluente após tratamento POA + Biológico com os da classe em questão.

Dentre os parâmetros analisados, turbidez, DBO, sólidos totais, cor, ferro solúvel, fósforo total ainda estão acima dos valores estipulados pela legislação, embora os processos combinados mostrem uma eficiência relativamente alta na remoção desses compostos.

Estudos como Malato et al. (2007), Ribeiro (2009) e Peixoto (2009) apontam como bons resultados a obtenção de 80 % de redução dos compostos presentes na caracterização inicial.

O ferro, apesar de não se constituir em um componente tóxico, traz diversos problemas para o abastecimento público de água, pois confere cor e sabor, além de trazer problemas nas canalizações. A concentração limite de ferro como pode ser vista na Tabela 35 é de 0,3 mg/L, porém no Estado de São Paulo o valor limite não pode exceder os 15 mg/L (CETESB, 2009). Assim, o valor de 2,3 mg/L ainda se enquadra nos padrões de potabilidade. Quanto ao valor de DBO este se mostra ainda maior do que o permitido por lei e, o percentual de redução foi de 70 %, portanto inferior aos 80 % considerados eficientes para um tratamento. No entanto, o percentual de redução de DQO foi cerca de 90 %. Quando analisada a relação DBO/ DQO, tem-se um valor de 0,9. Como discutido anteriormente, se a relação foi maior do que 0,4 o efluente é considerado então biodegradável. Embora o valor obtido para DBO ser inferior ao permitido por lei, o intuito do trabalho de tornar o efluente passível de biodegradação para um efluente biodegradável foi almejado.

Outro indicador importante na eficiência do processo foi a redução de cloretos no meio. Uma das razões por não se analisar os resultados obtidos em termos de DQO estava relacionada a presença de cloretos, associada principalmente à limpeza dos reatores. A redução obtida para este parâmetro foi, portanto, satisfatória correspondendo a 97 % do mesmo.

Quanto aos parâmetros analisados de nitrogênio e fósforo a redução foi extremamente significativa. Os valores foram de 100 e 99,9 % de redução para nitrogênio e fósforo total, respectivamente. Estes compostos quando presentes em altas concentrações no corpo receptor podem contribuir para uma eutrofização do meio.

Visando atender também o Artigo 18 da CETESB, a Tabela 36 mostra a caracterização realizada para o tratamento combinado.

Tabela 36 – Caracterização do efluente tratado após processo combinado POA + SBA e valores permitidos pelo Artigo 18 da CETESB.

Parâmetros	Características finais	Permitido pela legislação
Cobre (mg/L)	0,068	1,0
Cádmio (mg/L)	0,1	0,2
Níquel (mg/L)	0,372	2,0
Chumbo (mg/L)	0,166	0,5
Zinco (mg/L)	4,86	5,0
Manganês (mg/L)	0,016	1,0
Cromo (mg/L)	< 0,05	5,0
Cromo hexavalente (mg/L)	< 0,01	0,1
Boro (mg/L)	0,145	5,0
Materiais sedimentáveis (mL/L)	< 0,5	1,0
Flúor (mg/L)	0,167	10,0
Cianeto (mg/L)	< 0,01	0,2
Fenol (mg/L)	< 0,01	0,5

Para os parâmetros analisados, todos atendem a legislação pertinente, sendo que cromo, materiais sedimentáveis, cianeto e fenol estão abaixo do limite de determinação do método. Segundo Brandão (1995), o zinco é incorporado ao leite como fonte de enriquecimento, assim como ocorre com o ferro. Isto nos leva a crer que a quantidade expressada na caracterização do efluente está mais ligada ao processamento do leite do efluente bruto do que o zinco presente na chapa metálica. Ainda assim, a concentração de zinco no efluente final está dentro dos padrões de lançamento do efluente determinados pela CETESB.

6 CONCLUSÕES

O efluente de laticínios deve ser tratado antes de seu descarte aos rios, devido a sua elevada carga orgânica proveniente do leite e de uma gama de derivados. O uso de técnicas de tratamento combinadas pode favorecer uma maior eficiência na remoção dos compostos que são prejudiciais à saúde dos rios e de sua fauna.

O uso do POA como pré-tratamento para este efluente é justificado por este se mostrar passível de biodegradação como mostra a relação DBO/DQO de 0,368.

O Arranjo Ortogonal L_8 utilizado no planejamento do experimento mostrou sinergismo em relação a espessura da chapa e ao pH resultando num percentual de degradação expresso em COT de 31, 42 % e percentual de degradação efetiva de 14, 23 % para todas as condições no nível máximo.

A partir do delineamento experimental de uma L_8 foi gerada uma matriz de Superfície de Resposta com 15 corridas sendo 6 pontos centrais. Nesta matriz foi possível determinar as melhores condições analíticas do processo oxidativo avançado, tendo como fator resposta o COT. A condição experimental ótima consistiu de um sistema empregando pH 8,0, espessura da chapa contendo ZnO de 100 μm , tempo de reação de 180 min e concentração do efluente *in natura*, resultando num percentual de degradação de 31,5 %.

Os experimentos utilizados para o Arranjo Ortogonal L_4 para o sistema biológico empregaram o efluente pré-tratado por POA, sendo as melhores condições analíticas a concentração do lodo 5,0 g/L e pH 6,0, para 8 horas de reação.

O resultado do processo combinando POA (ZnO fotoirradiado por luz solar) e Sistema Biológico (lodo ativado) resultou numa remoção de 77,1 % COT, 87, 4 % de DQO e 70, 2 % DBO para o efluente de laticínios deste estudo. A relação DBO/DQO passou a ser de 0,9, indicando que o efluente é biodegradável.

Além disso, houve também redução expressiva para os demais parâmetros da Resolução CONAMA (2005), tendo-se uma redução de 100 % para nitrogênio, 99,9 % para fósforo total, 97,5 % para cor e ferro, 97,1 % para cloretos e da concentração de óleos e graxas visíveis do efluente de laticínios.

O processo biológico sem o pré- tratamento por POA teve uma redução de no máximo 30 %. Isto leva a crer que o processo POA solar com ZnO otimizou a degradação da matéria orgânica. Uma vez que a disponibilidade de luz solar é presente durante todo o

ano em países tropicais como o Brasil, o emprego deste processo se torna interessante e apresenta grandes potenciais de aplicação para o tratamento de laticínios. Além disso, o catalisador ZnO é relativamente barato, não-tóxico, imobilizado na chapa e com uma grande capacidade oxidante.

A continuidade deste trabalho é importante uma vez que os resultados obtidos indicam que o caminho seguido contribui significativamente para a degradação da matéria orgânica. Mudanças que podem ser realizadas podem estar associadas à engenharia dos experimentos de forma a garantir uma absorção maior da incidência de luz solar por meio de mecanismos que permitam acompanhar a direção da radiação, reduzir a evaporação ao ambiente e novas chapas de diferentes espessuras.

Além disso, pode-se estudar o emprego do POA ZnO nanométrico fotoirradiado, não apenas para o efluente lácteo mas, também para outros tipos de efluentes industriais, inclusive em escala industrial. Verificou-se por meio da caracterização final do efluente uma redução muito significativa da cor o que pode ser útil no emprego do tratamento em efluentes têxteis.

Este sistema POA ZnO fotoirradiado associado à membranas pode servir como o tratamento da H₂O para próprio reuso da indústria, principalmente as referentes a laticínios que utilizam um volume de H₂O muito elevado.

Para pequenas indústrias, o método de precipitação ácida e posterior tratamento biológico aeróbio se mostra satisfatório desde que se tenha uma disposição adequada do precipitado.

Para indústrias de grande e médio porte sugere-se um estudo da aplicação POA ZnO fotoirradiado associado ao tratamento por lodo ativado e, caso a empresa tenha meios de investir ainda mais em métodos e pessoal capacitado, o uso de um digestor anaeróbio apresentaria resultados mais expressivos.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, SÉLDON R. A. Otimização Das Variáveis de Operação de Uma Estação de Tratamento de Efluentes Industriais Por Lodos Ativados. 2002. Disponível em: http://www.tratamentodeagua.com.br/pesquisastrabalhos/seldon_ete_industriais/bibliografia.php Acesso em: Set/ 2010.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

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

AMADELLI, R.; BONATO, T.; DE BATISTA, A.; VELICHENKO, A. *Proc. - Electrochemical Society*, v. 27, 1998.

ANUALPEC. Anuário da Pecuária Brasileira. São Paulo: Instituto FNP, 2007.

APHA – AWWA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*. 21st ed., New York: American Public Health Association, 2005.

ARBELIA, Z.; BRENNERB, A.; ABELIOVICH A. Treatment of high-strength dairy wastewater in an anaerobic deep reservoir: Analysis of the methanogenic fermentation pathway and the rate-limiting step. *Water Research*, v. 40, 3653 – 3659, 2006.

ARMENANTE, P. M.; KAFKEWITZ, D.; LEWANDOWSKI, G. A.; JOU, C. Anaerobic-aerobic treatment of halogenated phenolic compounds. *Water Research* , v. 33, p. 681-692, 1999.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A.; TUHKANEN, T. Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O_3 , H_2O_2/O_3 and H_2O_2/UV processes. *Environmental Technology*, v. 20, p. 921 - 931, 1999.

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.

BAISALI SARKAR, P.P. CHAKRABARTI, A. VIJAYKUMAR, VIJAY KALE. Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse. *Desalination*, v. 195, p. 141 – 152, 2006.

BALANNEC, B.; GENEVIÉVE, G.; BERNARD C.; MURIELLE, R.; GEORGES, D. Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration. *Desalination*, v. 147, p. 89 – 94, 2002.

BANDALA, E. R.; VELASCO Y.; TORRES, L. G. Decontamination of soil washing wastewater using solar driven advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, n. 2 – 3, p. 402 – 407, 2008.

BANGSBO – HANSEN, D.I. Treatment of dairy wastewater in the developing countries – the Danish experience. *India Environment*, v. 8, p. 10 – 12, 1985.

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

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer Experimentos*, Campinas: UNICAMP, 2007. 480p.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; DANESHVAR N.; RABBANI, M. Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 257 – 263, 2007.

BEHNAJADY M. A.; MODIRSHAHLA N.; HAMZAVI R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, v. B133, p. 226 – 232, 2006.

BHATKHANDI, D.S.; PANGARKAR, V.G.; BEENACKERS, A.A. Photocatalytic degradation using TiO₂ for environmental applications – A review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 77, p. 102, 2002.

BITTON, G. *Wastewater Microbiology*; New York: Willey-Liss, 1994.

BOUDENNE, J. L.; CERCLIER, O. Performance of carbon black-slurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation. *Water Research*, v. 33, p 494 – 504, 1999.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; LOTUFO CONEJO, J. G.; MIERZWA, J. C.; DE BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução à Engenharia Ambiental*. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*. São Paulo: Cetesb, 1993.

BRANDÃO, S.C.C. Tecnologia da produção industrial de iogurte. Leite e Derivados, v. 5, n. 25, p. 24 – 38, Nov./Dez., 1995.

_____. Tecnologia de fabricação de iogurte. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora, 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 (Doutorado) – Universidade Estadual de Maringá.

BRUM, L. F. W.; SANTOS JUNIOR, L. C. O, BENEDETTIC, S. Reaproveitamento de Água de Processo e Resíduos da Indústria de Laticínios. In : 2nd INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE., May 20th – 22nd/2009. São Paulo – Brazil.

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

BUITRÓN, G.; GONZÁLES, A. Characterization of the microorganisms from an acclimated activated sludge degrading phenolic compounds. Water Science Technology, v. 34, n. 5 – 6, p. 289 – 294, 1996.

CAMERON, K.C., DI, H.J., MCLAREN, R.G. Is soil an appropriate dumping ground for our wastes? Australian Journal of Soil Research, v. 35, p. 995 – 1035, 1997.

CARROCCI, J. S. *Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO₂ Fotoirradiada por Luz Solar como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico*. Lorena, 2009. 126 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.

CARTA, F.; ALVAREZ, P.; ROMERO, F.; PEREDA, J. Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime; reactor with support. Process Biochemistry, v. 34, p. 613 – 619, 1999.

CARVALHO, W.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Clean-up and concentration of manganese peroxidases recovered during de biodegradation of *Eucalyptus grandis* by *Ceriporiopsis subvermispora*. *Enzyme Microb. Technol.* Submetido (DOI:10.106/j.enzmictec.2007.10.010noprolo), 2008.

CASTILLO S.; ZAPICO A.; DOUBROVINE N.; LAFFORGUE C.; FONADE C. Study of a compact bioreactor for the in-line treatment of dairy wastewaters: case of effluents produced on breeding farms. *Desalination*, v. 214, p. 49 – 61, 2007.

CAVALCANTE, P.M.T.; DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and Pigments*, v. 80, p. 226 – 232, 2009.

CENTRO DE INTELIGÊNCIA DO LEITE, *Panorama do Leite*. 2006. Disponível em: <http://www.cileite.com.br/?q=node/28> Acesso em: 12-jan-2010.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, *Variáveis de qualidade das águas*, 2009. <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp> Acesso em: Jan/2009.

CETESB: VAZÓLLER, R. F. Microbiologia de lodos ativados. Série Manuais CETESB, São Paulo, 1989.

CHEN, J.; OLLIS, D. F.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO_2 and metalized TiO_2 suspensions. Part (II): *Photocatalytic mechanisms*. *Water Research*, v. 33, n. 3, p. 669 – 676, 1999.

CHOY, K.K.H.; MCKAY, G.; PORTER, J.F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 27, p. 57, 1999.

CHOI, W.; HOFFMANN, M. R. Novel Photocatalytic Mechanisms of CHCl_3 , CHBr_3 , and $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ Degradation and the Fate of Photogenerated Trihalomethyl Radicals on TiO_2 . *Environmental Science Technology*, v. 31, p. 89 – 95, 1997.

CHUN, H.; YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. *Chemosphere*, v. 39, n. 12, p. 2107 – 2115, 1999.

CLG – Cooperativa de Laticínios de Guaratinguetá, Histórico da Cooperativa, 2010.

CONAMA- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/> Acesso em: jul-2009.

COSTA, V.; FILHO A. S. S.; COSTA, D. M. R. *Estudo da influência do óxido de zinco em composições de policloropreno*. RJ: Instituto Nacional de Tecnologia-área de Borracha, 1992.

CRISTIANI-URBINA, E.; NETZAHUATL-MUÑOZ, A. M.; MANRIQUEZ-ROJAS, F. J.; JUÁREZ-RAMÍREZ, C.; RUIZ-ORDAZ, N. E GALÍNDEZ-MAYER, J. Batch and fed-batch cultures for the treatment of whey with mixed yeast cultures. *Process Biochemistry*, v. 35, p. 649 – 657, 2000.

CUNHA, G. G. S. *Atividade peroxidativa de extratos enzimáticos obtidos a partir de cultivos de Ceriporiopsis subvermisporea e sua relação com a degradação da lignina*. Lorena, 2008. 66 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.

DAGUE, R. R.; PIDAPARTI, S.R., Anaerobic sequencing batch reactor treatment of swine wastes, In: *Purdue Industrial Waste Conference.*, 46., 1992. Lewis, Chelsea, Michigan. p. 751 – 760.

DANESHVAR N.; RASOULIFARD M. H.; KHATAEE A. R.; HOSSEINZADEH F. Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p. 95 – 101, 2007.

DANESHVAR N., SALARI D., KHATAEE A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, p. 317 – 322, 2004.

DANIS, U.; GURSES, A.; CANPOLAT. N. Removal of some azo dyes from wastewater using PAC as adsorbent. *Fresenius Environ. Bull.*, v. 8, p. 358 – 365, 1999.

DAVID, B.; LHOTÉ, M.; FAURE, V.; BOULE, P. Ultrasonic and photochemical degradation of chloropropene and 3 – chloroaniline in aqueous solution. *Water Research*, v. 32, p. 2451 – 2461, 1998.

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

DIAPER, C.; CORREIA, V. M.; JUDD, S. J. The use of membranes for the recycling of water and chemicals from dyehouse effluents: an economic assessment. *Journal of Society of Dyers and Colourists*, v. 112, p. 273 – 281, 1996.

DISTEFANO, T. D. *Water Research*, v. 44, p. 1688, 1999.

D'OLIVEIRA, J.; AL-SAYYED, G.; PICHAT, P. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 58, p. 99, 1991.

DRIJVERS, D.; VAN LANGENHOVE, H.; BECKERS, M. *Water Research*, v. 33, p. 1187, 1999.

DUGBA, P. N.; ZHANG, R. Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems - thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 225 – 233, 1999.

DUNNE, E.J.; CULLETON, N.; O'DONOVAN, G.; HARRINGTON, R.; OLSEN, A.E. An integrated constructed wetland to treat contaminants and nutrients from dairy farmyard dirty water. *Ecological Engineering*, v. 24, p. 221 – 234, 2004.

DuPONT DO BRASIL S.A., *Histórico das Tintas*, 2008.

DURÁN, N.; ESPÓSITO, E.; INNOCENTINI-MEI, L. H.; CANHOS, V. *Biodegradation*, v. 5, p. 13, 1994.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Gado de leite. Estatísticas Agropecuárias*, 2009. Disponível em: <http://www.cnpl.embrapa.br> Acesso em: 12-jan-2010.

ENGWALL, M. A.; PIGNATELLO, J. J.; GRASSO, D. *Water Research*, v. 33, p. 1151, 1999.

ERIC, J. R. *Eletech Research.*, p. 625, 1998.

ERIKSSON, K. E. I.; BLANCHETTE, R. A.; ANDER, P. *Microbiological and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components*. Germany: Spring-Verlag, p. 560, 1990.

ESPLUGAS, S.; MARCO, A.; SAUM, G. *Proc. Int. Conf. – Oxid. Technol. Water Wastewater Treatment – ClausthalerUm – welttechnik – Institut GmH*, German: 1996.

ESPOSITO, E.; SABRA, G.; SILVA, L. C. P.; ALMEIDA, E.; DURÁN, N. Suplementação de Nutrientes para Produção de Biomassa a Partir do Soro de Queijo. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÕES, 14., 2003. Florianópolis – SC. *Anais...*

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATIONS OF THE UNITED NATIONS, *FAOSTAT – FAO Statistical Database*, 2008 Disponível em: <http://www.fao.org/corp/statistics/en/> Acesso em: 12-jan-2010.

FREIRE, R. S.; KUNZ, A.; DURAN, N. *Environmental Technology*, v. 21, p. 717, 2000.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. *Química Nova*[online]. v. 23, n. 4, p. 504 – 511, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2650.pdf> Acesso em: 04-mar-2009.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. J. *Photochem. Photobiol. A*, v. 130, p. 35, 2000.

GARG, S. K.; MODI, D. R. *Crit. Rev. BioTechnology*, v. 19, p. 85, 1999.

GAVRILESCU, M.; MACOVEANU, M. *Acta Biotech*, v. 19, p. 111, 1999.

GEBARA, F. *Water Research*, v. 33, p. 230, 1999.

GIROTO, J. M.; PAWLOWSKY, U. O soro de leite e as alternativas para o seu beneficiamento. *Brasil alimentos*, n. 10, p. 43 – 46, 2001.

GOBLOS, Sz.; PORTORO, P.; BORDAS, D.; KALMAN, 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.

GOUVÊA, C. A. K.; WYPYCH, F.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. *Chemosphere*, v. 40, p. 433, 2000.

HALL, S. B.; KHUNDAISH, E. A.; HART, A. L. *Electrochim. Acta*, v. 43, p. 579, 1998.

HILL, D. T.; BOLTE, J. P. Bio-retentative properties of synthetic media for anaerobic digestion of animal waste. *Transactions of the ASAE*, v. 35, n. 2, p. 711 – 715, 1992.

HILLS, D. J.; MEHLSCHAN, J. J. Plug flow digestion of dairy manure of different solids concentration. Transactions of the ASAE (American Society of Agricultural Engineers), v. 27, n. 3, p. 889 – 893, 1984.

HIRVONEN, A., TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE – and PCE – contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. Water Science and Technology, v. 33, p. 67 – 73, 1996.

HOFFMANN, M.; MARTIN, S.T.; CHOI, W; BAHNEMANN. Chem. Rev., v. 95, p. 69, 1995.

HOSSEINI, M.; SHOJAOSADATI, S. A. E.; TOWFIGHI, J. Application of a bubble – column reactor for the production of a single-cell protein from cheese whey. Industrial Chemical Research, v. 42, p 764 – 766, 2003. Disponível em: <http://leb.pqi.ep.usp.br/kluyveromyces.html> Acesso em: 04-maio-2003

HSING, H. J.; CHIANG, P. C.; CHANG, E. E.; CHEN, M. Y. The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation process: A study comparative. Journal of Hazardous Materials, v. 141, p. 8 – 16, 2007.

HUIHU W.; CHANGSHENG X.; WEI Z.; SHUIZHOU C.; ZHIHONG Y.; YANGHAI G. Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. Journal of Hazardous Materials, v. B112, p. 269 – 278, 2004.

HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. Water Research, v. 33, p. 1238, 1999.

IBGE - 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.

INCE, N. H.; STEFAN, M. I.; BOLTON, J. R. J. Advanced Oxidation Technology, v.2, p. 442, 1997.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos. Caderno Temático, v. 01, 2004.

JELEN, P. Whey: composition, properties, processing and uses. Encyclopedia of Food Science and Technology, New York: John Wiley and Sons, 1992. v. 4, p. 2835 – 2845.

JENKINS, D.; RICHARD, G. M.; DAIGGERT, T. G., *Manual on the Causes and control of Activated Sludge Bulking and Foaming*. 2 ed. Michigan: Ed. Lewis Publishers, 1993.

JONES, P. A.; SCHULER, A. J. Seasonal variability of biomass density and activated sludge settleability in full-scale wastewater treatment systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 164, p. 16 – 22, 2010.

JORDAO, E. P. E PESSOA, C. A., *Tratamento de Esgotos Domésticos*, 3 ed. Rio de Janeiro: ABES. 1995.

KAGAYA, S.; SHIMIZU, K.; ARAI, R.; HASEGAWA, K. *Water Research*, v. 33, p. 1753, 1999.

KAWSUK, J.; THORASAMPAN, W.; THANUTTAMAVONG, M.; TAE SEO, G. Kinetic development and evaluation of membrane sequencing batch reactor (MSBR) with mixed cultures photosynthetic bacteria for dairy wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1161 – 1168, 2010.

KAISER, S.K.; DAGUE, R. R. The temperature-phased anaerobic biofilter process. *Water Science Technology*, v. 29, n. 9, p. 213 – 223, 1994.

KALLER, T. J. J.; VAN GOOR, C. P.; ROELEVELD, P. J.; RULAND, M. F.; BABUSKA, R. *Water Science Technology*, v. 39, p. 71, 1999.

KAMBLE, S.P.; SAWANT, S.B.; PANGARKAR, V.G. Batch and continuous photocatalytic degradation of benzenesulfonic acid using concentrated solar radiation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 6705 – 6713, 2003.

KANG, M. G.; HAN, H. E.; KIM, K. J. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.*, v. 125, p. 119, 1999.

KENNEDY, K.J.; VAN DEN BERG, L. Anaerobic digestion of piggery waste using a stationary fixed film reactor. *Agricultural Wastes*, v. 4, p. 151 – 158, 1982.

KHODJA A. A.; SEHILI T.; PILICHOWSKI J.; BOULE P. Photocatalytic degradation of 2 phenyl-phenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspension. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 141, p. 231 – 239, 2001.

KIRIAKIDOU, F.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Catal. Today, v. 54, p. 119, 1999.

KLEES, R.; SILVERSTEIN, J. Improved biological nitrification using recirculation in rotating biological contactors. Water Science and Technology, v. 26, n. 3 – 4, p. 545 – 553, 1992.

KONSTANTINOOU I. K.; ALBANIS T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigation. Appl. Catal. B: Environ., v. 49, p. 1 – 14, 2004.

KUNZ, A.; MANSILLA, H. FREER, J. BAEZA, J.; DURAN, N. In: BRAZ SYMP. ON THE CHEM. LIGNINS WOOD COMP, 5., 1997. *Proceedings...* p 92.

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-mar-2009.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C; MALL I. D. Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. Bioresource Technology, v. 101, p. 3474 – 3483, 2010.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type process assisted by UV radiation. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., v. 181, p. 195 – 202, 2006.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. Water Research, v. 33, p. 2110, 1999.

LANGLAIS, B.; LEGUBE, B.; BEUFFE, H.; DORÉ, M. Water Science Technology, v. 25, p. 135, 1992.

LEAL, M. C. M. R. ; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M. C.; SANT'ANNA Jr., G. L. Effect of enzymatic hydrolysis on anaerobic treatment of dairy wastewater. Process Biochemistry, v. 41, p. 1173 – 1178, 2006.

LEITE BRASIL, Associação Brasileira dos Produtores de Leite, *Estatísticas*, 2008. Disponível em: <http://www.leitebrasil.org.br/estatisticas.htm> Acesso em: Jan/2009.

LETTINGA, G.; HULSHOFF – PAL, L.W. UASB process design for various types of wastewater. *Water Science Technology*, v. 24, p. 87 – 107, 1991.

LIAO, C.; GUROL, M. D. *Environmental Science Technology*, v. 29, p. 3007, 1995.

LI, X.Z.; ZHAO, Y.G. *Water Science Technology*, v. 39, p. 249, 1999.

LIDE, D. R. Physical constants of inorganic compounds. In: LIDE, D.R. ed. *CRC handbook of chemistry and physics*. A ready-reference book of chemical and physical data. 71st ed. Boca Raton FL: CRC Press, 1991. p. 4/116–4/118.

LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio para teores ≤ 5 mg/L O₂. *Revista Analítica*, v. 25, p. 52-57, 2006.

LIN, S.; GUROL, M. D. *Water Science Technology*, v. 34, p. 57, 1996.

LIN, S. H.; PENG, C. F. *Water Research*, v. 30, p. 587, 1996.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR, J. T. *Chem. Rev.*, v. 95, p. 735, 1995.

LIPP, L.; PLETCHER, D. *Electrochim. Acta*, v. 42, p. 1091, 1997.

LIU B.; TORIMOTO T.; YONEYAMA H. Photocatalytic reduction of CO₂ using surface-modified CdS photocatalysts in organic solvents. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 113, p. 93 – 97, 1998.

LO, K.V.; LIAO, P.H. Thermophilic anaerobic digestion of screened dairy manure using a two-phase process. *Energy in Agriculture S*, p. 249 – 255, 1986.

LO, K.V.; LIAO, P.H.; MARSH. A. C. Thermophilic anaerobic digestion of screened dairy manure. *Biomass*, v. 6, p. 301 – 315, 1985.

LO, K.V.; LIAO, P.H.; WHITEHEAD, A.J.; BULLEY, N.R. Mesophilic anaerobic digestion of screened and unscreened dairy manure. *Agricultural Wastes*, v. 11, p. 269 – 280, 1984.

LOBATO, V. Tecnologia de fabricação de derivados do leite na propriedade rural. In: BOLETIM EXTENSÃO, 33., 1997. Editora UFLA, 1997. Disponível em: http://www.editora.ufla.br/BolExtensao/pdfBE/bol_49.pdf Acesso em: 10-jan-2010.

LOPEZ, A.; RICCO, G.; CIANNARELLA, R.; ROZZI, A.; DI PINTO, A. C.; PASSINO, R. Sistemas de Tratamento utilizados para efluentes líquidos de laticínios. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20., 10 – 14 maio 1999. Rio de Janeiro. *Anais...*

LOW, E. W.; CHASE, H. A. *Water Research*, v. 33, p. 1119, 1999.

de MACEDO, J. A. B. *Águas e Águas*, 3. Ed. Juíz de Fora: Jorge Macedo. 2007. 1027p.

MACHADO, G. B.; DA ROSA, L. C. L.; AQUINO SILVA, M. R.; GIRARDI, L.; FIORINI, M. P. CARACTERIZAÇÃO DA MICROFAUNA EM ETE DO TIPO LODOS ATIVADOS DE UMA INDÚSTRIA QUÍMICA DE JACAREÍ-SP. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 10., e ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 6., 2006. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2006/inic/inic/02/INIC0000531-ok.pdf

MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; da SILVA, P. C. VI – 025 – Alternativas Tecnológicas para o Controle Ambiental em Pequenas e Médias Indústrias de Laticínios. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 3 – 8 de dezembro 2000. Porto Alergre.

MACHUCA, A.; AOYAMA, H.; DURAN, N. *Bichem. Biophys. Res. Com.*, v. 256, p. 20, 1999.

MADAENI, S. S. *Water Research*, v. 33, p. 301, 1999.

MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCÓN, D. C.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; GERNJAK, W. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, v. 122, p. 137 – 149, 2007.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Review: Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, p. 1 – 15, 2002.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, Portaria 146, 07/03/1996 – MAPA REGULAMENTOS TÉCNICOS DE IDENTIDADE E QUALIDADE DOS PRODUTOS. Portaria 146, 07/03/1996 – MAPA, www.agricultura.gov.br Acesso em 12-jan-2010

MASTEN, S. J.; DAVIS, S. H. R. *Environmental Science Technology*, v. 28, p. 180A – 181A, 1994.

McADAM, E.; JUDD, S.J.; GILDEMEISTER, R.; DREWS, A.; KRAUME, M. Critical analysis of submerged membrane sequencing batch reactor operating conditions. *Water Research*, v. 39, n. 16, p. 4011 – 4019, 2005.

MELIN A.; MICHAELIS H [Zinc.] In: BARTHOLOMÉ, E.; BIEKERT, E.; HELLMANN, H.; LEY, H.; WEIGERT, W. M.; WEISE, E EDS. (Ullmanns Encyclopedia of technical chemistry) 4th ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1983 p. 593 – 626 (in German).

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.

MENDONÇA, L. C. *Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido*. 240f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2002.

METCALF; EDDY. Inc: *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse*. Boston: McGraw Hill, 1991.

MINAS AMBIENTE/CETEC. *Pesquisa tecnológica para controle ambiental em pequenos e médios laticínios Minas Gerais: Alternativas Tecnológicas*. Belo Horizonte: Minas Ambiente/CETEC, 1998. 2. V

MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 322, p. 162 – 170, 2008.

de MORAES, S.G.; FREIRE, R.S.; DURAN, N. *Chemosphere*, v. 40, p. 369, 2000.

MORAIS, J.L. *Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário*. 29f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NASKAR, S.; PILLAY, S.A.; CHANDA, M. J. *Photochem. Photobiol. A.*, v. 113, p. 257, 1998.

NICOLET, L.; ROTT, U. *Water Science Technology*, v. 40, p. 191, 1999.

NING, Z.; FERNANDES, L.; KENNEDY, K. J. *Water Research*, v. 33, p. 180, 1998.

NOGUEIRA, R. P.; JARDIM, W. F. *Quimica Nova*, v. 21, p. 69, 1998.

OLIVEIRA, I. dos S., *Integração do Tratamento Microbiológico com células imobilizadas e tecnologias emergentes (Processos Oxidativos Avançados) para o tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil*, Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT, São Paulo, 2009.

de OLIVEIRA, J. S. *Avaliação in vitro e in vivo do soro de leite fermentado pelo consórcio de bactérias Enterococcus faecium e Veillonella parvula na alimentação de ruminantes*, Tese ('Doctor Scientiae') – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2008

ORHON, D.; TASLI, R.; SOZEN, S. *Water Science Technology*, v. 40, p. 1, 1999.

PAN, S. H.; LO, K. V.; LIAO, P. H.; SCHREIER, H. Microwave pretreatment for enhancement of phosphorus release from dairy manure. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 41, p. 451 – 458, 2006.

PANSWAD, T.; ANAN, C. *Water Research*, v. 33, p. 1165, 1999.

PATTNAIK R.; YOST R.S.; PORTER G, MASUNAGA T.; ATTANANDANA T. Improving multi-soil-layer (MSL) system remediation of dairy effluent, *Ecological engineering*, v. 32, p. 1 – 10, 2007.

PEIXOTO, A.L.C. *Ozonização catalítica do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}* , 2008, Lorena. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.

PEIXOTO, A. L. C; SIQUEIRA, A. F. ; SILVA, M. B. ; IZÁRIO FILHO, H. J. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. *Química Nova* v. 31, n. 7, p. 1641 – 1647, 2008.

PELCZAR JR., M. J., REID, R. D., CHAN, E. C. S. *Microbiología*, Tradução Antonio Capella Bustos; Jorge Tay Zavala, 4. Ed. México: McGraw-Hill. 1997. 826p.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A.P.; REYES, J.; DURAN, N. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 566, p. 1, 1999.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. *Quimica Nova*, v. 20, p. 186, 1997.

PETERNEL, I. T.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. M. L.; KUSIC, H. M. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution (2007). *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 477 – 484, 2007.

PETRIER, C.; JIANG, Y.; LAMY, M. F. *Environmental Science Technology*, v. 32, p. 1316, 1998.

PFEFFER, J.T.; LEITER, M.; WORLAND, J.R. Population dynamics in anaerobic digestion. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 39, p. 1305 – 1322, 1967..

PHADKE, M. S. *Quality engineering using robust design*, 2nd ed, Editora Prentice Hall: 1989.

PLETCHER, D.; De LEON, P. J. *Appl. Electrochem.*, v. 25, p. 307, 1995.

PORTER, J.J.; GOMES, A.C. *Desalination* v, 128, p. 81, 2000.

POULIOS, J.; TSACHPINIS, I. *J. Chem. Tech. Biotech.*, v. 74, p. 349, 1999.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials. B*, v. 129 (2006) 64-68.

PREVOT, A. B.; PRAMAURO, E. *Talanta*, v. 48, p. 847, 1999.

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 eletrônicos...*

QINGYUE CUI, YONG HUANG, ZIQIANG ZHU Synthesis and field emission of novel ZnO nanorod chains. *Current Applied Physics*, v. 9, p. 426 – 430, 2009.

RAO, M.; BHOLE, A.G. Removal of organic matter from dairy industry wastewater using low-cost adsorbents. *Journal of Indian Chemical Engineering Sect. A*, v. 44, n. 1, p. 25 – 28, 2002.

REIFE, A.; FREEMAN, H.S. *Text. Chem. Color. Am. Dyes. Rep.*, v. 32, p. 56, 2000.

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.

REUTERGARDH, L. B.; IANGPHASUK, M. *Chemosphere*, v. 35, p. 585, 1997.

REYES, J.; DEZOTTI, M.; MANSILHA, H.; VILLASEÑOR, J.; ESPÓSITO, E.; DURÁN, N. J. *Appl. Catal B. Environm.*, v. 15, p. 211, 1998.

RIBEIRO, K. *Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar, híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton*, Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RODGERS, M. *Water Research*, v. 33, p. 1495, 1999.

RODGERS M.; de PAOR D.; CLIFFORD E. Dairy washwater treatment using a horizontal flow biofilm system. *Journal of Environmental Management*, v. 86, p. 114 – 120, 2008.

RORICK, M.B.; SPAHR, S.L.; BRYANT, M.P. Methane production from cattle waste in laboratory reactors at 40°C and 60°C after solid-liquid separation. *Dairy Science*, v. 62, p. 1953 – 1956, 1980.

SALAZAR, R. F. S. *Aplicação de processos oxidativos avançados (POA's) como pré-tratamento de efluentes de laticínios para posterior tratamento biológico*, 2009, Lorena. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.

SALGADO, B. C. B.; AGUIAR, S. °, RODRIGUES, K. °, SAMPAIO, G. M. M. S.; ARAUJO, R. S. Degradação de corantes azo e índigo via processos oxidativos avançados (POA's). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 17., e CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA: ENGENHARIA QUÍMICA ENERGIA E NOVOS DESAFIOS, 14., 14 – 17 de Setembro 2008. Recife.

dos SANTOS, L. M. F.; LIVINGSTON, A. G. Water Research, v. 29, p. 179, 1995.

SARI A. LUOSTARINEN, JUKKA A. RINTALA. Anaerobic on – site treatment of black water and dairy parlour wastewater in UASB-septic tanks at low temperatures. Water Research, v. 39, p. 436 – 448, 2005.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries – possibility of reuse. Desalination, v. 195, p. 141 – 152, 2006.

SARKAR, U.; DASGUPTA, D.; BHATTACHARYA, T.; PAL, S.; CHAKROBORTY, T. Dynamic simulation of activated sludge based wastewater treatment processes: Case studies with Titagarh Sewage Treatment Plant, India. Desalination, v. 252, p. 120 – 126, 2010.

SBRT - SISTEMA BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. *Higienização na indústria de laticínios*. 2007. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br/upload/sbrt3449.pdf>

SCHMIT, C.G.; DAGUE, K.K. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of swine wastes at 20°C, 25°C. and 35°C. In: PURDUE INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 48., 1993. Lewis, Chelsea, Michigan. Proceedings... p. 541-549.

SERMONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and suncare products. Inorganica Chimica Acta, v. 360, p. 794 – 802, 2007.

SERPA, L. Concentração de proteínas do queijo por evaporação à vácuo e ultrafiltração. 2005. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechin, 2005.

SIMÃO REIS, J.; MIYAGI, E. S.; CHANDELIER, R. A.; BERGAMASCO, A. F.; LOBATO, V.; MOURA, C. J. Fabricação de derivados do leite como uma alternativa de renda ao produtor rural. **Boletim Agropecuário da Universidade Federal de Lavras**, Lavras, v. 49, p. 1 – 38, 2002.

SILVA, C. M.; REEVE, D. W.; WOODHOUSE, K. A.; HUSAIN, H.; BEHMANN, H. Pulp & Paper Canada, v. 100, p. 38, 1999.

SILVA, S. S., MAGALHÃES F., SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes Fotocatalíticos. Química Nova, vol. 33, Nº. 1, p. 85 – 89, 2010.

SISO, M. I. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. Bioresource Technology, v. 57, p. 1 – 11, 1996.

SMITH, V.H.; TILMAN, G.D.; NEKOLA, J.C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. Environ. Pollut., v. 100, p. 179 – 196, 1999.

SOJKA-LEDAKOWICZ, J.; KOPROWSKI, T.; MACHNOWSKI, W.; KNUDSEN, H. Desalination, v. 119, p. 1, 1998.

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.

SUBRAMANI, P.; SHANMUGAS, K. P.; RAVIKUMAR, X. J. Waste Treatment Plants, v. 1, p. 382, 1995.

SUNG, S.; DAGUE, R. R. Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor, Water Environment Research, v. 67, n. 3, p. 294 – 301, 1995.

SUSARLA, S.; MASUNAGA, S.; YONEZAWA, Y. Water Science Technology, v. 34, p. 489, 1996.

TAMINE, A Y.; ROBINSON, R. K. *Yogurte: ciência e tecnologia*. Ed. Zaragoza, Acribia, 1991, 367 p.

TANDUKARA, M.; OHASHIB, A.; HARADA, H. Performance comparison of a pilot-scale UASB and DHS system and activated sludge process for the treatment of municipal wastewater, Water Research, v. 41, p. 2697 – 2705, 2007.

TAWFIK; 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, p. 167 – 177, 2008.

TEODOSIU, C. C.; KENNEDY, M. D.; VAN STRATEN, H. A.; SCHIPPEES, J. C. Water Research, v. 33, p. 2172, 1999.

TIZGHADAM, M.; DAGOT, C; BAUDU, M. Wastewater treatment in a hybrid activated sludge baffled reactor. Journal of Hazardous Materials, v. 154, p. 550 – 557, 2008.

TRONCO, Vânia Maria. *Aproveitamento do Leite e Elaboração de seus Derivados na Propriedade Rural*. GUAIBA: Agropecuária, 1996. 146p.

TSILOGEORGIS, J.; ZOUBOULIS, A.; SAMARAS, P.; ZAMBOULIS, D. Application of a membrane sequencing batch reactor for landfill leachate treatment. Desalination, v. 221, n. 1–3, p. 483 – 493, 2008.

TURAN, M. Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment. Desalination, v. 170, p. 83 – 90, 2004.

USDA-SCS - U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE – SOIL CONSERVATION SERVICE, Agricultural Waste Management Field Handbook. Washington, DC, 1992.

VAREL, V.H.; ISAACSON, H.R.; BRYANT, M.P. Thermophilic methane production from cattle wastes. Applied Microbiology, v. 29, p. 374 – 381, 1977.

VARGAS, A.; MORENO-ANDRADE, I.; BUITRÓN, G. Controlled backwashing in a membrane sequencing batch reactor used for toxic wastewater treatment. Journal of Membrane Science, v. 320, p. 185 – 190, 2008.

VENKATA MOHAN, S.; MOHANAKRISHNA, G.; VELVIZHI, G.; LALIT BABU, V.; SARMA, P. N. Bio-catalyzed electrochemical treatment of real field dairy wastewater with simultaneous power generation. Biochemical Engineering Journal, v. 51, p. 32 – 39, 2010.

VILELA, D.; LEITE, J. L. B.; RESENDE, J. C. Políticas para o leite no Brasil: passado, presente e futuro. In: SUL – LEITE: SIMPÓSIO SOBRE SUSTENTABILIDADE DA PECUÁRIA LEITEIRA NA REGIÃO SUL DO BRASIL, 2002. Maringá. *Anais...* Maringá: UEM/CCA/DZO – NUPEL, 2002. 212 p.

VINODGOPAL, K; PELLER, J; MAKOGON, O. & KAMAT, P.V. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol black B. Water Research, v. 32, p. 3646 – 3650, 1998.

VLYSSIDES, A. G.; ISRAILIDES, C. J. Environ. Poll., v. 97, p. 147, 1997.

VON SPERLING, M., *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos* 2^a ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 1996 243p (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; v.1).

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.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; BERNARD, C.; GÉRARD, D. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. Desalination, v. 219, p. 190 – 202, 2007.

WANG, T. M.; WANG, H. Y.; XU, P.; ZHAO, X. C.; LIU, Y. L.; CHAO, S. Thin Solid Films, v. 334, p. 103, 1998.

WANG, Y.; HONG, C. S. Water Research, v. 33, p. 2031, 1999.

WILCOXON, J. P.; THURSTON, T. R.; MARTIN, J. E. Nanostructure Materials, v. 12, p. 993, 1999.

WILSON, G. J.; KHODADOUST, A. P.; SUIDAN, M. T.; BRENNER, R. C.; ACHESON, C. M. Water Science Technology, v. 38, p. 9, 1998.

WOHTT, I. E.; FROBISH, R. A.; DAVIS, C. L.; BRYANT, M. P.; MACKIE, R. I. Thermophilic methane production from dairy cattle waste. Biological Wastes, v. 32, p. 193 – 207, 1990.

WU, J. N.; EITEMAN, M. A.; LAW, S. E. J. Environ. Eng – ASCE, v. 124, p. 272, 1998.

YEGER, M. C.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURÁN, N.; MANSILLA, H. D. Chemosphere, v. 39, p. 1679, 1999.

ZHANG, R. I. I.; YIN, Y.; SUNG, S.; DAGUE, R. K. Anaerobic treatment of swine waste by the anaerobic sequencing batch reactor. Transactions of the ASAE, v. 40, n. 3, p. 761 – 767, 1997.

ZHU, C.M.; WANG, L.Y.; KONG L.R.; YANG, X.; WANG, L.S.; ZHENG, S.J.; CHEN, F.L.; FENG M.Z; ZONG, H. Chemosphere, v. 41, p. 303, 2000.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Quimica Nova, v. 21, p. 319, 1998.

ANEXO A

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de cloreto pelo Método espectrofotométrico por tiocianato de mercúrio e ferro (Standard Method)

Reagentes e soluções utilizados para determinação de cloreto

- Reagente $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;

- HClO_4 ;

Solução de FeClO_3 : Foram adicionados 2 mL de solução de HClO_4 a 10g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em béquer. A solução foi então transferida em balão volumétrico de 250,00 mL e qsp de 250,00 mL com água deionizada.

A reação é mostrada na equação A1.

- H_2SO_4 em pó;

- HNO_3 concentrado;

- Solução de KSCN (30%) – 30 g em 100 mL

- Metanol;

Solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$: 3 g de H_2SO_4 foram dissolvidas em cerca de 20 mL de H_2O deionizada, utilizando HNO_3 concentrado até completa dissolução. A solução de KSCN 30% foi então adicionada à solução ácida lentamente até precipitação quantitativa. Esta foi então filtrada e lavada com H_2O deionizada até pH neutro, O aparelho de ultrassom foi utilizado para auxiliar na filtragem e lavagem. O precipitado foi seco em estufa e, 0,1 g da massa obtida e seca foram dissolvidas em 100 mL de metanol.

A reação é mostrada na equação A2.

As soluções preparadas de Fe^{3+} e de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ foram transferidas para frasco âmbar.

- Solução padrão de Cloreto de sódio (NaCl) 25 mg/L;

Preparo de curva de calibração e de amostras para análise de cloreto

Em 6 balões de 25,0 mL foram colocados volumes diferentes da solução padrão de NaCl: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 mL respectivamente para cada balão e qsp 25,0 mL com água deionizada. 10,0 mL da solução padrão de cada balão foram colocados em béquer de 50 mL. Um béquer foi utilizado como branco e, por isso foram usados 10,0 mL de H₂O deionizada. Em cada béquer foram adicionados 1 mL da solução de Hg(SCN)₂ e 0,5 mL de solução de Fe³⁺. A leitura foi feita via espectrofotometria em comprimento de onda de 480 nm.

Para a determinação de cloreto o procedimento foi análogo ao da curva. A solução foi diluída se necessário em balão de 25,0 mL e 10,0 mL dessa amostra foram transferidos para béquer. Foram adicionados 1 mL de solução de Hg(SCN)₂ e 0,5 mL da solução de Fe³⁺, utilizando um branco consistindo de 10,0 mL de H₂O deionizada e a leitura efetuada à 480nm.

A Tabela A1 mostra os valores das concentrações dos padrões de cloreto e respectivas absorvâncias.

Tabela A1 – Valores das concentrações dos padrões de cloreto e respectiva absorvância.

Pontos	[Cl] (mg/L)	V (mL) Padrão	Absorvância
Branco	0	0	0
1	2	2,0	0,036
2	4	4,0	0,068
3	6	6,0	0,081
4	8	8,0	0,104
5	10	10,0	0,111
6	12	12,0	0,121

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas concentração de Cl⁻ expresso em mg/L (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), como mostrado na Figura A1, cuja correlação linear foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica

Figura A1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Cloreto

ANEXO B

Metodologia de DBO (LIMA et al., 2001)

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

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 mol/L foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,00417 mol/L, segundo as reações por oxidação-redução, mostradas nas Equações B1 e B2 (VOGEL, 1969).

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 mol/L, medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro de mesma capacidade, devidamente rinçada com a solução a ser medida. Em seguida, adicionou 50 mL de solução de iodeto de potássio 6 % (m/v) e igual volume de solução de bicarbonato de sódio 4 % (m/v), ambos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro de 50 mL. Homogenizou 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ~ 0,025 mol/L e completou e aferiu o menisco.

Após o tempo necessário para processar a reação, completou o volume da solução resultante com água destilada até 300 mL, homogenizando-se adequadamente.

Em seguida, procedeu a titulação, sob vigorosa agitação, até que a coloração da solução passou de castanho-escuro para levemente amarelo. Neste momento, interrompeu a titulação e adicionou 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 B3 e B4.

$$(\text{Ne})_{\text{dicromato}} = (\text{Ne})_{\text{tiosulfato}} \quad (\text{B3})$$

$$(\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) = (\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) \quad (\text{B4})$$

Preparação e condicionamento da água de diluição

Dez (10) L de água deionizada em um barrilhete plástico foram aerados de forma intensa, mecanicamente, através de bomba de ar comprimido, provido de filtro de ar, por um período de 3 horas. Em seguida, deixou-se repousar por 1 hora a 20 °C (dentro da Incubadora).

Preparação da solução contendo os nutrientes

Após o repouso, adicionou-se à água destilada aerada, 1,0 mL das soluções de cloreto férrico (0,25 mg/L), cloreto de cálcio (36,42 mg/L), sulfato de magnésio (22,5 mg/L) e tampão fosfato pH 7,2 (KH_2PO_4 / K_2HPO_4 / Na_2HPO_4 / NH_4Cl) para cada litro de água. Para a homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada, também, para preparar a amostra em branco da determinação de DBO_5 .

Preparação da solução *SEED* (microrganismo)

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

Procedimento para incubar o “branco”

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO de 300 mL, minimizando a formação de bolhas de ar.

Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 °C (foram denominadas de soluções branco b2 e b3); reservou-se o terceiro frasco (b1) para a quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos de DBO na incubadora, os mesmos foram mantidos submersos em água, impedindo-se a absorção de bolhas de ar.

Procedimento para incubar o “seed”

Utilizando-se um sifão de vidro, transferiu-se a solução dos nutrientes até a metade de um frasco de DBO. Adicionou-se 2,0 mL de solução *seed*, lentamente, para não formar bolhas de ar. Em seguida, completou-se ao volume com a mesma solução nutriente. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes, em outros dois frascos de DBO. Como antes, foram colocados dois destes frascos na incubadora, denominando-os de soluções *seed* (s2 e s3), e reservou-se o terceiro (s1), para a quantificação imediata da concentração de OD.

Preparo das amostras

Em frascos específicos de DBO foram adicionados alíquotas da amostra *in natura*, cujos volumes foram de 2,0 mL, 5,0 mL e 10,0 mL. Para cada três frascos preparados para um mesmo volume amostral, dois foram incubados por 5 dias a 20 °C e com o último determinava-se a quantidade de oxigênio dissolvido. Para o preparo de cada frasco adotou-se os procedimentos a seguir: 1) adicionou-se o volume de amostra diluída desejado, 2) pipetou-se 2,0 mL do inóculo (*SEED*) e, por fim, 3) adicionou-se a solução nutriente até

atingir o menisco do frasco, com o cuidado de não ocorrer a formação e/ou a permanência de bolhas.

Quantificação de O₂ após 5 dias (Método Tickler Modificado) (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 e 2,0 mL de azida sódica (NaOH / NaI / NaN₃, 50:14:1 proporção em massa), nesta ordem. Tampavam-se os frascos e retirava-se o excesso na adição de cada reagente, promovendo-se a agitação manual do frasco, sempre com cuidado de não permitir a formação de bolhas no interior dos frascos. Após a adição dos dois reagentes, observou-se a formação de sedimento de cor marron. Deixava-se o precipitado formado sedimentar e agitava-se por mais duas vezes. Por fim, adicionava-se 2,0 mL de H₂SO₄ concentrado e tampava-se o frasco, descartando com cuidado o excesso. Agitou-se manualmente, até a solução apresentar coloração alaranjada de forma homogênea (solubilização total do precipitado).

Após aferição do padrão de tiosulfato de sódio 0,025 Eq/L e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200 mL das amostras contidas nos frascos, até que a solução atingisse coloração amarelada. Em seguida, adicionava-se 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) utilizou-se a expressão abaixo (Equação B5).

$$DBO = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \times V_{frasco} \times dil}{V_{aliquota}} \quad (B5)$$

Onde: *DBO*: demanda bioquímica de oxigênio (mg/L 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_{aliquota}: 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 Na₂S₂O₃ 0,025 mol/L com a de O₂:

$$1 \text{ ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,025 mol/L} = 1 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

O volume da solução de Na₂S₂O₃ consumido é igual à concentração de OD em cada frasco, conforme é demonstrado na sequência.

Pela relação estequiométrica tem-se:

$$4 \text{ mol}_{\text{MnSO}_4} \equiv 1 \text{ mol}_{\text{O}_2} \equiv 2 \text{ mol}_{\text{I}_2} \equiv 4 \text{ mol}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Portanto, a relação de número de mols entre o Na₂S₂O₃ e o O₂ 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:

$$0,025 \text{ mol/L} \times 0,001 \text{ L} = \frac{4 \times m(\text{g})}{32 \text{ g/mol}}$$

$$m = 0,20 \text{ mg O}_2$$

Então, a concentração de O₂ 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 Na₂S₂O₃ 0,025 mol/L consumido na titulação das alíquotas das soluções corresponde a 1 mg/L O₂.

ANEXO C

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

Preparação dos Reagentes (DQO)

- Solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$: este reagente foi preparado com ácido sulfúrico concentrado (0,67 % m/v). Portanto, para cada litro de H_2SO_4 (95 – 97 % m/m) dissolviam-se 6,7 g de Ag_2SO_4 . Após preparo da solução, a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar.
- Soluções padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 0,1 Eq/L e 1,0 Eq/L: primeiramente, secou-se o sal a 105 °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 Eq/L e 0,1 Eq/L, respectivamente. Após a dissolução com água deionizada, cada massa pesada foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o seu volume com água deionizada.

Preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor

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

Em frascos de digestão foram adicionados 40 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 °C por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas da absorvância de cada tubo a 620 nm, utilizando uma cubeta de vidro de 1 cm.

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. Em caso de amostras com DQO superior a 1065 mg/L, as amostras foram diluídas com água deionizada.

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

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

Para determinar a linearidade da curva analítica, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg/L, que deve apresentar uma concentração de DQO de 1065 mg O₂/L. 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 tem a seguinte proporção:

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

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

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

$$204,22 \text{ g/mol} \rightarrow 8 \times 32 \text{ g/mol}$$

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

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

$$C_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2} \times 1000}{V_{\text{Amostra}}} = \frac{0,0021312 \times 1000}{0,002} = 1065 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Para a preparação da curva analítica utilizou-se 10 alíquotas com concentrações diferentes dos padrões, diluídos a partir da solução de biftalato de potássio preparada, conforme mostra a Tabela C2.

Após a medida espectrofotométrica de cada tubo digerido, plotou-se as coordenadas concentração de DQO em mg.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 C1.

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

Pontos	Conc. Biftalato (mg.L^{-1})	Concentração O_2 (mg.L^{-1})	Absorvância
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

Figura C1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de DQO

Observa-se na Figura C1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

ANEXO D

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de fósforo pelo Método espectrofotométrico do ácido vanadomolibdofosfórico (Standard 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 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ em 300 mL de água deionizada;

Solução B: dissolveram-se 1,25 g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) 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 KH_2PO_4 anidro para BV (1000,0 mL). A relação estequiométrica a ser obedecida foi que: cada 1,00 mL de solução equivaleria a 50,0 μg de PO_4^{3-} —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 HNO_3 e 0,5 mL de H_2SO_4 , 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.

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 utilizado foi $\lambda = 470$ nm. A Tabela D1 mostra os valores das concentrações dos padrões de fósforo e respectiva absorvância.

Tabela D1 – Valores das concentrações dos padrões de fósforo e respectiva absorvância.

Pontos	[P] ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	V (μL) Padrão	Absorvância
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 absorvância (eixo Y), como mostrado na Figura D1, cuja correlação linear foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica

Figura D1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Fósforo.

ANEXO E

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal (CETESB)

Reagentes e Soluções

- Tampão de Borato: adicionaram-se 88 mL de solução de NaOH 0,1 Eq/L a 500 mL de solução de borato de sódio 0,025 mol/L (5,0 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ou 9,5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, diluídos a 1000,0 mL em B.V com água deionizada).
- Solução de Hidróxido de Sódio 6 Eq/L: dissolveram-se 240 g NaOH, em água deionizada e completou para 1 L.
- Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 (98 % m/m) e Sulfato de Potássio, K_2SO_4 , ambos PA.
- Solução de Sulfato Mercúrico: dissolveram-se 2 g de óxido mercúrico vermelho, HgO , em 25 mL de solução H_2SO_4 6 Eq/L.
- Reagente Hidróxido-tiossulfato de sódio: dissolveram-se 500 g NaOH e 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 H_3BO_3 , 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 (HgCl_2), 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 HgI_2 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 NH_4Cl 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- NH_3).

- Solução-padrão de Amônia: diluíram 10,0 mL da solução preparada acima a 1000,0 mL em B.V, com água deionizada ($1,00 \text{ mL} = 10 \text{ } \mu\text{g N-NH}_3$).

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 H_2SO_4 até $\text{pH} < 2$ e refrigeração a $4 \text{ } ^\circ\text{C}$.

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. 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 H_2SO_4 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, 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 E1. Completou-se o volume com água deionizada e, em seguida, adicionou-se 1 mL do reagente de Nessler em cada balão.

Tabela E1 – 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-NH_3 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 E1.

Figura E1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de nitrogênio.

Observa-se na Figura E1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

ANEXO F

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de Fe^{2+} pelo método fenantrolina (Standard Method)

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: 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), 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 F1.

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 F1 - Absorvância do complexo ferroso em função da massa de Fe^{2+} adicionado.

Pontos	m Fe^{2+} (μg)	V (μL) Padrão	Absorvância
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 absorvância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura F1. Observa-se na mesma que a correlação linear foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

Figura F1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Ferro

ANEXO G

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de boro pelo Método espectrofotométrico (Standard Method)

Reagentes e soluções utilizados para determinação de boro

- Reagente H_3BO_3 (pureza 0,999) seco em estufa à 100 °C por 1 hora e transferido para dessecador até atingir temperatura ambiente;

Solução padrão de boro 100 mg/L foi preparada em função de uma solução H_3BO_3 , pesando-se 0,5725g do sal e qsp de H_2O deionizada em balão de 1 L.

Tem-se que:

$$\begin{array}{ll} \text{H}_3\text{BO}_3 & \rightarrow \text{B} \\ \\ 61,8 \text{ (MM)} & \rightarrow 10,8 \text{ (MM)} \\ \\ \text{X (mg/L)} & \rightarrow 100 \text{ (mg/L)} \quad \text{X} = 572,2 \text{ mg/L} \end{array}$$

Preparo de curva de calibração e de amostras para análise de boro

Em 5 balões de 25,0 mL foram utilizados volumes diferentes da solução padrão de H_3BO_3 : 0,75; 1,5; 2,25; 3 e 3,5 mL respectivamente para cada balão e qsp 25,0 mL com água deionizada. Foi utilizada H_2O deionizada como branco. A leitura foi feita via espectrofotometria em comprimento de onda de 605 nm.

A Tabela G1 mostra os valores das concentrações dos padrões de boro e respectivas absorvâncias.

Tabela G1 – Valores das concentrações dos padrões de boro e respectiva absorvância.

Pontos	[B] (mg/L)	V (mL) Padrão	Absorvância
Branco	0	0	0
1	3	0,75	0,062
2	6	1,5	0,120
3	9	2,25	0,178
4	12	3	0,235
5	14	3,5	0,270

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas concentração de Boro expresso em mg/L (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), como mostrado na Figura G1, cuja correlação linear foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

Figura G1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Boro.

ANEXO H
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 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;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L; e

VI - ausência de materiais flutuantes.

§ 5º Padrões de lançamento de efluentes, estão apresentados conforme as Tabelas H1 e H2.

Tabela H1 – Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Orgânicos.

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

Tabela H2 - Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Inorgânicos.

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

ANEXO I
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 (um mililitro por litro) em teste de uma hora em "cone imhoff";

IV - substâncias solúveis em hexano até 100 mL/L (cem miligramas por litro);

V - DBO 5 dias, 20 °C no máximo de 60 mL/L (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 (dois décimos de miligrama por litro);

b) Bário - 5,0 mL/L (cinco miligramas por litro);

c) Boro - 5,0 mL/L (cinco miligramas por litro);

d) Cádmio - 0,2 mL/L (dois décimos de miligrama por litro);

e) Chumbo - 0,5 mL/L (cinco décimos de miligrama por litro);

f) Cianeto - 0,2 mL/L (dois décimos de miligrama por litro);

g) Cobre - 1,0 mL/L (um miligrama por litro);

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

i) Cromo total - 5,0 mL/L (cinco miligramas por litro);

j) Estanho - 4,0 mL/L (quatro miligramas por litro);

k) Fenol - 0,5 mL/L (cinco décimos de miligrama por litro);

l) Ferro Solúvel (Fe^{2+}) - 15,0 mL/L (quinze miligramas por litro)

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

n) Manganês solúvel (Mn^{2+}) - 1,0 mL/L (um miligrama por litro);

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

- p) Níquel - 2,0 mL/L (dois miligramas por litro);
- q) Prata - 0,02 mL/L (dois centésimos de miligrama por litro);
- r) Selênio - 0,02 mL/L (dois centésimos de miligrama por litro);
- s) Zinco - 5,0 mL/L (cinco miligramas por litro);

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

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

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

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

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