UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARIANA PAIVA BATAGINI GIRON

Tratamento de Efluente de Suinocultura com Tratamento Físico-Químico (Coagulação e Precipitação e Ozonização) e Químico (Ozonização catalítica e Fenton)

Lorena
2019

MARIANA PAIVA BATAGINI GIRON

Tratamento de Efluente de Suinocultura com Tratamento Físico-Químico (Coagulação e Precipitação e Ozonização) e Químico (Ozonização catalítica e Fenton)

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

Orientador: Prof. Dr. Helcio José Izário Filho

Versão Original

Lorena
2019

NÃO AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, SERÁ DISPONIBILIZADO AUTOMATICAMENTE APÓS 2 ANOS DA PUBLICAÇÃO

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

Giron, Mariana Paiva Batagini
Tratamento de efluente de suinocultura com tratamento físico-químico (coagulação e precipitação e ozonização) e químico (ozonização catalítica e Fenton) / Mariana Paiva Batagini Giron; orientador Helcio José Izário Filho - Versão Original. - Lorena, 2019.
233 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Efluente de suinocultura. 2. Processo oxidativo avançado. 3. Ozonização catalítica. 4. Fenton. 5. Fertilizante. I. Título. II. Izário Filho , Helcio José , orient.

Dedico este trabalho aos meus pais, Ernani e Elizabeth, pelo amor e apoio em cada etapa da minha formação. Ao meu avô, Percílio, e aos meus irmãos, Luana, Juliana e Fernando, pelo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela minha vida, trajetória e forças proporcionadas nos momentos em que me encontrei incapaz de prosseguir.

Ao meu pai, Ernani José Batagini, minha mãe, Elizabeth Ramos Paiva Batagini, pelo amor dedicado a mim, pela educação que me deram e por sempre me incentivarem dando todo suporte material que precisei e aos meus irmãos, Luana, Juliana e Fernando, que sempre torceram pela minha vitória.

Ao meu avô, Percílio, motivo de orgulho e exemplo de pessoa que levo para a vida, por me incentivar e me apoiar.

Ao meu esposo, Denver Giron, pessoa maravilhosa que esteve presente me aconselhando e dando toda a força que necessitava, além do apoio prestado na realização deste trabalho.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela paciência e dedicação, e principalmente por ser um exemplo de profissional para mim, com o qual aprendi a amar essa nova profissão.

Aos meus companheiros de laboratório, Mariana, Wagner, Otávio, Nielsen e Giovanna pelo companheirismo, paciência e pelos ensinamentos a mim passados.

Aos colegas de estudo Carina, Bruna, Itzcoatl e Alexandre, por toda ajuda e por serem tão companheiros.

Ao funcionário do IFRJ, Rogério, por me auxiliar e me acompanhar a cada coleta do efluente.

Aos colegas de trabalho, Edson, Letícia e Allana, por me auxiliarem em algumas análises realizadas no campus de Pinheiral.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, pela disponibilidade do fornecimento do efluente para realização da minha pesquisa.

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

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

RESUMO

GIRON, M. P. B. **Tratamento de Efluente de Suinocultura com Tratamento Físico-Químico (Coagulação e Precipitação e Ozonização) e Químico (Ozonização catalítica e Fenton).** 2019. 233 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Os dejetos suínos são caracterizados pelo elevado teor de sólidos, matéria orgânica, nutrientes (nitrogênio e fósforo), substâncias patogênicas, cor e odor, e, desta forma, se não forem corretamente tratados, tornam-se um poderoso poluidor ambiental e podendo acarretar risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente. Neste contexto, surgem os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), que são métodos eficientes para a degradação de compostos orgânicos. No presente trabalho foi empregado um processo híbrido (físico e químico), principalmente a utilização da ozonização, potencializando o processo de tratamento com outros reagentes relevantes no tratamento de águas residuárias de suinocultura do Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ), campus Pinheiral-RJ. A caracterização do efluente de suinocultura *in natura*, pré-tratado e tratado foi realizada empregando-se métodos consolidados [DQO, COT, DBO_5, surfactantes aniônicos, óleos e graxas, fenol, peróxido de hidrogênio, Nitrogênio (orgânico), Sólidos (ST, STV e STF) e elementos metálicos]. Primeiramente, somente processos químicos exploratórios de ozonização (sem e com Fe^{2+}) foi testado e, devido à pouca eficiência deste tratamento (25,3 % e 21,1 % para COT e DQO, respectivamente), foi necessário um pré-tratamento físico-químico por meio da ozonização com cal hidratada, avaliando fatores como quantidade de cal, quantidade de floculante polimérico e tempo reacional, com resultados de 43,7 % para COT e 42,9 % para DQO. Posteriormente, o sobrenadante deste pré-tratamento (O_3 + cal) foi usado em novos experimentos utilizando o processo de ozonização combinado com Fenton partindo do efluente pré-tratado, resultando na redução de 95,6 %, para COT, e 96,3 % para DQO, comparados com o efluente pré-tratado com ozônio e cal. A estimativa de custos operacionais e reacionais para o tratamento combinado (POA com Cal/POA com Fenton) totalizou em R$ 0,1016 por litro de efluente tratado. Também, os resíduos provenientes dos tratamentos POA com cal e POA com Fenton mostraram-se ser potenciais fertilizantes nos testes preliminares seguindo as normas da EMBRAPA, sendo testados para o solo *Argissolo* e para a espécie de planta *Schinus molle*. Após um período de 60 dias, visualmente as plantas com as presenças do fertilizante de Cal e fertilizante Cal + Ferro apresentaram maior crescimento.

Palavras-chave: Efluente de Suinocultura. Processo Oxidativo Avançado. Ozonização Catalítica. Fenton. Fertilizante.

ABSTRACT

GIRON, M. P. B. **Treatment of Swine Effluent with Physical-Chemical (Coagulation and Precipitation and Ozonization) and Chemical (Catalytic Ozonation and Fenton) Treatment.** 2019. 233 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2019.

Swine manure is characterized by high solids content, organic matter, nutrients (nitrogen and phosphorus), pathogenic substances, color and odor. If not properly treated, they become a powerful environmental polluter and may result in a potential risk to human health and the environment. In this context, arise the Advanced Oxidation Processes (POAs), which are efficient methods for the degradation of organic compounds. In the present work a hybrid process (physical and chemical) was employed, mainly the use of ozonation, potentiating the treatment process with factors of greater relevance in the treatment of swine wastewater of Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ), campus Pinheiral-RJ. The *in natura* and treated swine effluent characterization was carried out using consolidated methods [COD, COT, BOD_5, anionic surfactants, oils and greases, phenol, hydrogen peroxide, Nitrogen (organic), Solids (ST, STV and STF) and metal elements]. First, only ozonation chemical processes (without and with Fe^{2+}) were tested and, due to the low efficiency of this treatment (25.3% and 21.1% for TOC and COD, respectively). It was necessary a physical-chemical pretreatment using ozonation with hydrated lime evaluating factors such as amount of lime, amount of polymeric flocculant and reaction time, with results of 43.7% for TOC and 42.9% for COD. Afterwards, the supernatant from this pretreatment (O_3 + lime) was used in new experiments using the ozonation process combined with Fenton starting from the pretreated effluent, resulting in reductions of 95.6% for TOC and 96.3% for COD, compared to the effluent pretreated with ozone and lime. The estimate of operational and reactional costs for the combined treatment (POA with Lime/POA with Fenton) totaled R$ 0.1016 per liter of treated effluent. In addition, the residues from the POA with Lime and POA with Fenton treatments proved to be potential fertilizers in the preliminary tests following EMBRAPA standards, being tested for the *Argissolo* soil and for the *Schinus molle* plant species. After a period of 60 days, visually the plants with the presence of Lime fertilizer and Lime + Iron fertilizer showed higher growth.

Keywords: Swine Wastewater. Advanced Oxidative Processes. Ozonation Catalyst. Fenton. Fertilizer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de carne suína (em 1000 t). 31
Figura 2 - Produção de carne suína em 2015 (em 1000 t). 31
Figura 3 - Abate de suínos segregados entre os estados do Brasil - 2015. 32
Figura 4 - Distribuição do rebanho suíno brasileiro por grande região (efetivo em cabeças) - 2015. 33
Figura 5 - Consumo de carne no Brasil (em 1000 t). 33
Figura 6 - Principais riscos ambientais devido ao manejo dos dejetos de suínos na forma líquida. 36
Figura 7 - Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio. 62
Figura 8 - Reação direta do ozônio com a matéria orgânica 62
Figura 9 - Laboratório de Suinocultura do Campus Nilo Peçanha - Pinheiral. 80
Figura 10 - Baias de nascimento e amamentação e desmama da Suinocultura... 80
Figura 11 - Espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP - OES), utilizado para determinação de metais, enxofre e fósforo. 84
Figura 12 - Vista do sistema de Shear Gas (sistema de gás perpendicular no ICP - OES). 85
Figura 13 - Bloco digestor em alumínio com termômetro para análise de DQO ... 86
Figura 14 - Analisador de carbono total para determinação da concentração de carbono. 88
Figura 15 - Esquema do procedimento geral do teste de toxicidade aguda com a bactéria luminescente V. fischeri 93
Figura 16 - Esquematização e explicação do reator de borossilicato utilizado no processo oxidativo avançado. 96
Figura 17 - Esquema do tratamento partindo do sobrenadante do efluente pré-tratado utilizando um novo tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton 101
Figura 18 - Esquema da avaliação da variável Tempo de reação na primeira etapa do tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton 106
Figura 19 - Alíquotas retiradas durante o tratamento por ozonização do efluente de suinocultura nos três diferentes pHs. 115

Figura 20 - Percentuais de redução de COT de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}..... 118
Figura 21 - Percentuais de redução de DQO de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}..... 118
Figura 22 - Alíquotas retiradas durante o tratamento por ozonização do efluente de suinocultura com as diferentes concentrações de Fe^{2+}. 119
Figura 23 - Efluente de suinocultura antes (A), durante (B) e após o pré-tratamento por meio da ozonização com cal hidratada não filtrado (C) e filtrado (D). 120
Figura 24 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de COT. 121
Figura 25 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO. 122
Figura 26 - Resíduos para a remoção percentual de COT para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada. 124
Figura 27 - Resíduos para a remoção percentual de DQO do pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada. 124
Figura 28 - Efluente de suinocultura antes (A), durante (B) e após o pré-tratamento por meio da ozonização com cal hidratada não filtrado (C) e filtrado (D). 127
Figura 29 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de COT. 128
Figura 30 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO. 129
Figura 31 - Resíduos para resposta remoção percentual de COT. 130
Figura 32 - Resíduos para resposta remoção percentual de DQO. 130
Figura 33 - Gráfico de Pareto para remoção percentual de COT. 131
Figura 34 - Gráfico de Pareto para remoção percentual de DQO. 132
Figura 35 - Efeitos principais para a resposta remoção percentual de COT na precipitação. 134
Figura 36 - Efeitos principais para a resposta remoção percentual de DQO na precipitação. 134
Figura 37 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Cal (A) e Polímero (B). 135
Figura 38 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Cal (A) e Tempo (C). 136
Figura 39 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Polímero (B) e Tempo (C). 136
Figura 40 - Superfície de contorno de redução percentual de DQO em relação a Cal (A) e Polímero (B). 137

Figura 41 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação a Cal (A) e Tempo (C). 137
Figura 42 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação a Polímero (B) e Tempo (C). 138
Figura 43 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Cal (A) e Polímero (B). 141
Figura 44 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Cal (A) e Tempo (C). 141
Figura 45 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Polímero (B) e Tempo (C). 142
Figura 46 - Superfície de contorno de redução percentual de DQO em relação a Cal (A) e Polímero (B). 142
Figura 47 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação a Cal (A) e Tempo (C). 143
Figura 48 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação a Polímero (B) e Tempo (C). 143
Figura 49 - Efluente tratado sem peróxido de hidrogênio (A) e com peróxido de hidrogênio (B). 148
Figura 50 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de COT. 149
Figura 51 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO. 149
Figura 52 - Resíduos para a remoção percentual de COT para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton. 151
Figura 53 - Resíduos para a remoção percentual de DQO para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton. 151
Figura 54 - Gráfico de Pareto para remoção percentual de COT. 152
Figura 55 - Gráfico de Pareto para remoção percentual de DQO. 153
Figura 56 - Efeitos principais para a resposta remoção percentual de COT. 155
Figura 57 - Efeitos principais para a resposta remoção percentual de DQO. 155
Figura 58 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B). 156
Figura 59 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C). 157
Figura 60 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D). 157

Figura 61 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C). 158
Figura 62 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D). 158
Figura 63 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D). 159
Figura 64 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B). 159
Figura 65 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C). 160
Figura 66 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D). 160
Figura 67 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C). 161
Figura 68 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D). 161
Figura 69 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D). 162
Figura 70 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B) com H_2O_2 30 % m/v. 165
Figura 71 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 30 % m/v. 166
Figura 72 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v. 166
Figura 73 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 30 % m/v. 167
Figura 74 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v. 167
Figura 75 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v. 168
Figura 76 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B) com H_2O_2 30 % m/v. 168
Figura 77 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 30 % m/v. 169

Figura 78 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v. 169
Figura 79 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 30 % m/v. 170
Figura 80 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v. 170
Figura 81 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v. 171
Figura 82 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B) com H_2O_2 60 % m/v. 172
Figura 83 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 60 % m/v. 172
Figura 84 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v. 173
Figura 85 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 60 % m/v. 173
Figura 86 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v. 174
Figura 87 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v. 174
Figura 88 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e Concentração de Fe^{2+} (B) com H_2O_2 60 % m/v. 175
Figura 89 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 60 % m/v. 175
Figura 90 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v. 176
Figura 91 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 60 % m/v. 176
Figura 92 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v. 177
Figura 93 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v. 177
Figura 94 - Efluente de suinocultura após o processo de ozonização catalítica combinado com Fenton a partir do efluente pré-tratado com Cal + O_3 178

Figura 95 - Desenvolvimento das plantas cultivadas no Argissolo aos 15, 45 e 60 dias de cultivo..... 187
Figura 96 - Desenvolvimento das plantas cultivadas no Argissolo após 90 dias, com a presença dos fertilizantes de Cal, Cal + Ferro e sem fertilizante. 188
Figura 97 - Gráfico de Pareto para variável resposta porcentagem crescimento da espécie *Schinus molle.*..... 189

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de carne suína por país (em 1000 t). 30
Tabela 2 - Produção de dejetos por dia de um suíno. 35
Tabela 3 - Algumas características dos dejetos de suínos em unidade de crescimento e terminação manejados em fossas de retenção. 37
Tabela 4 - Composição média das águas residuárias da suinocultura. 38
Tabela 5 - Resultado da análise química no sistema de produção. 39
Tabela 6 - Parâmetros Básicos para Água de Reuso Classe 1 44
Tabela 7 - Parâmetros Básicos para Água de Reuso Classe 2 44
Tabela 8 - Parâmetros Básicos para Água de Reuso Classe 3 45
Tabela 9 - Potencial de oxidação de alguns oxidantes. 54
Tabela 10 - Sistemas oxidativos avançados. 57
Tabela 11 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura. 98
Tabela 12 - Matriz experimental fatorial fracionada 2^{3-1}, em duplicatas aleatórias, no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.....98
Tabela 13 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura. 99
Tabela 14 - Matriz experimental fatorial fracionada 2^{3-1}, em duplicatas aleatórias, no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.....99
Tabela 15 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura. 100
Tabela 16 - Matriz experimental no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada. 100
Tabela 17 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação catalítica com Fenton para o efluente de suinocultura. 102
Tabela 18 - Matriz experimental no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com Fenton. 102

Tabela 19 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura com peróxido de hidrogênio 30 % m/v. 104
Tabela 20- Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura com peróxido de hidrogênio 60 % m/v. 104
Tabela 21 - Matriz experimental no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização combinada com Fenton com peróxido de hidrogênio 30 % m/v. 104
Tabela 22 - Matriz experimental no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização combinada com Fenton com peróxido de hidrogênio 60 % m/v. 104
Tabela 23 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura. 106
Tabela 24 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o cultivo da espécie Schinus molle 107
Tabela 25 - Matriz experimental exploratória fatorial 2^2, em triplicatas aleatórias, para o cultivo da espécie Schinus molle com o uso do fertilizante 108
Tabela 26 - Características físico-químicas do efluente de suinocultura in natura com os valores permitidos pelas legislações para descarte. 109
Tabela 27 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de suinocultura in natura. 112
Tabela 28 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para pH = 4,0. 113
Tabela 29 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para pH = 7,6. 114
Tabela 30 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para pH = 9,0. 114
Tabela 31 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 3,0 g L^{-1} 116
Tabela 32 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 2,0 g L^{-1} 117
Tabela 33 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 1,0 g L^{-1} 117
Tabela 34 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura. 120

Tabela 35 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para tratamento de efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada. 120
Tabela 36 - Análise de variância para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Cal (A), Polímero (B) e Tempo (C). 125
Tabela 37 - Análise de variância para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Cal (A), Polímero (B) e Tempo (C). 125
Tabela 38 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura. 126
Tabela 39 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada. 127
Tabela 40 - Análise de variância para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Cal (A), Polímero (B) e Tempo (C). 132
Tabela 41 - Análise de variância para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Cal (A), Polímero (B) e Tempo (C). 133
Tabela 42 - Percentuais de redução de COT e DQO da trajetória de máxima inclinação para tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada. 140
Tabela 43 - Características físico-químicas do efluente de suinocultura, após o pré-tratamento, com os valores permitidos pelas legislações para descarte. 144
Tabela 44 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de suinocultura após o pré-tratamento. 146
Tabela 45 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura. 147
Tabela 46 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para tratamento de efluente de suinocultura por ozonização catalítica combinada com Fenton, comparado com o efluente in natura. 147
Tabela 47 - Análise de variância para a variável resposta de COT para os fatores de Potência de O3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B), Volume de H_2O_2 (C) e pH (D). 153
Tabela 48 - Análise de variância para a variável resposta de DQO para os fatores de Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B), Volume de H_2O_2 (C) e pH (D). 154

Tabela 49 - Percentuais de redução de COT e DQO para o tratamento de efluente de suinocultura por ozonização catalítica combinado com Fenton e peróxido de hidrogênio 30 % m/v, comparado com o efluente in natura. 164
Tabela 50 - Percentuais de redução de COT e DQO para o tratamento de efluente de suinocultura por ozonização catalítica combinado com Fenton e peróxido de hidrogênio 60 % m/v, comparado com o efluente in natura. 164
Tabela 51 - Percentuais de redução de COT e DQO da avaliação da variável Tempo na primeira etapa do tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton, comparado com o efluente in natura. 178
Tabela 52 - Características físico-químicas do efluente de suinocultura in natura e após o tratamento, com os valores permitidos pelas legislações para descarte. 179
Tabela 53 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de suinocultura in natura e após o tratamento com a ozonização catalítica combinada com Fenton.....181
Tabela 54 - Caracterização dos elementos metálicos nos resíduos secos do efluente de suinocultura após o pré-tratamento com Cal e tratamento com Fenton..... 182
Tabela 55 - Valores de CE50 para *Vibrio fischeri* expostos aos diferentes tratamentos. 184
Tabela 56 - Caracterização química e física do fertilizante. 185
Tabela 57 - Características químicas e físicas dos Solos utilizados como meio de cultivo. 185
Tabela 58 - Caracterização das plantas com e sem fertilizantes após 60 dias de crescimento. 186
Tabela 59 - Análise de variância para a variável resposta porcentagem de crescimento. 190
Tabela 60 - Custo dos reagentes usados no processo combinado (POA com Cal/POA com Fenton), considerando-se um volume de 1L de efluente de suinocultura. 191
Tabela 61 - Quantidade de energia consumida no combinado (POA com Cal/POA com Fenton), considerando-se um volume de 1L de efluente de suinocultura... 192

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
CETESB	Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CI	Carbono Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO5	Demanda Bioquímica de Oxigênio para 5 dias de incubação
DOE	Design of Experiments
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EAA	Espectrômetro de Absorção Atômica
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
LOB	Departamento de Básico e de Ciências Ambientais
LOQ	Departamento de Química
MOC	Mean Oxidation Number of Carbon
$N\text{-}NH_3$	Nitrogênio Amoniacal
N-org	Nitrogênio Orgânico
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon
OCEPAR	Organização das Cooperativas do Paraná
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PAC	Policloreto de Alumínio
POA	Processo Oxidativo Avançado

ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STS	Sólidos Totais Suspensos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TOC	Total Organic Carbon
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 30
2.1 Suinocultura no Brasil e no mundo 30
2.2 Dejetos suínos 34
2.3 Caracterização das águas residuárias da suinocultura 36
2.4 Legislação Ambiental 39
2.5 Tratamento e disposição final de águas residuárias 41
2.5.1 Reuso de efluentes 43
2.6 Tratamento de efluentes líquidos 45
2.6.1 Tratamentos de efluentes de suinocultura 47
2.6.2 Tratamento Físico-Químico 49
2.6.3 Coagulação e floculação 50
2.6.4 Tratamentos Convencionais 52
2.6.4.1 Tratamentos Biológicos 52
2.6.4.2 Lagoas de Estabilização 52
2.6.4.3 Tratamento de efluentes por Lodos Ativados 53
2.7 Processo Oxidativo Avançado (POA) 54
2.7.1 Processos de Oxidação com H_2O_2/UV 57
2.7.2 Processo Fenton 59
2.7.3 Ozonização 61
2.7.4 Ozonização Catalítica 66
2.8 Planejamento de experimentos 69
2.8.1 Planejamento Fatorial Fracionado 71
2.9 Resíduos Sólidos 72
2.10 Indicadores da Qualidade do Solo 74
2.11 Fertilizantes 75
3 OBJETIVOS 77
3.1 Principal 77
3.2 Específicos 77
4 MATERIAIS E MÉTODOS 79
4.1 Local 79

4.2 Animais 80
4.3 Amostragem e preservação 81
4.4 Reagentes 81
4.5 Equipamentos 82
4.5.1 Análise de metais 83
4.5.2 Preparação da amostra para a determinação de metais 85
4.6 Metodologias analíticas 86
4.6.1 Demanda química de oxigênio (DQO) 86
4.6.2 Demanda biológica de oxigênio (DBO_5) 87
4.6.3 Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico 87
4.6.4 Determinação de carbono orgânico total (COT) 88
4.6.5 Determinação de fenol 89
4.6.6 Determinação de sólidos 89
4.6.6.1 Sólidos totais (ST) 89
4.6.6.2 Sólidos totais fixos (STF) 90
4.6.6.3 Sólidos totais voláteis (STV) 90
4.6.7 Determinação de turbidez 91
4.6.8 Determinação de cor 91
4.6.9 Determinação de óleos e graxas 91
4.6.10 Determinação de surfactantes 92
4.4.11 Determinação de toxicidade com a bactéria *Vibrio fischeri* 92
4.7 Processo de ozonização 95
4.7.1 Reator 95
4.8 Planejamento experimental 96
4.8.1 Experimentos exploratórios para Ozonização 96
4.8.2 Experimentos exploratórios para Ozonização Catalítica 97
4.8.3 Delineamento fatorial fracionado 2^{3-1} com dois pontos centrais e duplicata para Ozonização com cal hidratada 97
4.8.4 Novo delineamento fatorial fracionado 2^{3-1} com dois pontos centrais e duplicata para Ozonização com cal hidratada 98
4.8.5 Trajetória de máxima inclinação para Ozonização com cal hidratada 99
4.9 Delineamento fatorial fracionado 2^{4-1}, com três pontos centrais e duplicata, partindo do sobrenadante do efluente pré-tratado utilizando um novo

tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton 100
4.9.1 Trajetória de máxima inclinação para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton 103
4.9.2 Avaliação da variável Tempo de reação na primeira etapa do tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton..... 105
4.10 Delineamento Exploratório para obtenção de Fertilizantes a partir dos resíduos sólidos obtidos por meio dos tratamentos com ozonização com cal hidratada e ozonização catalítica combinada com Fenton 107
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....109
5.1 Caracterização analítica do efluente *in natura* 109
5.3 Avaliação da redução de COT e DQO no tratamento por ozonização em experimentos exploratórios 113
5.4 Avaliação da redução de COT e DQO no tratamento por ozonização catalítica em experimentos exploratórios 116
5.5 Avaliação da redução de COT e DQO por meio do tratamento de ozonização com cal hidratada em experimentos exploratórios 119
5.5.1 Probabilidade normal do delineamento exploratório para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.....121
5.5.2 Resíduos para as respostas de remoção de COT e DQO para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.....123
5.5.3 Significância dos fatores do delineamento exploratório para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.....125
5.6 Nova avaliação da redução de COT e DQO por meio do tratamento de ozonização com cal hidratada em experimentos exploratórios 126
5.6.1 Probabilidade normal da redução de COT e DQO no novo planejamento do pré-tratamento por ozonização com cal hidratada.....128
5.6.2 Resíduos para as respostas de redução de COT e DQO no novo planejamento do pré-tratamento por ozonização com cal hidratada 129

5.6.3 Significância dos fatores da remoção de COT e DQO no novo planejamento do pré-tratamento por ozonização com cal hidratada 131
5.6.4 Gráficos de Efeitos Principais para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada 133
5.6.5 Superfície de Contorno do delineamento do pré-tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada 135
5.7 Trajetória de máxima inclinação para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada 139
5.7.1 Superfície de Contorno do delineamento da trajetória de máxima inclinação para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada 140
5.8 Caracterização analítica do efluente após o pré-tratamento por meio da ozonização com cal hidratada.....144
5.9 Avaliação da redução de COT e DQO por meio do tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton em experimentos exploratórios 146
5.9.1 Probabilidade normal do delineamento exploratório para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton a partir do efluente de suinocultura pré-tratado com ozonização com cal hidratada.....148
5.9.2 Resíduos para as respostas de remoção de COT e DQO para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton.....150
5.9.3 Significância dos fatores da remoção de COT e DQO para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton.....152
5.9.4 Gráficos de Efeitos Principais para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton 154
5.9.5 Superfície de Contorno do delineamento para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton 156
5.10 Trajetória de máxima inclinação para tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton 163

5.10.1 Superfície de Contorno do delineamento da trajetória de máxima inclinação para tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton e peróxido de hidrogênio na concentração de 30 % m/v 165
5.10.2 Superfície de Contorno do delineamento da trajetória de máxima inclinação para tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton e peróxido de hidrogênio na concentração de 60 % m/v 171
5.11 Avaliação da variável Tempo de reação na primeira etapa do tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton..... 178
5.12 Caracterização analítica do efluente após a avaliação da variável Tempo de reação no tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton..... 179
5.13 Resíduos sólidos do efluente pré-tratado com cal hidratada e após o tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton 182
5.14 Resultados dos ensaios ecotoxicológico com *Vibrio fischeri* 183
5.15 Avaliação do cultivo da espécie *Schinus molle* com a presença de fertilizantes provenientes dos resíduos sólidos dos tratamentos 184
5.15.1 Significância dos fatores para o planejamento de experimentos referente ao cultivo da espécie *Schinus molle* 189
5.16 Avaliação econômica do processo de tratamento por meio da Ozonização com Cal Hidratada seguido da Ozonização Catalítica com Fenton..... 191
6 CONCLUSÕES 193
REFERÊNCIAS 195
ANEXO A - ARTIGO 18 CETESB 208
ANEXO B - NORMA TÉCNICA-202.R-10 FEEMA..... 210
ANEXO C - RESOLUÇÃO CONAMA 430/11..... 214
ANEXO D - Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) Alto teor (200 – 2000 mg L^{-1} O_2) (Standart Methods)..... 217
ANEXO - E Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) Baixo teor (0 – 200 mg L^{-1} O_2) (Standart Methods)..... 221
ANEXO F - Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) 225

ANEXO G Determinação de Nitrogênio Total (amoniacal e orgânico) (Standart Methods).....229

1 INTRODUÇÃO

A água doce no mundo constitui um recurso escasso e ameaçado. De acordo com os estudos sobre os balanços hídricos do planeta, somente 0,007 % da água doce se encontra realmente disponível a todos os usos humanos diretos. As mais recentes avaliações de especialistas e organizações internacionais conectadas com essas questões da água, sugerem que por volta do ano 2025, mais de dois terços da humanidade sofrerá algum problema devido à falta deste líquido (L'VOVICH et al., 1995; SIMONOVIC, 2000).

Atualmente, a preocupação com a água se torna cada vez mais acentuada, ao passo que a questão abrange aspectos sociais, econômicos, políticos e ambientais, envolvidos na gestão pública. A qualidade das águas de rios e lagos é afetada devido à degradação ambiental, ao crescimento industrial acelerado e desordenado, à carência de cobertura do saneamento básico do país (tratamento e disposição de resíduos sólidos), entre outros fatores que mostram uma situação precária na gestão ambiental política e social no país.

Devido ao grande crescimento da população mundial, os setores industrial e agropecuário sofreram uma grande pressão fazendo com que os mesmos produzissem cada vez mais para atender à esta demanda, sem que houvesse, no entanto, muitos cuidados com o meio ambiente.

A suinocultura brasileira passou por diversas mudanças tecnológicas nas últimas décadas, visando o aumento de produtividade e redução dos custos de produção. A sua importância no contexto nacional reside não só no grande contingente de produtores envolvidos, como também no volume de empregos diretos e indiretos gerados. São 2,5 milhões somente na região Sul e nos estados de Minas Gerais e São Paulo. Além da capacidade de produzir grande quantidade de proteína de alta qualidade em reduzido espaço físico e curto espaço de tempo, quando comparada com outras espécies animais de médio e grande porte (OLIVEIRA, 1993).

Em razão de ser concentradora de dejetos em pequenas áreas, gera vultosos volumes de águas residuárias com grande potencial poluidor, já que se trata de efluente rico em sólidos em suspensão e dissolvidos, matéria orgânica, nutrientes (nitrogênio e fósforo, dentre outros), agentes patogênicos, metais pesados e sais diversos, o que tem gerado problemas de manejo, armazenamento,

distribuição, tratamento ou disposição no solo. Com isto, aumentando os custos operacionais da atividade (MAGALHÃES et al., 2006; CAMPOS et al., 2005; BRANDÃO et al., 2000).

O esgoto doméstico apresenta DBO em torno de 200 mg L^{-1}, já o dejeto suíno apresenta poder poluente consideravelmente maior. A DBO do dejeto suíno oscila entre 30000 a 52000 mg L^{-1}, ou seja, a DBO é aproximadamente 260 vezes superior à do esgoto doméstico (OLIVEIRA, 1993).

Oliveira et al. (2000) afirmam que, quando bem manejados, os dejetos de animais podem constituir-se em alternativa econômica para a propriedade rural, sem comprometer a qualidade ambiental.

Existem diversas formas de tratamento convencionais para os dejetos suínos, porém, o tempo de detenção hidráulica é bastante elevado. Para esterqueiras, por exemplo, existe um tempo recomendado (cerca de 120 dias) para uma certa estabilização da matéria orgânica e inativação de patógenos. O dejeto sofre degradação anaeróbica, podendo ocorrer liberação de gases responsáveis pela geração de odores.

Desta forma é de grande valia o estudo do tratamento em efluentes de suinocultura, sendo necessário recorrer a tecnologias avançadas de tratamento, bem como a combinação (processos híbridos) de dois ou mais processos (o físico, como a coagulação e precipitação, e o químico, como os processos avançados de oxidação - POAs).

Os processos avançados de oxidação têm sido extensivamente estudados, devido ao seu potencial oxidativo dos diversos mecanismos, como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$) gerados são altamente reativos e pouco seletivos, sendo mais efetivos no tratamento de compostos recalcitrantes.

O processo de ozonização catalítica é um dos processos oxidativos avançados (POAs) como O_3/UV, O_3/H_2O_2 O_3/TiO_2 e tem sido utilizado como alternativa para o tratamento de compostos orgânicos, mostrando-se bastante eficaz no processo de descontaminação ambiental (CHITOSE, 2003).

A principal vantagem dos POAs, quando comparados aos demais processos de tratamento, é que eles possuem o potencial de mineralizar ou biodegradabilizar os poluentes, enquanto os demais processos apenas transferem os poluentes de uma fase para outra, com a finalidade de reduzir os problemas ambientais (RAD et

al., 2015). Os POAs apresentam ótimos resultados no tratamento de compostos recalcitrantes, porque detoxificam, desinfetam, descolorem, desodorizam e aumentam a biodegradabilidade de tais efluentes (BACARIM, 2007).

Os radicais •OH (hidroxila) podem ser formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3, sendo que a eficiência dos processos onde intervêm pode ser aumentada pela combinação com catalisadores metálicos. Os radicais podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto dos dejetos da suinocultura.

Neste projeto, foram realizados experimentos utilizando a combinação de dois processos oxidativos avançados, especificamente o ozônio como reagente oxidante combinado com a cal hidratada, para um pré-tratamento e, posteriormente, o sobrenadante deste foi tratado utilizando a ozonização na presença do íon ferroso e peróxido de hidrogênio, como catalisadores, para obter-se um efluente tratado com máxima biodegradabilidade e maior eficiência do processo de degradação. Aliado ao princípio de sustentabilidade do processo, testes para o reuso dos sólidos gerados nos processos de ozonização com cal hidratada e ozonização catalítica com Fenton foram desenvolvidos fertilizantes e estes foram testados para o solo Argissolo com a espécie *Schinus molle*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Suinocultura no Brasil e no mundo

O consumo mundial de carne suína aumentou nas últimas décadas, podendo ser observado na Tabela 1 o consumo a cada 5 anos (a partir de 1995) em países com maior consumo. Grande parte desse crescimento se dá nos países em desenvolvimento, onde o consumo da carne suína cresceu mais de 80 % entre os anos de 1995 e 2015.

Em números absolutos, a China é o pais com o maior crescimento no consumo, 31721 mil t/c.w.e. (peso equivalente em carcaça, na sigla em inglês) em 1995 para quase metade da carne consumida em todo mundo em 2015 (55590 mil t/c.w.e.).

Tabela 1 - Consumo de carne suína por país (em 1000 t).

País	**1995**	**2000**	**2005**	**2010**	**2015**
Mundial	78135,62	89746,92	98479,36	109511,86	117567,87
Desenvolvidos	36002,81	36398,08	37905,43	39296,95	40441,84
Em desenvolvimento	42132,81	53348,83	60573,93	70214,91	77126,03
Argentina	227,1	2831	240,61	331,63	458,76
Brasil	1404,05	2419,5	2086	2707,92	2986,4
China	31721,45	40340,22	45083,66	51124,34	55690,64
Estados Unidos	8059,44	8456,33	8669,97	8656,82	9344,47
União Europeia	19678,89	20249,11	20745,19	20900,28	21370,58
Rússia	2377,73	1781,58	2381,96	3407,64	3363,5
Vietnã	1000,68	1334,82	2275,46	3043,69	3491,68
Outros países	13666,28	12334,36	16996,51	19339,54	20861,84

Fonte: Ministry of Agriculture, Livestock and Food Suply, 2015

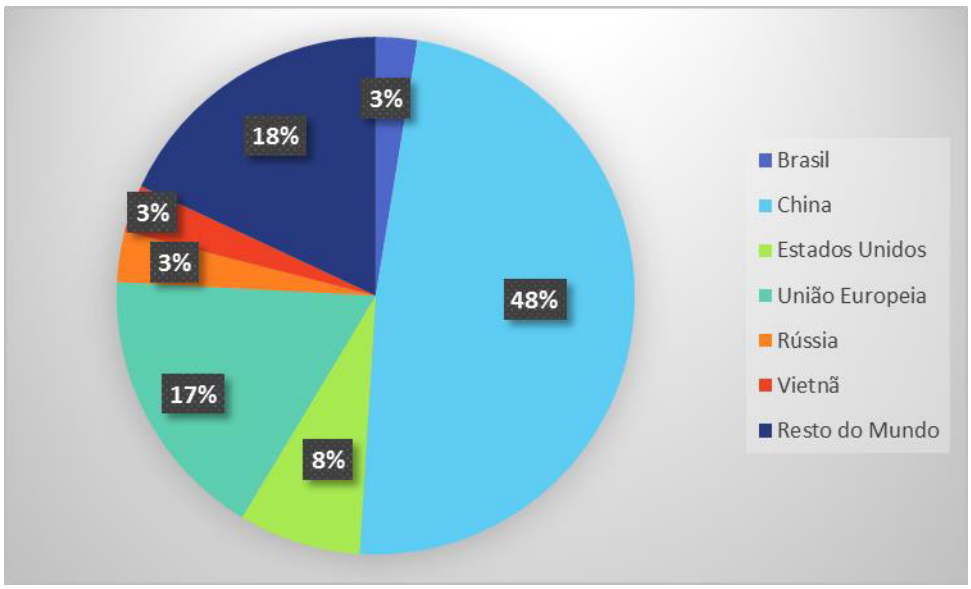
Os maiores consumos de carne suína em 2015 foram a China, União Europeia, Estados Unidos, Rússia, Vietnã e Brasil, mostrados na Figura 1. Juntos, esses consumidores representam 82 % do consumo global naquele ano.

A produção total de carne suína por país nas últimas duas décadas teve um aumento de 42 %, sendo que os maiores contribuintes foram os países em desenvolvimento, como Brasil e China, onde a produção aumentou 58 %, enquanto nos países em desenvolvimento o crescimento foi de 22 %.

A China é responsável por quase metade da produção global suína, acompanhada da União Europeia (Figura 2). Porém, o consumo da China foi maior

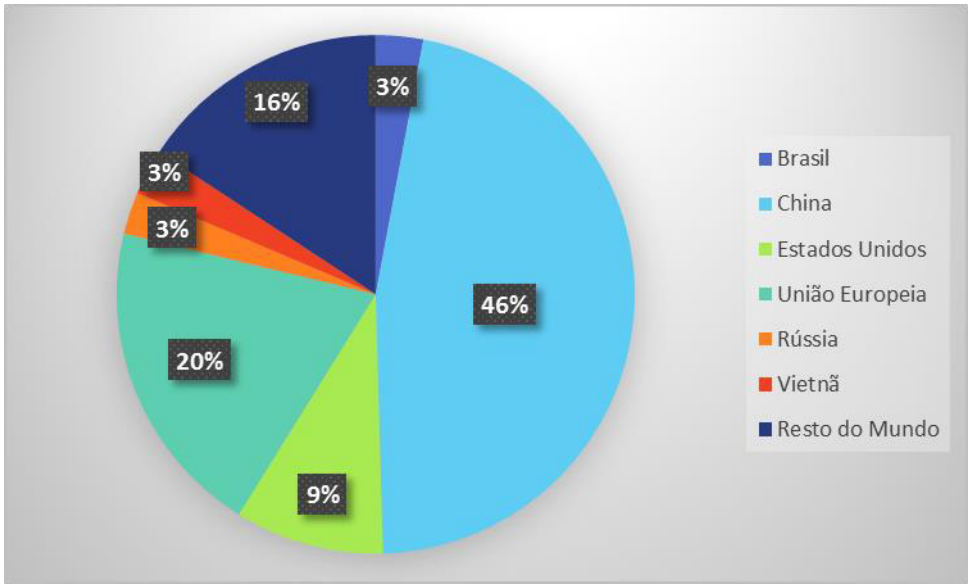
do que o que se foi produzido, enquanto a UE apresentou uma produção maior que seu consumo.

Figura 1 - Consumo de carne suína (em 1000 t).



Fonte: Ministry of Agriculture, Livestock and Food Suply, 2015.

Figura 2 - Produção de carne suína em 2015 (em 1000 t).

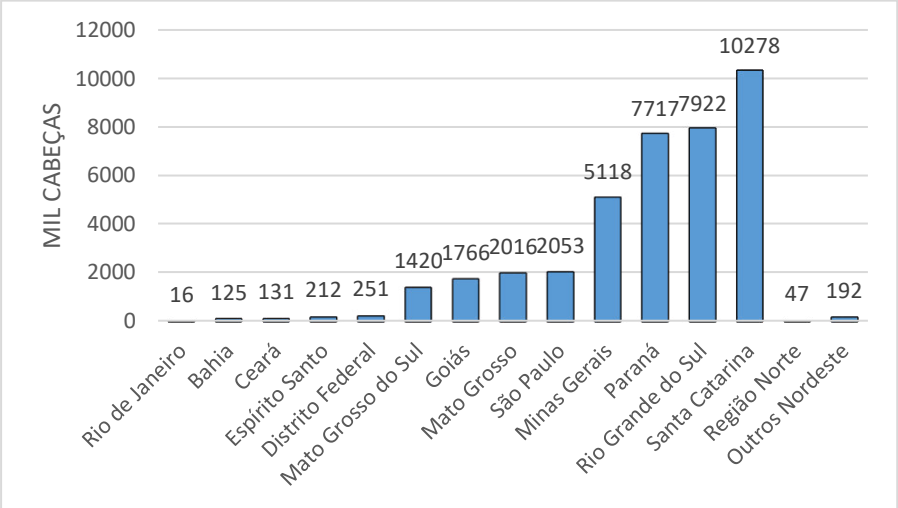


Fonte: OECD/FAO, 2016.

A suinocultura é uma atividade pecuária presente em todas as regiões do Brasil e vem crescendo fortemente nas últimas décadas, produto dos investimentos em ampliações e também de uma grande evolução na produtividade das granjas.

Segundo o mapeamento da suinocultura brasileira (2016), o plantel reprodutivo brasileiro é de 1 milhão e 720 mil matrizes, tendo produzido mais de 39 milhões de suínos para abate em 2015, sendo o Estado de Santa Catarina, líder com mais de 10 milhões de cabeças abatidas, equivalentes a aproximadamente 27 % do valor total. A Figura 3 mostra a distribuição desses abates por estados da Federação.

Figura 3 - Abate de suínos segregados entre os estados do Brasil - 2015.



Fonte: IBGE (2016).

Segundo dados do IBGE (2016), entre os anos 2000 e 2015 as regiões Centro-Oeste e Sudeste ganharam participação relativa no ranking de abates. Nesse período, a representatividade do Centro-Oeste passou de 6,5 % para 14,5 % do total de abates no país, enquanto no Sudeste o mesmo indicador saiu de 14 % em 2000 para 18 % em 2015. No entanto, a participação do Sul no número total de cabeças abatidas no Brasil caiu de 78 % para 67 % nesses 16 anos. Na Figura 4, pode-se observar a distribuição do rebanho suíno brasileiro por região.

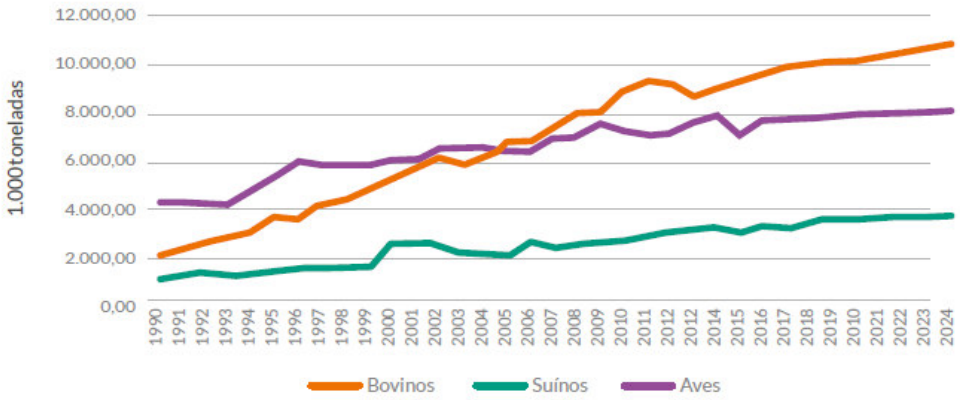
Figura 4 - Distribuição do rebanho suíno brasileiro por grande região (efetivo em cabeças) - 2015.

Fonte: IBGE (2016).

O consumo no Brasil tem apresentado crescimento, assim como a tendência mundial. Entre 1995 e 2015, o consumo anual subiu de 1040 mil t para 2986 mil t. A população brasileira teve um aumento expressivo de 27,7 %, de 162,76 milhões em 1995 para 207,85 milhões em 2015, sendo esse fator uma parte da explicação do aumento do consumo da carne suína.

O crescimento anual estimado para o consumo de carnes no Brasil, entre 2014 e 2024, é de 2,8 % para aves, 2,6 % para a carne suína e 1,5 % para a carne bovina.

Figura 5 - Consumo de carne no Brasil (em 1000 t).



Fonte: OECD/FAO (2016).

2.2 Dejetos suínos

No Brasil, a suinocultura está em crescimento, sendo a produção de carnes e derivados de suínos de considerável importância econômica e de largo alcance social. Desta maneira, é necessário manter esta atividade, porém adotar medidas adequadas de criação e, concomitantemente, proteger o meio ambiente dos riscos derivados do manejo inadequado neste setor.

Pelos órgãos de fiscalização e proteção ambiental, a suinocultura é apontada como uma atividade de grande potencial poluidor, devido ao elevado número de contaminantes presentes nos seus efluentes, cujos efeitos de produção combinada a demais métodos produtivos ou individuais correspondem a uma fonte potencial de contaminação e de degradação do ar, dos recursos hídricos e do solo (OLIVEIRA, 2003).

Devido à alta quantidade de granjas de suinocultura, os dejetos podem ultrapassar a capacidade de absorção dos ecossistemas locais. Se não forem tratados corretamente, esses dejetos tornam-se um poderoso poluidor ambiental, pois possuem altas concentrações de sólidos, matéria orgânica, nutrientes (nitrogênio e fósforo), patógenos, cor, odor e microrganismos gerados na atmosfera.

Segundo Diesel et al. (2002), atualmente tem-se demonstrado um elevado nível de contaminação dos rios e lençóis de água superficiais que abastecem o meio rural e urbano. Em termos comparativos, a capacidade poluente dos dejetos suínos é muito superior à de outras espécies. Em média, um suíno equivale a 3,5 pessoas, utilizando-se o conceito de equivalência populacional. Desta forma, utilizando este critério, uma granja de suínos com 60 animais tem o poder poluente equivalente a 210 pessoas.

Cada quilo de animal pode produzir 19 gramas de esterco em 24 horas, assim, um suíno com 118 kg pode produzir 2,25 kg dia^{-1} de resíduo (SGANZERLA, 1983). Segundo Oliveira (1994), a produção brasileira de suínos gera de 32 a 51 milhões de quilos de dejetos por ano. De acordo com Konzen (1983), nas fases de crescimento e terminação, os suínos produzem, em média, 7 litros de dejetos por dia.

A composição do dejeto de suíno está associada ao sistema de manejo adotado e possui grandes variações na concentração dos elementos

componentes, de acordo com a diluição à qual foi submetido e do sistema de armazenamento. A Tabela 2 apresenta a produção de dejetos por dia de um suíno.

Tabela 2 - Produção de dejetos por dia de um suíno.

Tipo de Criação	Geração de dejetos
Creche	1,7 L animal^{-1} dia^{-1}
Terminação	6,7 L animal^{-1} dia^{-1}
Unidades de produção de leitões	16 L matriz^{-1} dia^{-1} (21 dias) 27 L matriz^{-1} dia^{-1} (60 dias)
Ciclo completo	77 L matriz^{-1} dia^{-1}

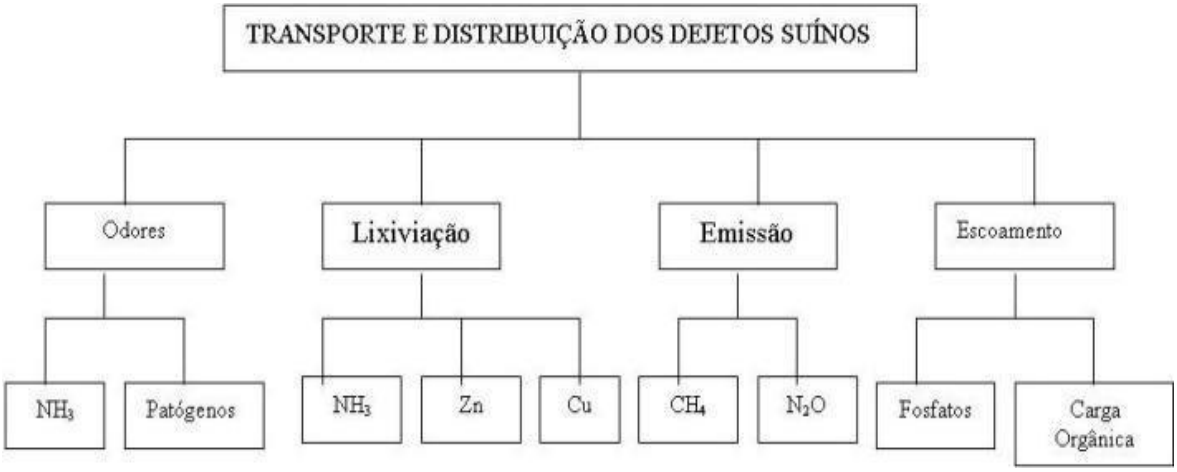
Fonte: FEPAM (2004)

Os dejetos suínos são compostos por fezes, água desaproveitada pelos bebedouros e de higienização, pelos, poeiras, resíduos de ração e outros materiais decorrentes do processo criatório (KONZEN, 1983). O esterco apresenta, normalmente, forma pastosa ou sólida. Os dejetos, dependendo do sistema de manejo adotado, podem apresentar grandes variações em seus componentes (PEREIRA, 2006).

Um dos principais problemas na criação de suínos está no vultoso volume de dejetos produzidos e na sustentabilidade da sua produção. O lançamento indiscriminado de dejetos não tratados em rios, lagos e no solo podem provocar doenças (verminoses, alergias, hepatite); trazer desconforto à população (proliferação de insetos e mau cheiro) e, ainda, provocar impactos no meio ambiente (morte de peixes e animais, toxicidade em plantas e eutrofização dos cursos d'água) (BLEY JUNIOR, 1997).

Esses dejetos são comumente utilizados como fertilizante agrícola, e, se não tratados, podem gerar um grande risco de poluição ambiental. As principais preocupações, em relação ao meio ambiente, devido ao manejo inadequado dos dejetos e seus principais contaminantes, estão representadas na Figura 6.

Figura 6 - Principais riscos ambientais devido ao manejo dos dejetos de suínos na forma líquida.



Fonte: Oliveira, 2003.

O esterco líquido dos suínos possui matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, sódio, magnésio, ferro, zinco, cobre e outros elementos provenientes das dietas dos animais e, se não tratados corretamente, podem prejudicar tanto o meio ambiente, quanto as plantas e o solo.

É de grande importância que o setor produtivo tome consciência da degradação ambiental causada pelo lançamento de águas residuárias da suinocultura nas coleções de água e que estes também busquem soluções específicas no sentido de tratar, dispor ou reutilizar os resíduos, diante da ação fiscalizadora de órgãos públicos responsáveis pela qualidade do ambiente (GOMES FILHO, 2000).

Segundo Higarashi, Kunz e Oliveira (2007), o tratamento de dejetos suínos ainda é uma prática pouco utilizada no Brasil, devido aos custos e complexidade dos processos necessários para a eficiente depuração desses efluentes, caracterizados pela alta carga poluente.

2.3 Caracterização das águas residuárias da suinocultura

Dependendo do tipo de exploração, da alimentação, do manejo e armazenamento, os dejetos suínos apresentam grandes variações nas composições mineral e orgânica (CHATEAUBRIAND, 1988). Na Tabela 3, segundo

Konzen (1983), encontra-se a composição completa dos resíduos de suínos na fase de crescimento e terminação, quando os animais pesam de 25 a 100 kg.

Tabela 3 - Algumas características dos dejetos de suínos em unidade de crescimento e terminação manejados em fossas de retenção.

Parâmetros	Média	Coeficiente de Variação
pH	6,94	2,45
Matéria Seca (%)	8,99	13,68
Sólidos Totais (%)	9,00	27,33
Sólidos Voláteis (%)	75,05	5,86
Nitrogênio Total (%)	0,60	8,33
Fósforo (%)	0,25	28,00
Potássio (%)	0,12	33,33
DBO_5 (g L^{-1})	52,27	22,71
DQO (g L^{-1})	98,65	17,32

Fonte: Konzen (1983).

De acordo com Cavalcanti (1984), os dejetos suínos possuem uma elevada concentração de DBO, sólidos em suspensão e nutrientes, como Nitrogênio e Fósforo. Isso caracteriza uma fonte de fertilizantes, porém, quando não-tratado ou manejado inadequadamente, pode representar uma fonte potencial de poluição.

O Decreto Nº 4.954, janeiro de 2004 define como nutriente, o elemento essencial ou benéfico para o crescimento e produção dos vegetais, divididos da seguinte forma:

a) macronutrientes primários: Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K), expressos nas formas de Nitrogênio (N), Pentóxido de Fósforo (P_2O_5) e Óxido de Potássio (K_2O);

b) macronutrientes secundários: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S), expressos nas formas de Cálcio (Ca) ou Óxido de Cálcio (CaO), Magnésio (Mg) ou Óxido de Magnésio (MgO) e Enxofre (S); e

c) micronutrientes: Boro (B), Cloro (Cl), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Zinco (Zn), Cobalto (Co), Silício (Si) e outros elementos que a pesquisa científica vier a definir, expressos nas suas formas elementares.

Os parâmetros para controle da carga orgânica são aplicados de forma muito diferente, entre alguns Estados. No Estado do Rio de Janeiro, a avaliação é feita utilizando-se os parâmetros DBO e DQO. Em relação à DBO, a eficiência está diretamente relacionada à carga orgânica em duas faixas: até 100 Kg DBO dia^{-1}

em 70 % e acima de 100 Kg DBO dia^{-1} em 90 %. No que se refere à DQO, o controle é realizado por concentração existindo uma tabela na qual a tipologia da indústria é o indicador. No Estado de São Paulo o controle é realizado utilizando-se somente a DBO como parâmetro. É exigida a redução de carga orgânica de 80 % ou que a DBO apresente concentração máxima de 60 mg O_2 L^{-1} (GIORDANO, 2011).

Tabela 4 - Composição média das águas residuárias da suinocultura.

Componentes	1	2	3	4	5	6	7
pH	6,50	7,60	8,40	-	7,80	-	-
C/N	8,35	-	-	-	-	10,10	-
C (g Kg^{-1})	365,6	-	-	-	-	213,1	-
N (g Kg^{-1})	43,8	44,5	282,2	118,4	71,5	21,0	88,0
P (g Kg^{-1})	14,1	30,8	25,0	24,5	26,5	21,1	23,0
K (g Kg^{-1})	41,0	17,3	133,39	77,6	12,9	4,8	41,0
Na (g Kg^{-1})	-	-	-	-	2,4	-	-
Ca (g Kg^{-1})	41,6	-	-	-	74,2	65,2	20,0
Mg (g Kg^{-1})	10,0	-	-	-	26,3	6,3	10,0
S (g Kg^{-1})	7,1	-	-	-	13,0	5,5	-
Fe (g Kg^{-1})	-	-	1,9	2,8	2,4	3,7	-
Mn (mg Kg^{-1})	-	-	-	-	1454,0	484,0	400,0
Cu (mg Kg^{-1})	-	-	167,0	735,0	1560,0	958,0	90,0
Zn (mg Kg^{-1})	-	-	-	-	1771,0	303,0	800,0
B (mg Kg^{-1})	-	-	-	-	1011,0	-	-

Fonte: (1) Chateaubriand (1998); (2) Claubey et al. (1994); (3) Edwards; Daniel (1993); (4) Edwards; Daniel (1994); (5) Konzen et al. (1995); (6) Matos; Sediyama; Vidigal (1998); (7) Warman (1986).

A Tabela 4 representa a composição média das águas residuárias da suinocultura que são apresentadas por alguns autores. A composição química dos dejetos de suínos é muito variada. Tratando-se de águas residuárias, essa variação é ainda maior, pois depende da forma que os dejetos são manejados e da quantidade de água incorporada a eles.

Nas águas residuárias de suinocultura, uma pequena parte do nitrogênio encontra-se na forma amoniacal e a maior parte está na forma orgânica. Para que seja disponibilizado para as plantas, é necessário que ocorra uma mineralização, processo de conversão da forma orgânica para a amoniacal (BRANDÃO, 1999). Porém, para que o nitrogênio seja melhor aproveitado, devem-se reduzir as perdas de $N\text{-}NH_3$, por volatização, e de $N\text{-}NO_3$, por lixiviação (SCHERER; BALDISSERA, 1994).

Tabela 5 - Resultado da análise química no sistema de produção.

Elementos (mg L^{-1})	Gestação baia	Gestação gaiola	Matern.	Creche	Cresc.	Term.	$L_{Limite*}$
Al	2,38	2,85	1,94	27,6	9,04	7,67	-
B	0,19	2,69	2,06	1,71	3,07	2,89	5,0
Ba	0,19	2,40	0,25	1,48	0,69	0,46	5,0
Ca	106	85,0	95	308	390	408	-
Cd	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	0,2
Co	0,020	0,015	0,025	0,134	0,063	0,100	-
Cr	0,026	0,030	<0,013	0,071	0,060	0,026	0,5
Cu	0,61	0,34	1,32	12,2	3,43	5,24	1,0
Fe	3,94	2,17	5,83	44,0	17,1	17,5	15,0
K	277	491	102	715	291	916	-
Mg	42,0	37,3	34,8	189,0	225	208	-
Mn	1,26	0,55	1,41	10,7	3,68	6,75	1,0
Mo	0,020	0,032	<0,013	0,084	0,044	0,051	-
Na	102	216	58	90	59	396	-
Ni	0,045	0,041	0,025	0,100	0,045	0,081	2,0
P	93,8	66,0	64,3	389	150	245	-
Pb	<0,05	<0,05	<0,05	0,10	<0,05	<0,05	0,5
Sr	0,89	0,636	0,802	5,28	2,22	3,19	-
Zn	2,41	1,168	3,84	209	41,0	10,6	5,0

$L_{Limite*}$ = Limite para o lançamento de efluentes em corpos receptores.
Fonte: Conama 357 (2005), Pereira (2006).

A Tabela 5 expressa os resultados da análise química no sistema de produção obtidos através de um estudo realizado por Pereira (2006), onde foram coletadas amostras de diversas fases de crescimento, como gestação, maternidade, creche, crescimento e terminação.

2.4 Legislação Ambiental

Com o crescimento da população mundial e o aumento das atividades industriais e rurais nas últimas décadas, associados à crescente escassez de recursos naturais, a consciência ambiental também tem crescido. Entretanto, mesmo existindo a preocupação em evitar episódios de contaminação, estes eventos prejudiciais continuam ocorrendo, principalmente devido à grande parte dos processos produtivos serem profundamente poluentes.

Segundo Dantas (2005) e Rosa (2004), uma parte dos problemas citados provém de processos industriais, nos quais existe uma elevada geração de efluentes líquidos e gasosos, somados a resíduos sólidos, gerando um grande impacto à natureza. Resíduos agrícolas, esgotos sanitários e resíduos domésticos

também possuem uma importante contribuição na poluição do meio ambiente. Diante disso, foram elaborados leis, decretos e normas que têm por objetivo normatizar o descarte de resíduos e regularizar a proteção de recursos naturais.

As criações de suínos, assim como qualquer outra atividade considerada como potencial poluidora, devem adotar medidas de segurança contra acidentes que venham a colocar em risco a saúde pública ou a natureza. Para ser exercida, a suinocultura necessita de licenciamento ambiental, que dever ser solicitada ao órgão responsável pelo setor de Meio Ambiente, dependendo do porte da atividade. Estas licenças estabelecem as condições de forma que a atividade cause o menor impacto possível à natureza e o suinocultor que não possuir tal licença estará sujeito às sanções previstas na lei (SCHULTZ, 2007).

A legislação referente à qualidade das águas descrita pelo CONAMA 430, publicada em 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. A legislação vigente para o estado de São Paulo sobre emissão de efluente é fiscalizada pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). Com relação ao estado do Rio de Janeiro, o órgão fiscalizador é o INEA (Instituto Estadual do Ambiente).

O estado de São Paulo estabelece, através do artigo 53 do Decreto 8468, de 8 de setembro de 1976, que os resíduos de qualquer natureza, portadores de patogênicos, ou de alta toxicidade, a critério da CETESB, deverão sofrer, antes de sua disposição final no solo, tratamento e/ou condicionamento adequados, fixados em projetos específicos, que atendam aos requisitos de proteção ao meio ambiente.

O não-cumprimento das legislações ambientais, pode acarretar um alto custo aos infratores. Associadamente, o consumidor está sendo conscientizado a adquirir produtos que sejam considerados “ambientalmente corretos”, isto é, produtos de boa qualidade e que possuam, também, uma linha de produção que não comprometa o meio ambiente (MACEDO, 2000).

Campanhas a favor do meio ambiente e dos animais também incentivam os consumidores a buscar empresas que, além de promoverem a redução dos impactos ambientais, não causem dor ou sofrimento aos animais, como criadouros, abatedouros e, até mesmo, cosméticos que não tenham seus produtos testados em animais. Esses aspectos vêm incentivando, a cada dia, a procura de sistemas

eficazes que promovam a redução desse tipo de impacto, com custo de mercado compatível.

2.5 Tratamento e disposição final de águas residuárias

Cientes da degradação ambiental causada pelo lançamento de águas residuárias da suinocultura nas coleções de água e frente à ação fiscalizadora dos órgãos públicos responsáveis pela qualidade do ambiente, os suinocultores procuram soluções para tratar, dispor ou reutilizar os resíduos (GOMES FILHO, 2000).

De acordo com Pereira (2006), para que se possa fazer uso de águas residuárias de suinocultura, é primordial que se conheça suas características físicas, químicas e microbiológicas, de modo que se possam estabelecer medidas adequadas de proteção ambiental e a escolha de tecnologias adequadas para a sua disposição no meio ambiente, visando a maior eficiência no aproveitamento do resíduo e a minimização dos impactos sobre o ambiente.

O tratamento possui o objetivo de reduzir o potencial poluente dos dejetos, sendo que o mesmo não pode ser lançado no meio ambiente sem tratamento prévio e, para fazê-lo, o efluente final tratado deve atender os padrões de emissão fixados pela legislação.

Para a utilização dos resíduos em pastagens e oleícolas, esses devem ser tratados para promover a redução de agentes patógenos, além da estabilização. Existe a necessidade de se fazer o cálculo das doses a serem aplicadas de esterco líquido e, também, para resíduos secos, com base nos teores de nutrientes presentes nos mesmos, considerando-se também a resistência a impactos ambientais do tipo de solo. Os resíduos também podem ser utilizados em piscicultura, desde que os suínos sejam sadios e estejam sob controle sanitário, devendo existir licenciamento ambiental para esta atividade (SCHULTZ, 2007).

A forma mais usual de manejo de dejetos no Brasil é o armazenamento em esterqueiras ou em lagoas e posterior aplicação no solo (KUNZ et al., 2004). Desde que corretamente dimensionadas e operadas, as esterqueiras e lagoas são uma alternativa de baixo custo para produtores que possuem áreas de cultivo satisfatório, de forma que esses resíduos possam ser utilizados como fertilizante orgânico. As orientações agronômicas para essa atividade devem ser respeitadas

levando em consideração o balanço de nutrientes, indispensável para conduzir a tomada de decisão e abrandar os impactos ambientais (SEGANFREDO, 1999).

O tempo de armazenamento aconselhado para uma estabilização adequada da matéria orgânica e inativação de patógenos, no caso das esterqueiras, gira em torno de 120 dias, porém as legislações estaduais apresentam variações com referência à exigência e ao período de retenção. Durante o armazenamento, o dejeto sofre certa degradação anaeróbia, por esse motivo as esterqueiras devem ter profundidade mínima de 2,5 m, podendo ocorrer liberação de gases responsáveis pela geração de odores, principalmente nos meses de verão, quando o aumento da temperatura ambiente favorece a atividade biológica e a volatilização de gases (KUNZ et al., 2005).

Uma alternativa tecnológica para o gerenciamento dos dejetos de suínos é o uso de biodigestores que possibilita a agregação de valor ao resíduo mediante a utilização do biogás produzido em sistemas de geração de energia e calor (PERDOMO; OLIVEIRA; KUNZ, 2003). A tecnologia de digestão anaeróbia por biodigestores para estabilização de dejetos de suínos há muito tempo é conhecida. O biofertilizante, ou efluente, gerado no biodigestor não pode ser descartado diretamente nos corpos d´água, pois ainda apresenta alto potencial poluidor. Seu uso agrícola deve seguir os mesmos preceitos de balanço de nutrientes para esterqueiras (KUNZ et al., 2005).

As lagoas de tratamento de dejetos de suínos são um sistema primário de separação da fase sólido-líquido, que é fundamental para diminuir o assoreamento do sistema e aumentar sua vida útil. A separação de fases é seguida por quatro lagoas em série: primeiro, duas anaeróbias, depois uma facultativa e, por último, uma lagoa de aguapés (PERDOMO; OLIVEIRA; KUNZ, 2003). Esse sistema pode ser interessante para produtores que possuam área para implementação do sistema, pois o mesmo apresenta altas taxas de remoção de matéria orgânica e nutrientes.

Outra alternativa tecnológica é a compostagem de dejetos líquidos, visando sua conversão numa matriz sólida para facilitar seu manejo e exportação de áreas com densidade de produção muito alta. Existem outras formas de tratamento que podem ser usadas para as águas residuárias da suinocultura, tais como lagoas anaeróbicas, lagoas facultativas, lagoas aeradas e lagoas com plantas enraizadas.

2.5.1 Reuso de efluentes

A prática do reuso em sistemas industriais proporciona benefícios ambientais significativos, pois permite que um volume maior de água permaneça disponível para outros usos. Em certas condições, pode reduzir a poluição hídrica por meio da minimização da descarga de efluentes. Existem também benefícios econômicos, uma vez que as empresas não acrescentam a seus produtos os custos relativos à cobrança pelo uso da água (FIESP/CIESP, 2004).

O reuso de efluentes pode trazer muitos benefícios à empresa que adere a este tipo de recurso. Segue alguns tipos de benefícios obtidos através do reuso (FIESP/CIESP, 2004):

- Benefícios Ambientais: redução do lançamento de efluentes industriais em cursos d´água, possibilitando a melhoraria da qualidade das águas interiores; disponibilidade de água para usos mais exigentes, como abastecimento público, hospitalar, etc.
- Benefícios Econômicos: redução dos custos de produção; aumento da competitividade do setor; habilitação para receber incentivos e coeficientes redutores dos fatores da cobrança pelo uso da água.
- Benefícios Sociais: ampliação da oportunidade de negócios para as empresas fornecedoras de serviços e equipamentos, e em toda a cadeia produtiva; melhoria da imagem do setor produtivo junto à sociedade.

As águas de reuso são separadas por classes de acordo com seu padrão de qualidade.

Água de Reuso Classe 1

Este tipo de água (Tabela 6) é indicado para lavagem de roupas e veículos, além de lavagem de pisos, fins ornamentais.

Tabela 6 - Parâmetros Básicos para Água de Reuso Classe 1

Parâmetros	Concentrações
E. Coli[1] / 100mL (NMP)[2]	Não detectáveis
pH	6,0 - 9,0
Cor (UH)	≤ 10 UH
Turbidez (NTU)	≤ 2 NTU
Odor e aparência	Não desagradáveis
Óleos e graxas (mg L^{-1})	≤ 1 mg L^{-1}
DBO[3] (mg L^{-1})	≤ 10 mg L^{-1}
Compostos orgânicos voláteis[4]	Ausentes
Nitrato (mg L^{-1})	< 10 mg L^{-1}
Nitrogênio amoniacal (mg L^{-1})	≤ 20 mg L^{-1}
Nitrito (mg L^{-1})	≤ 1 mg L^{-1}
Fósforo total[5] (mg L^{-1})	≤ 0,1 mg L^{-1}
Sólido suspenso total (SST) (mg L^{-1})	≤ 5 mg L^{-1}
Sólido dissolvido total[6] (SDT) (mg L^{-1})	≤ 500 mg L^{-1}

1. Esse parâmetro é prioritário para os usos considerados.
2. NMP - número mais provável.
3. O controle de carca orgânica biodegradável evita proliferação de microrganismos e cheiro desagradável, em função do processo de decomposição, que pode ocorrer em linhas e reservatórios de decomposição.
4. O controle desde composto visa evitar odores desagradáveis, principalmente em aplicações externas em dias quentes.
5. O controle de formas de nitrogênio e fosforo visa evitar a proliferação de algas e filmes biológico, que podem formar depósitos em tubulações, peças sanitárias, reservatórios, tanques, etc.
6. Valor recomendado para lavagem de veículos.

Fonte: SISTEMA OCEPAR, 2007.

Águas de Reuso Classe 2

Segundo o Sistema OCEPAR (2007), este tipo de água de reuso (Tabela 7) é indicado para lavagem de agregados, preparação de concreto, compactação do solo e controle de poeira.

Tabela 7 - Parâmetros Básicos para Água de Reuso Classe 2

Parâmetros	Concentrações
E. Coli / 100mL (NMP)[1]	≤ 1000 NMP
pH	6,0 - 9,0
Odor e aparência	Não desagradáveis
Óleos e graxas (mg L^{-1})	≤ 1 mg L^{-1}
DBO (mg L^{-1})	≤ 30 mg L^{-1}
Compostos orgânicos voláteis[3]	Ausentes
Sólido dissolvido total (SDT) (mg L^{-1})	30 mg L^{-1}

1. NMP - número mais provável.

Fonte: SISTEMA OCEPAR, 2007.

Águas de Reuso Classe 3

O principal uso das águas de classe 3 é na irrigação de áreas verdes e regas de jardins. Os parâmetros mais importantes que devem ser verificados para o uso de água para irrigação estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros Básicos para Água de Reuso Classe 3

Parâmetros			Concentrações
pH			6,0 - 9,0
Salinidade			0,7 < EC (dS/m) < 3,0
			450 < SDT (mg L^{-1}) < 1500
Toxicidade por íons específicos	Para irrigação superficial	Sólido (SAR)	Entre 3 e 9
		Cloretos (mg L^{-1})	< 350 mg L^{-1}
		Cloro residual	< 1 mg L^{-1}
	Para irrigação com aspersores	Sódio (SAR)	≥ 3,0
		Cloretos (mg L^{-1})	< 100 mg L^{-1}
		Cloro residual	< 1 mg L^{-1}
Boro (mg L^{-1})	Irrigação de culturas alimentícias		< 0,7 mg L^{-1}
	Regas de Jardim e similares		< 3,0 mg L^{-1}
Nitrogênio total (mg L^{-1})			5 - 30 mg L^{-1}
DBO (mg L^{-1})			< 20 mg L^{-1}
Sólido suspenso total (SST) (mg L^{-1})			< 20 mg L^{-1}
Cor aparente (UH)			< 30 UH
Turbidez (NTU)			< 5 NTU
E. Coli / 100mL (NMP)[1]			200 NMP

1. NMP - número mais provável.

Fonte: SISTEMA OCEPAR, 2007.

A maior preocupação deste tipo de reuso fica condicionada às concentrações de contaminantes biológicos e químicos, incidindo sobre o meio ambiente e o homem. Os aspectos condicionantes para a aplicação apresentada incidem, principalmente, sobre a saúde pública, a vegetação e o lado estético (TAVARES; CHRISTMANN, 2013).

2.6 Tratamento de efluentes líquidos

Atualmente, desenvolvem-se em diversos países tratamentos e prevenções de liberação de poluentes no ambiente aquático, na atmosfera e no solo. Ao desenvolver-se tecnologias para minimizar a quantidade e a toxicidade dos efluentes industriais, realizam-se vários estudos que viabilizem, não apenas a

eliminação de substâncias contaminantes, mas também a sua mineralização (SHELDON, 2007).

De acordo com Rohloff (2011), a remoção de agentes poluidores para adequar o lançamento destes ao padrão de qualidade vigente está relacionada aos conceitos de eficiência e níveis de tratamentos, que podem ser classificados como:

a) Tratamento preliminar: é caracterizado pela remoção de sólidos grosseiros em suspensão através de mecanismos físicos.
b) Tratamento primário: representado pela remoção de sólidos sedimentáveis em suspensão e parte da matéria orgânica, predominando mecanismos físicos.
c) Tratamento secundário: caracteriza-se pela remoção da matéria orgânica em suspensão fina que não foi removida no tratamento primário, além de nutrientes como nitrogênio e fósforo. A remoção dos poluentes é baseada em mecanismos biológicos.
d) Tratamento terciário: consiste na remoção de poluentes específicos, ou seja, compostos tóxicos e não biodegradáveis, além de poluentes não removidos no tratamento secundário.

Os processos biológicos utilizados nos tratamentos de efluentes tendem a reproduzir, em escala de tempo e área, os fenômenos de autodepuração que ocorrem na natureza (VON SPERLING, 2005).

O mesmo autor reitera que a autodepuração da água consiste no processo em que ocorre o restabelecimento do equilíbrio no meio aquático, por métodos essencialmente naturais, após as alterações induzidas pelos despejos de resíduos.

Os processos de tratamento de efluentes comumente utilizados apresentam uma grande eficiência na remoção de sólidos em suspensão e de matéria orgânica. Todavia, esses processos são ineficientes para a remoção de micro-organismos patogênicos (ROHLOFF, 2011). Em vista disso, se faz necessário o tratamento terciário para efluente de suinocultura, pois este possui carga microbiana alta e este tipo de tratamento é responsável pelo controle da contaminação por patogênicos.

2.6.1 Tratamentos de efluentes de suinocultura

A utilização de águas residuárias de suinocultura tem sido praticada, há muito tempo, em todo o mundo e vem adquirindo importância pela redução da disponibilidade de recursos hídricos e por apresentar boa qualidade como fertilizante (CAOVILLA et al., 2010).

No Brasil, o manejo mais comum de dejetos provenientes da suinocultura é através do armazenamento em esterqueiras ou em lagoas e posterior aplicação no solo (KUNZ et al. 2004). Desde que corretamente dimensionadas e operadas, essas são opções de baixo custo para produtores que possuem áreas de cultivo suficientes, para que esses resíduos sejam utilizados como fertilizante orgânico (SEGANFREDO, 1999).

Para esterqueiras, existe um tempo recomendado (cerca de 120 dias) para uma certa estabilização da matéria orgânica e inativação de patógenos. O dejeto sofre degradação anaeróbica, podendo ocorrer liberação de gases responsáveis pela geração de odores.

As lagoas de tratamento de dejetos de suínos são usadas para a separação da fase sólido-líquido. A separação de fases é seguida por quatro lagoas em série: duas anaeróbicas, uma facultativa e uma lagoa de aguapés (PERDOMO; OLIVEIRA; KUNZ, 2003). Para produtores que possuem área suficiente para a implementação do sistema, este se mostra muito relevante, uma vez que apresenta altas taxas de remoção da matéria orgânica e nutrientes. Suas desvantagens são: o alto tempo de detenção hidráulico (mais de 100 dias) e a baixa controlabilidade do processo.

Uma alternativa tecnológica é o uso de biodigestores, que permite a agregação de valor ao resíduo por meio da utilização do biogás produzidos em sistemas de geração de energia e calor (PERDOMO; OLIVEIRA; KUNZ, 2003). Há muito tempo a tecnologia de digestão anaeróbica por biodigestores para estabilização de dejetos suínos é conhecida. Porém, este sistema ainda possui algumas limitações: o conhecimento de alguns aspectos básicos de microbiologia, que nem sempre são seguidos e afetam a eficiência do biodigestor (KUNZ et al., 2005).

A compostagem de dejetos líquidos visa sua conversão numa matriz sólida facilitando seu manejo e exportação em áreas de alta produção. A primeira

dificuldade para esse tipo de tecnologia diz respeito à necessidade de remoção da umidade do dejeto, normalmente maior que 95 %. Nesse caso, o processo distingue da compostagem convencional, sendo que o processo de evaporação deve ser beneficiado de modo que se consiga incorporar uma grande quantidade de dejetos ao substrato (NUNES, 2003). Devido a seu valor agronômico, após a incorporação e compostagem, o produto final, proveniente do dejeto suíno, pode ser aplicado no solo ou exportado para outras regiões (GOLUEKE, 1991).

O sistema de criação de suínos em cama sobreposta é realizado em fase sólida, onde a cama pode ser constituída de maravalha (resíduo de beneficiamento de qualquer tipo de madeira), serragem ou outros substratos, substituindo o piso convencional para a alocação dos animais (OLIVEIRA; NUNES, 2002). As fezes e urina do animal são incorporadas na cama, eliminando o dejeto líquido e diminuindo a geração de odores e a proliferação de moscas. Além disso, a cama apresenta baixo custo de implementação e operacionalização, levando em conta que a estabilização do dejeto já se inicia na própria cama e é acelerada pelo revolvimento dela pelos animais. Esta tecnologia apresenta uma desvantagem que diz respeito a sanidade animal, principalmente relacionados ao aparecimento de linfadenite. Para que isso seja suprimido ou minimizado, sugere-se cuidados maiores com os fatores de risco presentes nas granjas (OLIVEIRA et al., 2002; AMARAL et al. 2002).

Segundo Oliveira (1993), grande parte dos agentes patogênicos estão altamente adaptados a hospedeiros vertebrados superiores com temperatura corporal média de 36 °C. Desta forma, não resistem a temperaturas mais elevadas como as que ocorrem na compostação sólida, aeróbia, de dejetos que podem chegar de 70 a 80 °C, dependendo do manejo e da capacidade de retenção calórica liberada pelo sistema. Também não resistem à alteração do pH, que poderá chegar a 11 ou 12 dependendo do manejo.

Na presença do oxigênio, ocorrem intensos processos de destruição de microrganismos (antibiose ou antagonismo microbiano) produzidos pelo desenvolvimento de fungos e de bactérias esporuladas aeróbicas. Ocorre a destruição dos microrganismos pelo tempo de exposição, associados ao calor, produzido pelas fermentações, e alteração do pH, devido a alcalinidade produzida pelas putrefações (OLIVEIRA, 1993). Porém, para a inativação dos agentes

patogênicos, é preciso manter condições de temperatura e pH elevados por diversos dias, para que se possa utilizar o dejeto suíno.

Viancelli et al. (2015) evidenciam a eficiência da cal hidratada na inativação de patógenos como *Escherichia coli*, *Salmonella entérica*, *Serovar typhimurium* e *Porcine circovírus* tipo 2 em efluente de suinocultura através da adição de $Ca(OH)_2$. Os resultados mostraram a total inativação de *E. coli, Salmonella* e PCV2 em pH 10,0 e após 24 horas de exposição.

2.6.2 Tratamento Físico-Químico

Usualmente, os processos físico-químicos são utilizados como técnicas suplementares a um tratamento, podendo servir como um pré-tratamento, como purificação final ou para tratar um poluente específico. Este tratamento é baseado no princípio de neutralização da carga dos sólidos em suspensão, pois estas partículas apresentam cargas elétricas estáveis na superfície coloidal, que normalmente é negativa, antes da adição de agentes coagulantes, também chamados de eletrólitos. Através de mecanismos de ligação e adsorção na superfície coloidal, estes agentes são capazes de provocar a desestabilização ao neutralizar as forças elétricas e anular as forças repulsivas (DEZOTTI, 2008).

As partículas induzidas agrupam-se em torno de um núcleo de aglutinação e, então, formam-se os flocos de impurezas, que podem ser facilmente separados do efluente, através de sedimentação, filtração ou flotação. Este processo, diferente dos outros meios de separação, consiste em um uso menor de coagulante, para que os aglomerados não sejam muito densos e com a introdução de ar no efluente, as partículas sólidas são arrastadas para a superfície líquida e facilmente removidas (BIDONE, 2007).

Sozinhos, processos físico-químicos não podem alcançar resultados satisfatórios, mesmo com adição de coagulantes que podem aumentar consideravelmente a remoção da cor e dos sólidos em efluentes de suinocultura. A remoção da DQO é moderadamente eficiente, aproximadamente 30-50 %. Um processo de tratamento complementar é necessário para remover a cor e, se possível a DQO residual.

2.6.3 Coagulação e floculação

Segundo Sobrinho et al. (1996), a coagulação e a floculação são processos físico-químicos unitários usados para agrupar pequenos coloides e partículas dissolvidas em flocos maiores que podem ser facilmente sedimentados por gravidade e, em seguida, removidos.

No tratamento de efluentes, a coagulação e a floculação são técnicas amplamente utilizadas como purificação final na remoção de compostos orgânicos não-biodegradáveis. Sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cloreto férrico e cloro sulfato férrico são frequentemente usados como coagulantes (ZOUBOULIS; CHAI; KATSOYIANNIS, 2004).

Kawamura (1996) define a coagulação como o processo de desestabilização da carga elétrica das partículas em suspensão e coloides, que provocam a cor e turbidez no meio líquido.

A floculação, por sua vez, consiste na agregação das partículas já estabilizadas, resultante do choque entre as mesmas, formando partículas maiores e mais densas, passíveis de sedimentação e ocorre perante condições de agitação lenta (HASSEMER, 2000).

Para a ocorrência dos choques entre as partículas, é necessário que haja agitação no meio, possibilitando os específicos gradientes de floculação. Esses gradientes devem ser limitados para que não ultrapassem a capacidade de resistência ao cisalhamento das partículas e não destruam os flocos formados anteriormente (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Conforme os referidos autores, é necessário a remoção dos flocos do meio líquido assim que os mesmos são formados. Isso pode ser realizado por meio da sedimentação, podendo ser definida como o processo seguinte à floculação e, também, ser considerada como um fenômeno físico de separação de fases (sólido-líquido), onde as partículas apresentam movimento descendente devido à ação da força da gravidade, propiciando a clarificação do meio líquido.

Os coagulantes mais utilizados são: sulfato de alumínio, cloreto ferroso, cloreto férrico, policloreto de alumínio (PAC), entre outros, devido à grande eletropositividade dos elementos químicos que os compõem. Quando são dissolvidos em água, normalmente formam compostos gelatinosos dotados de cargas positivas ou coagulantes catiônicos (BORBA, 2001).

Porém, apesar de sua eficiência, a presença de metais, como, por exemplo, o alumínio, pode ser um contaminante dependendo de como pode ser empregado o resíduo do tratamento de floculação e precipitação. Desta forma, compostos à base de cálcio e magnésio têm sido muito utilizados, principalmente quando o resíduo é destinado à produção/transformação de fertilizantes.

A calagem é uma prática agrícola bastante difundida nas regiões onde a agricultura encontra-se com um grau de racionalização adequado. Ela visa neutralizar a acidez do solo, diminuindo os conteúdos de hidrogênio (H^+) e Alumínio (Al^{3+}) e aumentar as concentrações de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}). Com isso, ocorrerão melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, aumentando a produção e a produtividade agrícola.

Diversos autores (THORNTON; BLANC, 1973; HO; BOYLE; HAM, 1974; KEENAN; STEINER; FUNGAROLI, 1983; SLATER; AHLERT; UCHRIN, 1983; MILLOT, 1986) afirmam que a cal é o reagente mais utilizado na precipitação química, necessitando, normalmente, entre 1 a 15 g de cal por litro de lixiviado no tratamento de aterros. As principais vantagens da aplicação de hidróxido de cálcio, ou cal hidratada, na precipitação química incluem: disponibilidade do reagente em muitos países; não contribui para o aumento da salinidade, como é o caso quando se emprega sais de alumínio ou ferro; baixo custo e simplicidade do método.

Segundo Renou et al. (2008), o tratamento com cal age preferencialmente em compostos orgânicos de alto peso molecular, essencialmente ácido-húmicos contidos nos lixiviados estabilizados. Renou et al. (2009) afirmam que o tratamento de lixiviado por precipitação química com cal elimina a maioria das macromoléculas orgânicas nos primeiros momentos da reação. Eles citam que quase 91 % da remoção total da matéria orgânica ocorre durante os primeiros 30 segundos e mais de 99 % foram eliminados no final da mistura rápida, aproximadamente 5 min.

Também, utilizados como auxiliares na floculação e precipitação, os polieletrólitos, substâncias orgânicas de longa cadeia molecular e que apresentam cargas iônicas em sua estrutura, podem ser usados com essa finalidade. Podem possuir cargas catiônicas, aniônicas ou não-iônicos. São comumente utilizadas para a otimização do processo coagulativo (MORAIS, 2005).

Existem relações complexas entre os numerosos fatores que influenciam no fenômeno da floculação. Estes fatores podem ser: o sistema químico, incluindo o tipo de concentração do coagulante, pH, alcalinidade, tipo e concentração de íons

no meio líquido; heterogeneidade de uma suspensão em relação ao tipo, tamanho e fração de volume das partículas; e o tipo de reator, incluindo o grau de mistura e variação na escala e intensidade de turbulência (AYOUB, 1996).

Souto (2009) afirma que os principais fatores que influenciam o processo são o pH, a natureza química do efluente, a natureza química do floculante e agitação (tempo e velocidade). Para aumentar a eficiência, pode-se utilizar agentes floculantes combinados, pois os polieletrólitos com baixas concentrações são capazes de produzirem bons resultados.

2.6.4 Tratamentos Convencionais

2.6.4.1 Tratamentos Biológicos

Nos tratamentos biológicos, a decomposição da matéria orgânica pode ser realizada em processos anaeróbicos ou processos aeróbicos, de acordo com a disponibilidade de oxigênio dissolvido para a oxidação dos compostos orgânicos (PARDI et al.,2006).

Nos corpos d'água, a matéria orgânica é convertida em produtos mineralizados inertes por mecanismos puramente naturais, caracterizando o assim chamado fenômeno da autodepuração. Em estações de tratamento de águas residuárias, ocorrem os mesmos fenômenos, porém com a introdução de tecnologias. Essas tecnologias fazem com que o processo de depuração se desenvolva em condições controladas, com maior eficiência e em taxas mais elevadas, com a solução mais compacta (MESSIAS, 2015).

Tratamentos baseados em processos biológicos são comumente utilizados, pois permitem a transformação de compostos orgânicos tóxicos em CO_2 e H_2O, nos processos aeróbios, ou CH_4 e CO_2, nos anaeróbios; com custos relativamente baixos. Entretanto, tratam-se de procedimentos que exigem um longo tempo de operação para que o efluente atinja os padrões exigidos (FERRER; ESPOSITO; DURÁN, 1992; DAVIS; BURNS, 1994; SIDDIQUE et al., 1993).

2.6.4.2 Lagoas de Estabilização

Consideradas o método mais simples de tratamento biológico, as lagoas de estabilização apresentam necessidades mínimas de manutenção e operação e um

bom resultado na remoção de matéria orgânica. O tratamento por lagoas de estabilização tem como objetivo a remoção da matéria orgânica das águas residuárias, eliminação de microrganismos patogênicos que apresentam risco à saúde e a utilização do efluente para reuso para outras finalidades, como exemplo na agricultura (PEIXOTO, 2016).

As lagoas de estabilização podem ser classificadas de acordo com a atividade metabólica de degradação predominante no processo, tais como anaeróbicas, facultativas, de maturação ou aeróbicas. A profundidade determina a fração da massa líquida com maior penetração de luz, logo, maior taxa fotossintética. O sistema de lagoas pode ser distribuído em diversas combinações, para maximizar a qualidade padrão de efluente final, ademais, o uso de lagoas com profundidades menores e conformadas em chicanas apresenta maior eficiência (CAVALCANTI et al., 2001; TAKEUTI, 2003).

As lagoas de estabilização apresentam a desvantagem de necessitarem uma área física muito maior que qualquer outro tipo de tratamento para águas residuárias.

2.6.4.3 Tratamento de efluentes por Lodos Ativados

O tratamento de efluentes por Lodos Ativados é baseado no crescimento de microrganismos aeróbicos que removem (degradam) a matéria orgânica solúvel. Neste tratamento, a matéria orgânica biodegradável do efluente é removida pelo processo de lodo ativado, via metabolismo microbiológico em presença de oxigênio no tanque de aeração, seguida de uma fase de separação de microrganismos no decantador.

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

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

A biomassa é sedimentada em virtude da característica dos microrganismos presentes no lodo ativado de se agruparem em flocos, a partir de uma matriz gelatinosa, facilitando a decantação. Os flocos do lodo ativados são formados por dois níveis de estruturas: micro e a macroestrutura. A microestrutura é formada pelos processos de adesão microbiana e biofloculação. A macroestrutura é formada pelos organismos filamentosos, os quais formam uma espécie de rede dentro dos flocos sobre a qual as bactérias aderem.

A detenção hidráulica é determinada como o tempo médio de permanência de um líquido no tanque de aeração. Em um sistema contínuo, o chamado TDH (tempo de detenção hidráulico) é estabelecido quando se divide o volume do reator pela vazão do efluente.

2.7 Processo Oxidativo Avançado (POA)

Dentre os novos métodos desenvolvidos, destacam-se os processos oxidativos avançados com o objetivo de tratar efluentes industriais (LEGRINI et al., 1993). Estes métodos se fundamentam na geração do radical hidroxila (•OH), que possui características fortemente oxidantes.

Segundo Polezi (2003), esses radicais possuem propriedades adequadas para degradar todos os compostos orgânicos e reagir de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes alternativos como o O_3. A Tabela 9 apresenta o potencial de oxidação de alguns oxidantes em água.

Tabela 9 - Potencial de oxidação de alguns oxidantes.

Oxidante	Potencial de Oxidação
Radical Hidroxila (•OH)	2,73 V
Ozônio (O_3)	2,08 V
Peróxido (H_2O_2)	1,78 V
Oxigênio (O_2)	1,23 V

Fonte: Adaptado de Dias (2011).

Os POAs constituem-se na geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, com destaque para a radical hidroxila (•OH), que possui energia suficiente para oxidar a matéria orgânica a total mineralização em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (MALATO et al., 2002; POLEZI, 2003).

Para o tratamento de efluentes com características tóxicas e recalcitrantes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma nova alternativa e tem sido muito empregado tanto pela comunidade industrial quanto científica (MALATO et al., 2002). Uma das vantagens mais importantes deste tipo de procedimento está evidenciada pela grande eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, como compostos organoclorados, sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos mais agressivos e mais poluentes.

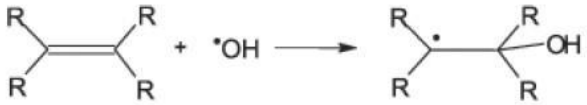
A estrutura do contaminante orgânico influencia nos diversos mecanismos reacionais do radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica para substâncias com insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações de radical-radical (FERREIRA, 2015).

A oxidação realizada em compostos orgânicos por radicais hidroxila promove a abstração de hidrogênio e gera radicais orgânicos, como mostrado na Equação 1. Estes radicais orgânicos reagem com o oxigênio molecular para formar radicais peróxido, conforme Equação 2, intermediários que provocam reações térmicas em cadeia para a completa mineralização da carga orgânica presente. Esta via reacional ocorre com hidrocarbonetos alifáticos (NOGUEIRA et al., 2007).

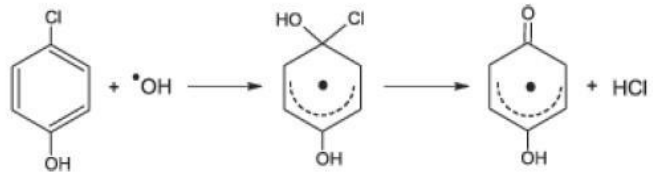
$$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (1)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2 \quad (2)$$

Segundo Nogueira et al. (2007), a adição eletrolítica de radical hidroxila a compostos orgânicos, geralmente hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, que contêm ligações π, resulta na formação de radicais orgânicos, conforme Equação 3. A rápida descloração de clorofenóis também corresponde à adição eletrolítica pela geração de íons cloreto, conforme Equação 4.



(3)



(4)

Os mesmos autores afirmam que, quando há predominância de compostos orgânicos clorados, ocorrem reações de transferência eletrônica; dessa forma, a ocorrência de adição eletrofílica ou abstração de hidrogênio é desfavorecida, conforme Equação 5.

$$RX + {}^{\bullet}OH \rightarrow RX^{\bullet} + (HO)^{-} \qquad (5)$$

É possível que as reações entre radicais podem ocorrer conforme a Equação 6, todavia, não são favoráveis para o sistema reacional, prejudicando na eficiência da oxidação dos compostos orgânicos, ou até mesmo o seu no consumo formando outro com menor potencial de redução (Equação 7).

$$2\ {}^{\bullet}OH \rightarrow 2\ H_2O_2 \quad k = 5{,}3 \times 10^{9}\ mol\ L^{-1} \qquad (6)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + 2\ H_2O \qquad (7)$$

Segundo Peixoto (2016), a predominância ou não de uma reação irá depender de diversos fatores, como a presença e concentração de compostos orgânicos, bem como sua recalcitrância e as condições do meio reacional.

O radical hidroxila reage rápida e indiscriminadamente com diversos compostos orgânicos de diferentes maneiras: por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010). A formação de radicais orgânicos é resultado dessas reações, que reagem com oxigênio, em meio aquoso e aerado, dando início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies, como CO_2 (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997).

Os POAs podem se dividir em sistemas homogêneos e heterogêneos, apresentados na Tabela 10, com a formação de radicais hidroxila com ou sem a presença da radiação ultravioleta (SOUZA, 2010).

Tabela 10 - Sistemas oxidativos avançados.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	**Sem irradiação**	**Com irradiação**	**Sem irradiação**
O_3/UV	O_3/H_2O_2	TiO_2/O_3/UV	Eletro-Fenton
UV	O_3/ HO^-	TiO_2/H_2O_2/UV	
Irradiação com feixe de elétrons	H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)		
Ultrassom (US)			
H_2O_2/US			
UV/US			

Fonte: Adaptado de HUANG; DONG; TANG,2006

2.7.1 Processos de Oxidação com H_2O_2/UV

De acordo com seu potencial de oxidação (Eº = +1,77 V), o peróxido de hidrogênio pode se decompor em espécies radicalares. Também é capaz de reagir diretamente com as substâncias presentes nos efluentes, oxidando-as. Entretanto, o seu poder de oxidação pode ser otimizado por seu acoplamento com a radiação UV, levando à formação de radicais (DEZOTTI, 2008). Segundo Huang et al. (1993), o mecanismo onde o peróxido de hidrogênio sofre a quebra da molécula por meio da fotólise forma radicais hidroxila com rendimento de dois •OH para cada molécula de peróxido, mostrado na Equação 8.

$$H_2O_2 + h\nu\ (254\ \text{nm}) \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH \qquad (8)$$

No processo H_2O_2/UV, a radiação UV potencializa a oxidação do peróxido em compostos orgânicos, formando radicais hidroxila. Primeiramente, muitos contaminantes que absorvem a luz UV têm suas estruturas moleculares transformadas, tornando-se mais reativas com os oxidantes. Em seguida, a radiação UV catalisa a decomposição de H_2O_2 em duas moléculas do radical •OH. Os radicais são formados devido à divisão de ligações O=O do composto H_2O_2, que ocorre por meio da luz UV (KURNIAWAN; HUNG-LO; CHAN, 2006), como é observado nas reações 8 a 10.

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH \quad (8)$$

$$H_2O_2 \rightleftharpoons 2\ HO^- + H^+ \quad (9)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH + H_2O \quad (10)$$

As elevadas concentrações de radicais hidroxila aumentam a possibilidade de reação reversível, conforme Equação 9, ou consumir, de forma indesejada, os radicais e prejudicar o processo de oxidação, conforme descrito na Equação 10.

É possível determinar a quantidade de peróxido necessária através da concentração de carbono orgânico presente no efluente. Para que a cinética seja favorável, a concentração de peróxido deve ser equivalente à proporção estequiométrica, de acordo com a degradação de carbono presente no efluente (PRADO, 2017). Para determinar a quantidade estequiométrica de peróxido necessária, utiliza-se a concentração de carbono orgânico total (COT), conforme mostram as equações 11 a 13.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (11)$$

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2 \quad (12)$$

$$C + 2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + CO_2 \quad (13)$$

Para obter o número médio de oxidação do carbono (Mean Oxidation Number of Carbon – MOC), Vogel et al. (2000) realizaram um estudo em que desenvolveram uma relação entre COT e DQO do efluente, conforme Equação 14, que varia numa faixa de -4 (equivalente ao CH_4) a +4 (equivalente ao CO_2). Através do MOC foi possível determinar o número de oxidação médio do carbono e, dessa maneira, pode-se determinar a concentração de peróxido de hidrogênio para o efluente.

$$\mathrm{MOC} = 4 - 1{,}5\left(\frac{\mathrm{DQO}}{\mathrm{COT}}\right) \quad (14)$$

As fontes disponíveis utilizadas para a geração de luz, no comprimento de onda na região UV, para formação do radical hidroxila, pela fotólise de peróxido de

hidrogênio são: as lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio (SUBTIL et al., 2009).

2.7.2 Processo Fenton

Como o próprio nome indica, o reagente de Fenton, foi descoberto por H. J. H. Fenton, em 1894, durante o estudo da oxidação do ácido málico, no qual concluiu que o peróxido de hidrogênio, na presença de íons ferrosos (Fe^{2+}), provoca a sua oxidação (HUANG et al., 1993). A reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio resulta na geração da radical hidroxila ($^{\bullet}OH$), conforme Equação 15 (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH \qquad k = 53 - 76\ mol^{-1}\ L\ s^{-1} \qquad (15)$$

Segundo Neyens e Baeyens (2003), a formação desses radicais envolve uma sequência de reações complexas em solução aquosa; os íons ferrosos (Fe^{2+}) iniciam e catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando na geração dos radicais hidroxila, iniciada pela Equação 15 e terminada pela Equação 16.

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + (HO)^{-} \qquad k = 2{,}6 - 5 \times 10^{8}\ mol^{-1}\ L\ s^{-1} \qquad (16)$$

Interferências providas da alta concentração do H_2O_2 podem atuar como sequestradoras de radical hidroxila e formar o radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$), o qual apresenta um menor potencial de redução e, assim, pode prejudicar o processo oxidativo. O peróxido apresenta-se, geralmente, em excesso, fazendo com que a concentração de Fe^{2+} no meio reacional, durante o processo de oxidação, seja baixa em relação ao Fe^{3+}, ocasionando numa velocidade e eficiência cinética menos eficiente, pois a reação do peróxido com o íon férrico é muito mais lenta do que com o ferroso (Equações 17, 18 e 19). Isso enfatiza que, apesar do ferro atuar como catalisador, em solução, irá predominar o íon Fe^{3+}, por apresentar redução oxidativa muito menor que o Fe^{2+} (CARDEÑA, 2009).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow [FeOOH]^{2+} + H^+ \qquad k = 0{,}001 - 0{,}01\ mol^{-1}\ L\ s^{-1} \qquad (17)$$

$$Fe^{2+} + HO_2 \rightarrow Fe^{3+} + (HO_2)^- \qquad k = 1{,}3 \times 10^6\ mol^{-1}\ L\ s^{-1} \qquad (18)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + 2\ H_2O \qquad k = 2{,}7 \times 10^7 mol^{-1}\ L\ s^{-1} \qquad (19)$$

Os radicais hidroxila, na presença de compostos orgânicos, podem atacar a carga orgânica através de quatro vias: adição radicalar, abstração de hidrogênio, transferência de elétron e a combinação de radicais. O carbono radicalar ($R^{\bullet}$), formado na reação entre radicais hidroxila e compostos orgânicos, pode reagir rapidamente (e geralmente o faz) com o oxigênio da água, de maneira irreversível, conforme Equações 20, 21 e 22 (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow R\ (-H^+) + HO_2^{\bullet} \qquad (20)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow R - OO^{\bullet} \qquad (21)$$

$$R - OO^{\bullet} \rightarrow R - O \qquad (22)$$

Deng e Englehard (2006) estudaram a aplicação no reagente Fenton em vários intervalos de pH e obtiveram a maior remoção da carga orgânica em pH 3. No entanto, com o pH abaixo de 3 a eficiência do método diminuiu, principalmente, por uma menor taxa de reação entre Fe^{2+} e o H_2O_2. Além disso, esta reação pode ser inibida com excesso de radicais hidroxila, que formam subprodutos tóxicos indesejados. Com o pH acima de 5 também houve a perda da eficiência na remoção de DQO, pois a taxa de decomposição do peróxido aumenta, desativando os íons de ferro em hidróxido de ferro. Na Equação 23, é possível verificar que a reação de Fenton depende da acidez do meio reacional.

$$2\ Fe^{2+} + H_2O_2 + 2\ H^+ \rightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ H_2O \qquad (23)$$

O processo de reativo de Fenton, assim como na ozonização, pode ser catalisado a partir da combinação com a radiação ultravioleta. Este processo é denominado como Foto-Fenton (RODRIGUES, 2004). As reações 24 a 26 descrevem, de maneira resumida, o processo:

$$Fe(OH)^{2+} + UV \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \qquad (24)$$

$$Fe^{3+}(RCO_2)^{2+} + UV \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \qquad (25)$$

$$H_2O_2 + UV \rightarrow 2^{\bullet}OH \quad (26)$$

A concentração mínima de ferro para que a reação de Fenton se inicie varia entre 3 e 15 mg L^{-1}. Com o aumento da concentração de ferro, a taxa de degradação de compostos orgânicos também aumenta, contudo, a partir de uma dada concentração, o aumento na dosagem de ferro torna-se ineficiente. Por esse motivo, acredita-se que exista uma quantidade ótima de catalisador a utilizar. Diversos estudos indicam que a razão molar ótima de Fe: H_2O_2 varia entre 1: 5 a 1: 25 (KUSIC; KOPRIVANAC; SRSAN, 2007).

A escolha da melhor concentração de H_2O_2 nos processos de Fenton e foto Fenton é importante, a partir de um ponto de vista prático e econômico, contudo, não há consenso sobre aquela que fornece os melhores resultados (ALATON; TEKSOY,2007).

2.7.3 Ozonização

A ozonização é um processo oxidativo, no qual o agente oxidante utilizado é o ozônio (O_3). O ozônio é um gás existente no meio ambiente. É uma forma alotrópica do oxigênio, pois é formado por três de seus átomos.

A produção do ozônio pode ser obtida por exposição do gás oxigênio à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico ou ainda descarga eletroquímica. Este último é o mais empregado nos ozonizadores comerciais pelo fato de prover uma maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (ALMEIDA et al., 2004). Também conhecido por efeito corona, o equipamento consiste entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial, cerca de 10 kV, pelo qual ocorre a passagem de ar ou de oxigênio puro para geração de ozônio. As reações 27 e 28 apresentam o princípio de formação do ozônio:

$$O_2 \leftrightarrow O^{\bullet} + O^{\bullet} \quad (27)$$

$$O^{\bullet} + O_2 \leftrightarrow O_3 \quad (28)$$

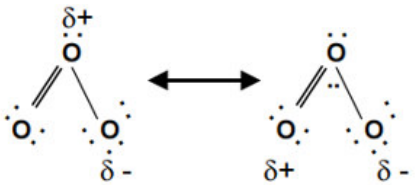
A partir da decomposição do ozônio, são gerados radicais hidroxila •OH que possuem alto poder oxidativo, conforme as equações 29 e 30.

$$O_3 \rightarrow O_2 + O^{\bullet} \quad (29)$$

$$O^{\bullet} + H_2O \rightarrow 2\ HO^{\bullet} \quad (30)$$

A configuração triangular da molécula de ozônio forma um ângulo de ligação de 116º49' entre os três átomos de oxigênio, de acordo com estudos de microondas, ou 127°, em conformidade com estudos de difração de elétrons. A ressonância das estruturas das moléculas de ozônio é mostrada na Figura 7.

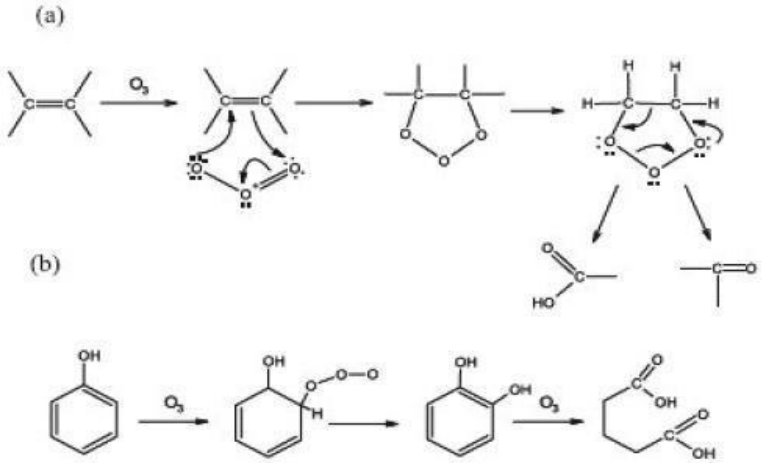
Figura 7 - Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio.



Fonte: LANGLAIS; ROCKHOW; BRINK, 1991.

Devido à molécula de ozônio possuir geometria dipolar, este pode reagir como agente nucleofílico ou eletrofílico. De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos, dentre outros), que pode ser verificado pelo mecanismo de Criegee ou ozonólize, conforme apresentado na Figura 8, em que as ligações duplas carbono-carbono são quebradas pelo ozônio (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

Figura 8 - Reação direta do ozônio com a matéria orgânica



(a) Mecanismo de Crieege

(b) Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.

Fonte: (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

O ozônio é termodinamicamente instável, sendo sua decomposição catalisada por vários materiais. A sua limitação cinética, alta seletividade na degradação e baixa eficiência na mineralização de compostos poluentes podem ser contornadas usando-se a alta reatividade e as reações indiretas do ozônio em meio aquoso (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

A reação de decomposição do ozônio é complexa e pode ser bastante influenciada por fatores experimentais e pela concentração de diferentes espécies químicas presentes. Em meio aquoso, o principal responsável pela decomposição do ozônio é o ânion (HO^-), que promove uma série de reações radicalares que levam à formação de radicais hidroxila.

Iniciação

A reação entre o ozônio e o íon hidroxila leva à formação do radical hidroperoxila ($HO_2^\bullet$) e do ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) conforme Equação 31.

$$O_3 + HO^- \rightarrow O_2^\bullet + HO_2^\bullet \quad k = 70\ mol^{-1}\ L\ s^{-1} \qquad (31)$$

O radical hidroperoxila apresenta equilíbrio ácido-base (Equação 32).

$$HO^\bullet_2 \rightleftharpoons H^+ + O_2^{\bullet-} \quad k = 7{,}9 \times 10^5\ L\ s^{-1} \qquad (32)$$

Propagação

A reação inicial entre o ozônio e o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) forma o ânion radical ozonóide ($O_3^{\bullet-}$), que se decompõe, muito rapidamente, para formar os radicais hidroxila. As reações do O_3 mostrando esses mecanismos estão representadas nas Equações 33 a 37.

$$O_3 + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2 \qquad k = 1{,}6 \times 10^9\ mol^{-1}\ L\ s^{-1} \qquad (33)$$

$$O_3^{\bullet-} + H^+ \rightleftharpoons HO_3^\bullet \qquad k = 5{,}2 \times 10^{10}\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}\ pH < 8 \qquad (34)$$

$$O_3^{\bullet-} \rightleftharpoons O^- + O_2 \qquad pH > 8 \qquad (35)$$

$$O^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO^\bullet + (OH)^- \qquad (36)$$

$$HO_3^\bullet \rightarrow {}^\bullet OH + O_2 \qquad k = 1{,}1 \times 10^5\ mol^{-1} L\ s^{-1} \qquad (37)$$

O radical ($^\bullet OH$) pode reagir com o ozônio conforme Equação 38:

$$^{\bullet}OH + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2 \qquad k = 3{,}0 \times 10^9\ mol^{-1}L\ s^{-1} \qquad (38)$$

Substâncias que convertem $^{\bullet}OH$ para radicais superóxidos $O_2^{\bullet-}$ e/ou $HO_2^{\bullet}$ promovem a reação em cadeia e, devido a isto, são chamadas de promotoras. Moléculas orgânicas (R) também podem agir como promotoras, tal como mostrado na Equação 39.

$$H_2R + {}^{\bullet}OH \rightarrow HR^{\bullet} + H_2O \qquad (39)$$

Se o oxigênio está presente, radicais orgânicos peróxido podem ser formados. E estes podem reagir em seguida, eliminando $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ e entrando na reação em cadeia, representadas pelas Equações 40 a 42.

$$HR^{\bullet} + O_2 \rightarrow HRO_2^{\bullet} \qquad (40)$$

$$HRO_2^{\bullet} \rightarrow R + HO_2^{\bullet} \qquad (41)$$

$$HRO_2^{\bullet} \rightarrow RO + HO^{\bullet} \qquad (42)$$

Terminação

Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários, que não produzem $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$, atuando como inibidores das reações em cadeia, conforme mostram as Equações 43 e 44.

$$HO^{\bullet} + CO_3^{-} \rightarrow HO^{-} + CO_3^{\bullet-} \qquad k = 4{,}2 \times 10^8\ mol^{-1}L\ s^{-1} \qquad (43)$$

$$HO^{\bullet} + HCO_3^{-} \rightarrow HO^{-} + HCO_3^{\bullet} \qquad k = 8{,}5 \times 10^6\ mol^{-1}L\ s^{-1} \qquad (44)$$

Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais, tal como mostra a Equação 45.

$$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O \qquad (45)$$

A combinação destas reações mostra que dois radicais hidroxila são produzidos por três moléculas de ozônio, conforme Equação 46.

$$3\ O_3 + HO^{-} + H^{+} \rightarrow 2\ HO^{\bullet} + 4O_2 \qquad (46)$$

O ozônio empregado para a formação de radical hidroxila (ou seja, como um Processo Oxidativo Avançado - POA), é muito mais versátil principalmente por ser muito eficiente para promover a completa mineralização dos compostos orgânicos poluentes. Várias abordagens podem ser utilizadas com este intuito, dentre elas destacam-se o uso combinado do ozônio com $(OH)^-$, radiação UV, H_2O_2, Fenton, ultrassom, catalisadores, dentre outros.

Finalmente, as vantagens do tratamento com ozônio estão no elevado potencial de oxidação, o aumento da concentração de oxigênio dissolvido na água e a alta eficiência quando combinado com demais técnicas; sob outra perspectiva, apresenta moderado custo, elevadas reatividade e toxidade, baixa seletividade e, ainda, alta instabilidade, por isso deve ser gerado "*in situ*" (DEZOTTI, 2008).

Como realiza apenas uma oxidação parcial de compostos orgânicos, a viabilidade do custo-benefício é uma das maiores dificuldades no uso do ozônio, motivado pela baixa solubilidade e estabilidade aquosa, que depende sobretudo do pH reacional, uma vez que a decomposição do mesmo é acelerada na presença de íons hidroxila, conforme mostram as Equações 47 e 48 (VON GURTEN, 2003).

$$O_3 + HO^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (47)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO^\bullet + O_2^- + O_2 \quad (48)$$

Embora não seja a mais eficiente, a variação do pH costuma ser a abordagem mais simples para obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Normalmente, em condições ácidas (pH ≤ 4) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, e acima de pH 10 ele se torna predominantemente indireto (reações radicalares). Para águas naturais, superficiais ou subterrâneas, com pH em torno de 7, ambos mecanismos podem estar presentes e outros fatores (como tipo do composto alvo e presença de metais de transição) irão favorecer para determinar a extensão de cada um deles (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000). Independente se a reação ocorrer via direta ou indireta, denota bons resultados na desinfecção de águas para consumo, na esterilização de agentes patogênicos e menor toxicidade. Além disso, proporciona a remoção de cor, pela degradação de compostos cromóforos, e de odor, pela oxidação de sulfetos (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Seu caráter fortemente oxidante confere ao ozônio a habilidade para reagir prontamente com uma grande variedade de grupos funcionais orgânicos e organometálicos originando subprodutos, em geral, mais biodegradáveis que seus precursores. A aplicação de ozônio pode remover substâncias responsáveis pela cor, gosto e odor, microrganismos resistentes a outras técnicas de desinfecção e traços de metais de transição (MAUSTELLER, 1989).

Bilotta e Daniel (2011) realizaram um estudo sobre a inativação de indicadores microbiológicos com ozônio no tratamento de esgoto sanitário e buscaram avaliar o efeito do agente químico O_3 quando aplicado em efluentes com características complexas.

Segundos os mesmos autores, os indicadores *Escherichia coli* e *colifagos* apresentaram a menor resistência à aplicação do gás ozônio, atingindo valores em torno de 4,2 log e 2,9 log, respectivamente. Embora menos suscetíveis a ação do O_3, os indicadores *Clostridium perfringens* e coliformes totais alcançaram níveis de inativação bastante positivos (1,7 log e 2,1 log), indicando, portanto, a viabilidade do método, mesmo frente a espécies mais resistentes.

Mahmoud e Freire (2007) afirmam que vários países já utilizam o ozônio como agente desinfetante durante o tratamento de águas para consumo humano. Porém, apesar de sua grande eficiência na remoção de microrganismos patogênicos e oxidação de compostos orgânicos poluentes, a aplicação em larga escala do ozônio no tratamento de efluentes industriais ainda não é uma realidade.

2.7.4 Ozonização Catalítica

A ozonização catalítica corresponde em um método efetivo na remoção de diversos compostos orgânicos presentes na água e em efluentes aquosos. A eficiência da técnica de ozonização pode ser potencializada pelo uso em conjunto com metais de transição no processo oxidativo, dentre eles destacam-se ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), cobalto (Co), cádmio (Cd), cobre (Cu), prata (Ag), cromo (Cr) e zinco (Zn). O emprego destes catalisadores influi na velocidade da reação, na seletividade, no consumo de ozônio, no mecanismo reacional e na taxa de tratabilidade (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

A aplicação da ozonização catalítica, de uma forma geral, deve estar associada a alguma técnica de remoção do íon metálico do efluente tratado. A

ozonização pode ser potencializada pela utilização de íons de metais, como catalisadores em solução aquosa. Neste caso, a ozonização é dita catalítica homogênea. Diversos estudos demostram que a presença do metal de transição nos processos de ozonização resulta num aumento da eficiência do processo, mesmo este sendo realizado em meio ácido e na presença de compostos sequestradores do radical hidroxila (ASSALIN; DURÁN, 2007).

Por evidências experimentais, Hill (1948) constatou essa interação direta conforme Equação 49, onde o metal pode ter o estado de oxidação original restaurado por reações paralelas com espécies radicalares, como exemplo, o radical hidroperoxila, conforme Equação 50. Gottschalk; Libra; Saupe (2000) afirmam que existem evidências de que o íon metálico decomponha o ozônio com geração do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), que irá transferir os elétrons à molécula de ozônio e produzir o ozonóide ($O_3^{\bullet-}$) instável que, consequentemente, ocasiona a formação de radicais hidroxila, conforme as Equações 51, 52 e 53.

$$M^{n+} + O_3 + H_2O_2 \rightarrow MOH^{n+} + O_2 + HO^{\bullet} \quad (49)$$

$$HO_2^{\bullet} + MOH^{n+} \rightarrow M^{n+} + H_2O + O_2 \quad (50)$$

$$O_3 + O_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + O_3 \quad (51)$$

$$H^{+} + O_3^{\bullet-} \leftrightarrow HO_3^{\bullet} \quad (52)$$

$$HO_3^{\bullet-} \leftrightarrow HO^{\bullet} + O_2 \quad (53)$$

Pines e Reckhow (2002) propuseram outro processo interativo entre metais de transição e o ozônio, denominado de complexação, pela ozonização do ácido oxálico em pH 6 na presença de cobalto. No início, o cobalto sofre o ataque do ozônio; em seguida, o oxalato compartilha os elétrons ao metal para a formação do complexo oxalato-Co (II). Posteriormente, o complexo é oxidado e produz o complexo de oxalato-Co (III) que, por ser instável, decompõe-se em Co (II) e o radical de oxalato, conforme as Equações 54, 55, 56 e 57.

$$Co^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow CoC_2O_4 \quad (54)$$

$$CoC_2O_4 + O_4 \rightarrow CoC_2O_4^{+} + O_3^{-} \quad (55)$$

$$CoC_2O_4^{+} \rightarrow Co^{2+} + C_2O_4^{-} \quad (56)$$

$$C_2O_4^{-} + O_2 + O_3 + HO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + O_2 + O_3^{-} + HO^{\bullet} \quad (57)$$

Segundo Pines e Reckhow (2000), a degradação do oxalato aumenta com o pH reajustado de 6,7 para 5,3; tal fato comprova o mecanismo proposto, visto que, em processos de ozonização convencionais, a redução do pH acarreta em menor redução de poluentes, uma vez que este reduz a concentração de íons hidroxila, responsáveis por decompor o ozônio e gerar radicais hidroxila. Ademais, ao testar o uso de um agente sequestrador de radicais hidroxila, não observaram qualquer mudança na degradabilidade do ácido oxálico, o que demonstra ser efetiva a reação direta entre o ozônio e o complexo de cobalto-oxalato.

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

Em outros estudos, o manganês é relatado como um promissor agente oxidante em baixas concentrações, na ordem de 0,5 a 1,0 mg L^{-1}. Entretanto, o manganês apresenta uma limitação, pois atua apenas nas cargas poluentes com baixas concentrações recalcitrantes, isto é, pequenas concentrações de ácidos húmicos. Estudos constataram que, para DQO superiores a 1000 mg L^{-1}, ocorre a inibição do manganês e a eficiência era drasticamente reduzida (MA; GRAHAM, 1999).

Legube e Leitner (1999) exemplificaram nas Equações 58 a 60, propostas de mecanismos de reação do Fe (II) com o ozônio. Vale salientar que a utilização de íons Fe^{2+} em processos de ozonização catalítica é limitada a meios ácidos (catálise homogênea), uma vez que em valores de pH superiores verifica-se a precipitação desses íons (ASSALIN; DURÁN, 2007).

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow FeO^{2+} + O_2 \quad (58)$$

$$O_3^{\bullet -} + H^+ \rightleftharpoons HO_3^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 \quad (59)$$

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad (60)$$

O Fe^{2+} pode reagir, também, com o ozônio formando o intermediário FeO^{2+}, conforme as Equações 61 e 62.

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow FeO^{2+} + O_2 \quad (61)$$

$$FeO^{2+} + Fe^{2+} + 2\ H^+ \rightarrow 2\ Fe^{3+} + H_2O \quad (62)$$

As Equações 58 a 62 demostram o mecanismo que consiste na transferência de elétrons do metal reduzido para o ozônio, formando Fe^{3+} e o íon radicalar $O_3^{\bullet -}$ e que, a partir deste um radical intermediário, se produz o radical hidroxila. Na presença de excesso do Fe^{2+}, o radical hidroxila pode oxidar um segundo Fe^{2+}, oportunizando uma razão estequiométrica de 0,5 mol de ozônio por mol de íon ferroso (LEGUBE; LEITNER, 1999). Porém, observa-se também que o excesso do catalisador pode interferir na velocidade da oxidação, com o consumo do radical hidroxila (Equação 60).

O objetivo de usar o catalisador (Fe^{2+}) é aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na remoção da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional. No entanto, algumas considerações devem ser feitas, quando da aplicação do processo catalítico, a) a solubilidade do catalisador no meio reacional; b) a dificuldade de reuso dos catalisadores empregados; c) necessidade de utilização de técnicas de remoção dos íons utilizados devido ao caráter tóxico dos mesmos e/ou efeitos adversos não desejados (ASSALIN; DURÁN, 2007).

2.8 Planejamento de experimentos

Segundo Spiegel (1982), o planejamento de experimentos consiste no estudo dos métodos da amostragem e dos problemas correlatos que surgem. Ele reúne um conjunto de técnicas aplicadas aos experimentos (condução, análise e interpretação de testes controlados), para encontrar e definir fatores que influenciam os valores de um parâmetro (BRUNS; SCARMINIO; BARROS NETO,

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

O planejamento de experimentos possibilita o estudo de numerosos fatores, mantendo-se o número de ensaios em níveis razoáveis, dado que uma de suas aplicações principais está na procura dos fatores influentes. O experimentador pode reduzir o tempo de trabalho, diminuindo o número de pontos de experiência por fator, sem ser obrigado a limitar o número de fatores, como ocorre no método clássico da experimentação (GOUPY, 1988).

A ferramenta de planejamento de experimentos pode ser aplicada em diferentes áreas, desempenhado um importante papel no desenvolvimento de processos e garantindo previsibilidade nos resultados, visando menores custos e maior produtividade.

Para tornar o tratamento mais viável, é essencial utilizar a ferramenta de planejamento de experimentos (do inglês, Design of Experiments – DOE), onde se pode observar os fatores de maior relevância para uma maior conversão, através do mínimo de experimentos possível, o que torna o procedimento mais acessível devido à economia de recursos. Segundo Namboodiri; Carter; Blalock (1975), o planejamento de experimentos possui como principais vantagens a redução de ensaios de um número considerável de fatores e a detecção de interações entre fatores.

Para controlar um determinado processo e garantir o seu produto final, é importante conhecer as variáveis do processo e saber exatamente como elas interferem no resultado final. O Planejamento de Experimentos é uma ferramenta estatística utilizada para a determinação da relação causa e efeito através de um modelo empírico (COLOMBARI, 2004).

Juran, Gryna Jr e Bingham Jr (1951) e Montgomery (1991) recomendam o uso de técnicas clássicas de planejamento, como a técnica de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais. Outra metodologia bastante utilizada é o método de Taguchi. Essa técnica experimental foi desenvolvida, a partir das técnicas clássicas de experimentos, entre os anos 1950 e 1960 pelo engenheiro japonês G. Taguchi (TAY; BUTLER, 1999).

Experimentos fatoriais são aqueles onde se considera todas as combinações possíveis dos vários níveis dos fatores ou variáveis que o constituem, sendo que os níveis de um fator correspondem aos valores que este pode assumir durante a experimentação (SANTANNA-GRECO, 2004).

O efeito dessa variação simultânea dos fatores pode ver mensurado por meio da determinação dos eleitos principais e dos efeitos de interação entre os fatores. O efeito principal de um fator corresponde ao valor médio do gradiente de mudança de resposta produzido pela alteração no nível do fator, mantendo-se os demais fatores constantes (CARPINETTI, 2000).

A inclusão de réplicas, ou repetições do experimento, indica a variabilidade decorrente de fontes de variação não controladas, como alterações em medições de testes, erros de medidas, mudanças climáticas, etc., permitindo a obtenção de uma estimativa do erro experimental (PLACKET; BURMAN, 1946). Essa estimativa pode ser realizada através de desvios padrões de testes repetidos.

2.8.1 Planejamento Fatorial Fracionado

Segundo Juran, Gryna Jr e Bingham Jr (1951), um experimento fatorial com *k* fatores, cada um deles com dois níveis, é denominado de experimento fatorial 2^k.

A aplicação das técnicas de planejamento de experimentos fatoriais fracionados 2^{k-p}, mostra-se como uma das soluções mais usadas em planejamento de experimentos. Montgomery (1991) afirma que, com essas técnicas, é possível analisar os efeitos sobre uma resposta de interesse, de *k* fatores com dois níveis cada um, ou seja, em 2^{k-p} combinações de testes, realizando-se apenas uma parte, isto é, metade dos experimentos, quando *p* é igual a um, ou um quarto dos experimentos, quando *p* é igual a dois. Isso é realizado sem comprometer significativamente a precisão das conclusões decorrentes da análise de resultados. Concomitantemente, os custos e o tempo de duração dos ensaios são consideravelmente reduzidos.

O princípio básico das técnicas é utilizar os conceitos matemáticos de estatística e as informações obtidas dos experimentos realizados (BARKER, 1985). Montgomery (1991) e Devor, Chang e Sutherland (1992) ressaltam três fatores importantes que justificam a utilização das técnicas de experimentos fatoriais fracionados:

a) Dispersão dos efeitos: quando existem vários fatores de controle, torna-se provável que o processo possa ser influenciado apenas por alguns efeitos principais e de interação de ordem inferior.

b) Propriedade de projeção: quando os experimentos fatoriais fracionados podem ser planejados em matrizes maiores e que podem ser construídas a partir de um subconjunto de fatores significativos.

c) Experimentação sequencial: ocorre quando se é possível combinar as corridas de dois ou mais experimentos fatoriais fracionados.

A desvantagem dos experimentos fatoriais fracionados é que eles possuem um acoplamento de efeitos, que cresce de acordo com o aumento de grau de fracionamento. Este é representado pela resolução, sendo que quanto maior a resolução de um experimento, menor é o grau de fracionamento e, dessa forma, menor será o acoplamento de efeitos (SANTANNA-GRECO, 2004).

Montgomery (1991) afirma que a resolução de um planejamento fatorial fracionado está relacionada ao padrão de confundimento entre os efeitos dos fatores. Nos experimentos, deve-se utilizar a maior resolução possível, pois, dessa forma, pode-se desprezar os efeitos de interação de ordens mais altas.

Montgomery (1991) e Devor, Chang e Sutherland (1992) ressaltam que a análise de variância, ou ANOVA (*Analysis of variance*), é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses observadas com experimentos industriais. Essa técnica tem como objetivo analisar a variação média dos resultados dos testes e determinar quais são os fatores que de fato produzem efeitos (principais ou de interação) significativos nas respostas do sistema.

O número de combinações, bem como as estruturas de confundimento para esse tipo de experimento, estão disponíveis na literatura que estuda as técnicas de planejamento e análise de experimentos (MONTGOMERY,1991; DEVOR; CHANG; SUTHERLAND, 1992). A análise estatística dos resultados (fatores respostas) dos experimentos podem ser avaliados por programas computacionais estatísticos, como, por exemplo, o software MINITAB.

2.9 Resíduos Sólidos

Toda e qualquer atividade humana leva à produção de resíduos, sendo que a crescente demanda da sociedade pela manutenção e melhoria das condições

ambientais tem pleiteado, das autoridades e das empresas públicas e privadas, atividades capazes de coincidir o desenvolvimento às limitações da exploração dos recursos naturais. Dentre os recursos, os hídricos, que até a geração passada eram considerados profusos, tornaram-se limitantes e comprometidos, em virtude da alta poluição em algumas regiões, exigindo, portanto, de rápida recuperação (BETTIOL, 2000).

Aquarone e Lima (1990) afirmam que a disposição dos resíduos no meio ambiente, por meio de emissões de matéria e de energia lançados na atmosfera, nas águas ou no solo devem ocorrer após os resíduos sofrerem tratamento e serem enquadrados nos padrões estabelecidos na legislação ambiental para não gerarem poluição.

Segundo a norma ABNT NBR-10004: Resíduos Sólidos – Classificação (2004), resíduos sólidos são resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, agrícola, de serviços e varrição. Incluindo, também, nesta definição, os lodos provenientes de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam soluções, técnicas e economicamente inviáveis, face à melhor tecnologia disponível. Esta mesma norma classifica os resíduos sólidos quanto a sua periculosidade em três classes: Classe I, Classe II e Classe III. A título de exemplo, os resíduos sólidos industriais perigosos são Classe I, os resíduos sólidos domiciliares são Classe II e os entulhos provenientes de construção civil são Classe III.

Os sistemas de tratamento de esgoto, por exemplo, geram um resíduo sólido em quantidade e qualidade variável, denominado genericamente de lodo de esgoto. Este resíduo, a exemplo do lodo proveniente das estações de tratamento de água, exige também uma alternativa para destinação final segura em termos de saúde pública e ambientalmente aceitável. A toxicidade potencial do lodo de ETAs depende, sobretudo, das características da água bruta, dos produtos químicos utilizados no tratamento e das reações ocorridas no processo. Entre as opções de destinação final mais empregadas nos países desenvolvidos estão: disposição em aterros sanitários, aplicação controlada no solo e a reciclagem, em que os resíduos

são reutilizados para gerar algum bem ou benefício à população (ANDREOLI, 2001).

Mais de 90 % do lodo produzido no mundo tem sua disposição final por meio de três processos: incineração, disposição em aterros e uso agrícola. O modo predominante de disposição final desses resíduos é o chamado uso benéfico, predominantemente por intermédio do uso agrícola, aplicado para aproximadamente 55,5 % do lodo produzido nos Estados Unidos (EPA, 1999).

Demajorivic (1995) sugere que resíduos sólidos se diferem do termo “lixo” pois, enquanto este último não possui nenhum tipo de valor, uma vez que este deve apenas ser descartado, aqueles possuem valor econômico agregado, por possibilitarem reaproveitamento no próprio processo produtivo.

Segundo Laufenberg, Kunz e Nystroem (2003), os resíduos podem conter inúmeras substâncias de alto valor agregado. Se uma tecnologia oportuna for empregada, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários.

2.10 Indicadores da Qualidade do Solo

Segundo Gomes (2010), os indicadores da qualidade do solo podem ser classificados, de modo geral, em quatro grupos: visuais, físicos, químicos e biológicos. Os melhores indicadores da qualidade do solo são aqueles que integram os efeitos combinados de diversos atributos ou processo do solo, os quais devem ser precisos, simples para o uso e devem estar associados à função para a qual se pretende usar o solo. Portanto, um bom indicador deve ser de fácil medida, respondendo às mudanças propostas, estar relacionado com os requerimentos de qualidade do solo, e ter um limite claro entre o que é sustentável e não sustentável.

Os indicadores visuais podem ser obtidos a partir da interpretação de fotografias aéreas ou através de observações diretas, como a exposição do subsolo, mudança de cor do solo, escorrimento superficial, espécies de plantas daninhas predominantes, entre outras. Evidências visuais podem ser indicadores claros de que a qualidade do solo está ameaçada ou passando por alterações.

Gomes e Filizola (2006) afirmam que os indicadores físicos assumem importância por estabelecerem relações fundamentais com os processos

hidrológicos, tais como taxa de infiltração, escoamento superficial, drenagem e erosão. Possuem também função essencial no suprimento e armazenamento de água, de nutrientes e de oxigênio no solo.

Apresentam relevância nos estudos, tanto agronômicos quanto ambientais, normalmente agrupados em quatro classes:

a) aqueles que indicam os processos do solo ou de comportamento como pH, carbono orgânico;

b) aqueles que indicam a capacidade do solo de resistir à troca de cátions. Por exemplo: tipo de argila (1:1, argila do tipo duas camadas, ou 2:1, argila do tipo três camadas), CTC (capacidade de troca catiônica), óxidos de ferro, óxidos de alumínio;

c) aqueles que indicam as necessidades nutricionais das plantas, como N, P, K, Ca, Mg e elementos traços (micronutrientes);

d) aqueles que indicam contaminação ou poluição, como metais pesados, nitrato, fosfato, agroquímicos.

As condições químicas do solo afetam as relações solo-planta, a qualidade da água, o poder tampão, a disponibilidade de nutrientes e de água para as plantas e outros organismos, mobilidade de contaminantes e algumas condições físicas, como a tendência de formação de crostas superficiais.

Entre os indicadores biológicos estão incluídos: a matéria orgânica, a diversidade de espécies, a massa microbiológica, o nível de respiração do solo, o que possibilita avaliar a atividade microbiológica. Populações de minhocas e nematóides têm sido utilizadas como indicadores biológicos. Medidas da velocidade de decomposição de resíduos de plantas em embalagens especiais ou o número de plantas daninhas, também são indicadores da qualidade do solo.

2.11 Fertilizantes

A sustentabilidade envolve um número muito grande de aspectos e abordagens. Entre eles, o de aproveitamento de nutrientes presentes em efluentes tratados com diferentes tipos de processos (reuso), que devem ser retornados ao ambiente, porém, com rigorosa e normativa avaliação. Um destino que tem sido estudado é a aplicação desses “rejeitos" no solo, com finalidade agrícola. Resíduos agrícolas, como outros (florestais, industrias e urbanos), devem ter um destino, os

quais ao passarem por um processamento simples podem ser descartados como adubos. Esse mecanismo é chamado de compostagem, o qual é um processo de tratamento de resíduos para serem reestruturados como adubos no solo (MAFIA, et al., 2004).

Para o aproveitamento de resíduos agrícolas orgânicos se tem como alternativa a produção de fertilizante. Essa saída é uma forma de disposição de resíduos com grande potencial econômico e ambiental, além de contribuir para o enriquecimento de nutrientes no solo, contribuindo para o crescimento de plantas. Além disso, é uma alternativa para melhorar características do solo como a sua densidade.

Segundo Gomes (2004), para o cultivo de plantas na região do Vale do Paraíba é utilizado o solo Argissolo Vermelho-Amarelo, sendo que esse solo possibilita o desenvolvimento de diferentes espécies cultivadas, sendo oportuno realizar uma adequada adição do nutriente. O carbono contido em resíduos orgânicos tem sido vital, como nutriente, para a maior parte dos solos.

O aproveitamento de resíduos orgânicos como fonte alternativa para produção de fertilizantes apresenta grande potencial para o meio ambiente. A disposição desses resíduos no solo é uma alternativa interessante, uma vez que contribui para promover a sustentabilidade e a conservação do ambiente. A sustentabilidade envolve um número muito grande de aspectos. Entre eles, podemos destacar o aproveitamento de nutrientes e de matéria orgânica, retornados ao ambiente com a aplicação de resíduos tratados. Ao colocar esses materiais em local adequado, contribui-se para a diminuição do passivo ambiental que esses resíduos podem constituir, desde que hajam controles químicos e microbiológicos.

Considerando, portanto, o alto potencial poluidor da suinocultura e a indiscricionariedade da proteção do meio ambiente, este trabalho preconiza um eficaz tratamento nos efluentes por meio de processos oxidativos avançados, utilizando o método de Planejamento de Experimentos, visando uma maior conversão e a viabilidade do tratamento. Ademais, valendo-se da grande quantidade de matéria orgânica e nutrientes presentes no efluente, obtém-se, ainda, dos rejeitos sólidos oriundos dos tratamentos, dois convenientes fertilizantes resultantes.

3 OBJETIVOS

3.1 Principal

Este trabalho tem como objetivo central o estudo do tratamento das águas residuárias de suinocultura provenientes do Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ) campus Pinheiral-RJ, por meio de processo de ozonização com cal (hidratada), como pré-tratamento, e um pós-tratamento utilizando-se a combinação dos processos de ozonização e Fenton. Foi avaliado experimentalmente um processo híbrido físico e químico, utilizando uma combinação de processos de precipitação e ozonização. A variável-resposta foi em relação às características do efluente tratado apropriada para o descarte em corpos receptores, conforme parâmetros preconizados pela Legislação vigente (Artigo 18 CETESB, NT-202.R-10 FEEMA e resolução COMANA 430). Após avaliação da melhor condição experimental, chegou-se a uma via otimizada do tratamento do efluente com relação ao custo-benefício viável e com qualidade ao reuso ou descarte em corpo hídrico. Além disso, os sólidos formados nos tratamentos físico e químicos foram avaliados como fertilizantes, com o objetivo de aproveitar a potencialidade de toda matéria orgânica e nutrientes nos resíduos reacionais ditos passivos ambientais.

3.2 Específicos

- Caracterização do efluente de suinocultura pré e pós-tratamentos físico e químicos.
- Primeiramente, realizar experimentos exploratórios para um tratamento químico único do efluente de suinicultura bruto por ozonização catalítica na presença de Fe^{2+}, utilizando as seguintes variáveis: a concentração de Fe^{2+}, o pH e o tempo de reação
- Posteriormente, buscando um tratamento híbrido viável e utilizando o método de Planejamento de Experimentos para ambos os tratamentos, em função do percentual de redução do Carbono Orgânico Total (COT) e DQO, buscando a maior eficiência, verificar a melhor condição do pré-tratamento por meio da ozonização com cal (hidratada), utilizando as seguintes variáveis: concentração de cal, volume de polímero aniônico 0,1 % m/v e tempo de reação.

- Verificar, também, a melhor condição do pós-tratamento do sobrenadante reacional do processo físico, pelo processo de ozonização combinado com o de Fenton, utilizando as seguintes variáveis: potência do ozonizador, catalisador Fe^{2+}, quantidade de peróxido de hidrogênio 30 % m/v e pH do meio reacional.
- Analisar os dados com o auxílio das ferramentas estatísticas (ANOVA e MINITAB), em função do porcentual de redução de COT e DQO, visando a otimização das variáveis dos processos de tratamentos.
- Avaliar o ponto de ascensão através do método da trajetória de máxima inclinação para todos os planejamentos de experimentos que demonstrarem que ainda existe uma melhor combinação de fatores, de forma a encontrar o ajuste ótimo para os tratamentos, em função de redução de COT e DQO.
- Avaliar os melhores resultados de cada planejamento frente aos parâmetros elucidados pelas Legislações vigentes (Artigo 18 CETESB, NT-202.R-10 FEEMA e resolução COMANA 430), visando o seu descarte e/ou reuso;
- Otimizar os parâmetros operacionais e o seu custo (operacional e consumíveis) a nível bancada.
- Avaliar a potencialidade em reutilizar o residual reacional físico e químico na geração de fertilizante a partir dos resíduos sólidos gerados no processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Local

Para a realização deste projeto, utilizou-se o efluente proveniente do Laboratório de Suinicultura (Figura 9) fornecido pelo Instituto Federal do Rio de Janeiro, campus Nilo Peçanha, localizado na cidade de Pinheiral-RJ. Os experimentos e as determinações analíticas foram realizados na Escola de Engenharia de Lorena (EEL–USP), nos laboratórios LOB (Departamento de Ciências Básicas e Ambientais) e LOQ (Departamento de Engenharia Química) seguindo os protocolos de ensaios vigentes, utilizando as águas residuárias do Laboratório de Suinocultura do Instituto Federal do Rio de Janeiro, Nilo Peçanha – Pinheiral. Este tem capacidade para 150 animais, sendo dotada de 30 baias, das quais estão sendo utilizadas apenas 17, cujos dimensionamentos variam de 3 a 30 m^2.

Atualmente, o efluente proveniente da suinocultura não recebe o tratamento adequado, por exemplo lodo ativado. Possui apenas 2 lagoas facultativas, que não são capazes de tratar o efluente corretamente, não podendo reutilizá-lo. Os gastos com água tratada da CEDAE (Companhia Estadual de Águas e Esgoto) gera altos custos, que poderiam ser minimizados se o efluente recebesse um tratamento adequado.

A vazão de efluente varia de acordo com a quantidade de animais e com o dia da semana, pois nos dias em que ocorre a limpeza das baias, a vazão é consideravelmente maior. O fluxo contínuo é de aproximadamente 2,0 L min^{-1} e, durante as 4 horas que ocorre a limpeza das baias, é de 90 L min^{-1}, três vezes por semana. Assim, a vazão de efluente, em uma semana, é de aproximadamente 85000 L $semana^{-1}$.

Figura 9 - Laboratório de Suinocultura do Campus Nilo Peçanha - Pinheiral.

Fonte: Próprio Autor

4.2 Animais

Os animais foram introduzidos na granja, sendo distribuídos, num total de 17 baias, perfazendo um total de 98 porcos, sendo 35 deles já adultos com média de 63 a 65 kg. São separados por fase: nascimento e amamentação, desmama, crescimento e terminação; alimentados com ração fabricada no próprio instituto, de acordo com a fase de crescimento do animal, sendo substituída de acordo com a necessidade: fase de gestação, amamentação, crescimento, engorda e manutenção. As baias de nascimento e amamentação e de desmama são mostradas na Figura 10.

Figura 10 - Baias de nascimento e amamentação e desmama da Suinocultura.

Fonte: Próprio autor

4.3 Amostragem e preservação

As amostras foram coletadas diretamente das canaletas de descarte do Laboratório de Suinocultura, armazenadas em recipientes de plástico e mantidas congeladas em freezer, para minimizar alterações nas características físico-químicas do efluente. Em todos os experimentos foram utilizados 1 L do efluente de suinocultura, condicionados à temperatura ambiente. Para minimizar alguma alteração físico-química intrínseca para esse tipo de efluente, bem como controlar uma variável de processo, buscou-se sempre condicionar à temperatura ambiente (24 - 25 ^{o}C) a quantidade suficiente para processar os experimentos possíveis em um dia.

4.4 Reagentes

Para o processo de ozonização catalítica na presença de Fe^{2+}, usou-se: solução de sulfato de ferro hepta-hidratado (Fe^{2+} a 1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}), solução de hidróxido de sódio (NaOH a 50 % m/m) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 a 98 % m/m), estes todos reagentes de grau técnico.

Para o processo de pré-tratamento por meio da ozonização com cal (hidratada) utilizou-se solução de polímero floculante (aniônico) a 0,1 % m/v e cal hidratada comercial empregada para construção civil.

No processo de ozonização e Fenton usou-se os seguintes reagentes, todos de grau técnico: sulfato de ferro hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), solução de hidróxido de sódio (NaOH a 50 % m/m), solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 a 30 % m/m) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 a 98 % m/m).

Os reagentes e soluções empregados para as caracterizações analíticas foram:

Determinação da DBO: tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3.5H_2O$ 0,025 mol L^{-1}), cloreto férrico ($FeCl_3$ 0,25 mg L^{-1}), cloreto de cálcio ($CaCl_2$ 36,42 mg L^{-1}), sulfato de magnésio ($MgSO_4$ 22,5 mg L^{-1}), tampão fosfato pH 7,2 (NH_4Cl 1,7 g L^{-1} / KH_2PO_4 8,5 g L^{-1} / K_2HPO_4 21,7 g L^{-1} / Na_2HPO_4 16,3 g L^{-1}), sulfato de manganês ($MnSO_4.H_2O$ 36,40 g L^{-1}), azida sódica (NaOH / NaI / NaN_3, 50 : 14 : 1 em proporção em massa).

Determinação da DQO: biftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$ 1596 mg L^{-1}), dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ a 1,0 eq L^{-1}), solução de ácido sulfúrico concentrado (98 % m/m), sulfato ácido de prata (Ag_2SO_4 0,67 % m/v em H_2SO_4), sulfato de mercúrio ($HgSO_4$ 0,5 g).

Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico: tampão de borato de sódio ($Na_2B_4O_7$ 4,8 g L^{-1} e NaOH 352 mg L^{-1}), ácido bórico (H_3BO_3 20 g L^{-1}), hidróxido-tiossulfato de sódio (NaOH 250 g L^{-1} e $Na_2S_2O_3$ 12,5 mol L^{-1}), hidróxido de sódio (NaOH 5 eq L^{-1}), reagente de digestão ácida (K_2SO_4 134 g L^{-1}, $CuSO_4.5H_2O$ 11,43 g L^{-1} e H_2SO_4 13,4 % v/v) e o reagente Nessler. Determinação de fenol: fenol (C_6H_5OH 1 g L^{-1}), bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$ 150 g L^{-1}) e o reagente folin.

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

Determinação de óleos e graxas: ácido clorídrico (HCl 36,5 % m/m), diatomácea (terra de infusórios) e hexano (95 % m/m).

Determinação de surfactantes (detergentes): solução azul de metileno (0,1 g L^{-1} azul metileno e 43,5 g L^{-1} NaH_2PO_4), solução de lavagem (43,5 g L^{-1} NaH_2PO_4) e clorofórmio (99,8 % m/m).

4.5 Equipamentos

- Balança analítica – Shimadzu, modelo AY220;
- Balança semi-analítica – Shimadzu, modelo BL3200H;
- Espectrofotômetro UV-Vis – Bel Photonics, modelo SP 1105;
- Placa de aquecimento com controle de temperatura, tempo e agitação magnética – Logen Scientific, modelo LS59D;
- Bomba peristáltica – Logen Scientific, modelo LS2400;
- PHmetro de bolso – Hanna Instruments, modelo 6M;
- Ozonizador – Ozone & Life, modelo O&L 3.0 RM;
- Forno digestor de DQO construído no Departamento de Engenharia de Materiais (LOM-EEL-USP) a partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio;
- Bloco digestor de nitrogênio – Quimis, modelo Q327828EXM;

• Conjunto de placa de sebelin para Soxhlet – Quimis, modelo Q308;

• Incubadora – SP Labor, modelo SP-500 BOD;

• Estufa de esterilização e secagem – SP Labor, modelo SP-100/42/A;

• Forno mufla – SP Labor, modelo SP-1200;

• Analisador de carbono – Shimadzu, modelo TOC-V_{CPN};

• Espectrômetro de absorção atômica (EAA) – PerkinElmer, modelo AAnalyst 800;

• Espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) – PerkinElmer, modelo Optima 8000;

• BOD Sensor – Velp Scientifica, modelo S10220136;

• Turbidímetro – TECNOPON, modelo TB 1000;

• Agitador magnético sem aquecimento – Quimis, modelo Q221M;

• Aparelho Microtox – *Modern Water*, modelo 500 *Analyser*;

• Medidor de potência e consumo – ICEL, modelo ME-2500.

4.5.1 Análise de metais

Os elementos metálicos de interesse são determinados analiticamente no efluente *in natura*, pré-tratamento físico-químico e pós-tratamento oxidativo (Fenton e Ozonização). As determinações foram realizadas em um espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), marca PerkinElmer, modelo Optima 8000, conforme mostrado na Figura 11. O equipamento possui um sistema integrado com quatro tipos de nebulizadores:

1) *Cross flow* – para matrizes complexas ou digestão em HF;

2) *Mira mist* – para alto teor de sólidos ou digestão em HF;

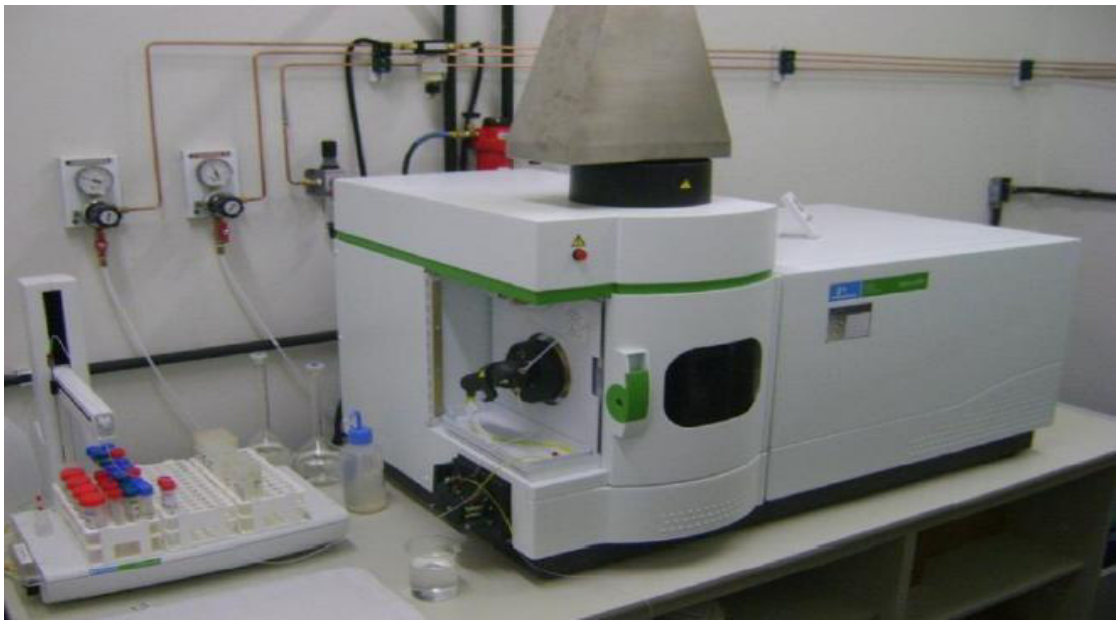
3) *Gemconelowflow* – para altor teor de sólidos;

4) *Meinhard C1* – maior sensibilidade, não indicada para alto teor de sólidos nem digestão em HF.

A câmara de nebulização contém três tipos:

- Scott – resistente a HF e indica as matrizes em geral;
- Unbaffledcyclone – não resistente à HF;
- Baffledcyclone – não resistentes à HF, sendo específica para alto teor de sólidos.

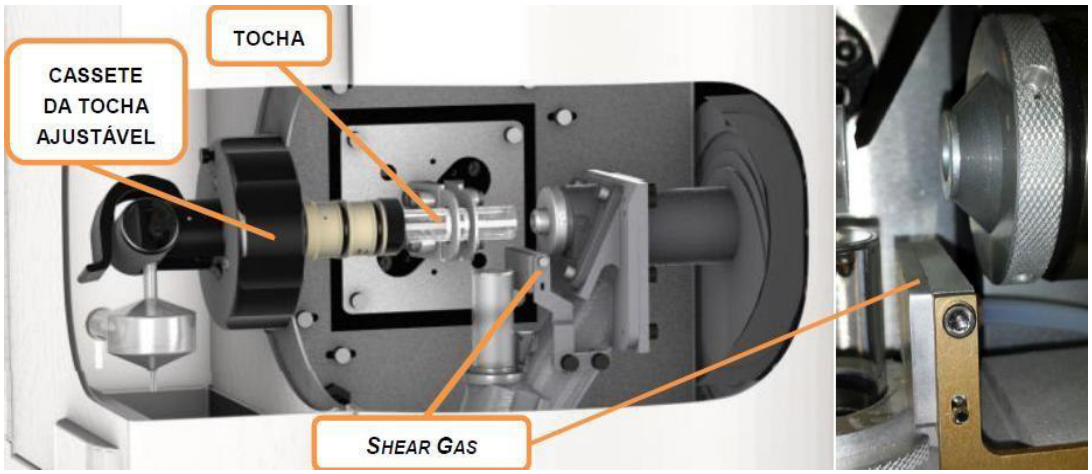
Figura 11 - Espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP - OES), utilizado para determinação de metais, enxofre e fósforo.



Fonte: Próprio Autor.

Apresenta diversos componentes de tocha para chama em amostras inorgânicas ou orgânicas, além de um amostrador automático S10. Esse equipamento possui sistema ótico de feixe radial e axial, com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora. Internamente, possui uma câmera acoplada dentro da câmara de combustão, na qual em seu interior reside o sistema de atomização, composto por uma tocha de quartzo na qual, em seu interior, gera-se plasma através da ignição de gás argônio em fluxo, perpendicular a uma bobina de radiofrequência geradora do campo magnético responsável pelo aquecimento dos íons e elétrons presentes, cuja temperatura alcança casas de 10000 K. O aparelho contém sistema de correção de *background* e programação de métodos definidos para interferências, além de possuir uma resolução espectral de ± 0,001 nm, possibilitando detecções de analitos específicos com alta sensibilidade, através de pequenos limites de detecção e quantificação. O instrumento conta, especialmente uma ferramenta específica denominada de *Shear Gas* (sistema de gás perpendicular), que não requer manutenção, responsável por remover a região fria do plasma (ao eliminar interferências e minimizar a necessidade de usar supressores de ionização) e otimiza o desempenho da vista axial. A Figura 12 apresenta a vista lateral do sistema de gás perpendicular.

Figura 12 - Vista do sistema de Shear Gas (sistema de gás perpendicular no ICP - OES).



Fonte: Próprio Autor.

Ainda existe a possibilidade de acoplar-se uma coluna para a identificação das espécies de ferro presentes (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Possui um sistema de gerador de hidretos para análises de mercúrio (Hg), arsênio (As), bismuto (Bi), germânio (Ge), selênio (Se) e telúrio (Te). Alguns elementos não metálicos tais como cloro (Cl), nitrogênio (N), carbono (C), fósforo (P), enxofre (S) e os demais metais, inclusive, o silício (Si) e o bismuto (Bi) podem ser analisados sem o gerador de hidretos. Apresenta controle automático via software, que permite um programa analítico, com ajuste de vazões de gases (Ar e N_2) e da introdução de analito pela bomba.

4.5.2 Preparação da amostra para a determinação de metais

Neste ensaio, são determinados os tipos de elementos de origem inorgânica previstos em lei, principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte, conforme o CONAMA 430/11 e, pelo que preveem, o artigo 18 da CETESB e a Norma Técnica 202.R-10 da FEEMA. Desta forma, estudos de metodologias foram desenvolvidos, padronizados e adotados como referência para a análise de águas residuais e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 2005).

Na análise feita para o efluente de suinocultura foram adicionadas alíquotas de 20,0 mL (previamente diluídas 1000 vezes) com 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) e digeridos em chapa de aquecimento por 30 minutos. Após digestão, a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 50,0 mL e realizada análise em ICP - OES. As análises compreendem os parâmetros metálicos da Resolução

Conama 430/10 e do Decreto Estadual 8.468 de 1976 da CETESB, na qual apenas a análise de mercúrio é feita através da técnica do gerador de hidretos.

4.6 Metodologias analíticas

Na caracterização físico-química do efluente *in natura,* pré-tratado e tratado, utilizou-se os métodos definidos pelo Standard Methods e APHA-AWWA, conforme aos parâmetros descritos no Artigo 18 do Decreto Estadual 8.468 de 1976 da CETESB, Norma Técnica 202.R-10 FEEMA e Artigo 16 da Resolução CONAMA 430 de 2010, respectivamente, nos ANEXOS A, B e C.

4.6.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio é determinada com base na oxidação de matéria orgânica pela redução do dicromato de potássio, em meio ácido e na presença de um catalisador, digerida a temperatura elevada, e posterior medida de absorvância no comprimento de onda 620 nm para alto teor e de 420 nm para baixo teor (CETESB, 2009). A amostra é introduzida em um bloco digestor à 150 °C (Figura 13) por 1 hora e 30 minutos, na presença de dicromato de potássio (forte agente oxidante), em um sistema fechado.

Figura 13 - Bloco digestor em alumínio com termômetro para análise de DQO

Fonte: Próprio autor.

Agentes oxidantes, majoritariamente compostos orgânicos, reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico, de coloração esverdeada. Os reagentes utilizados também contêm íons de prata e mercúrio. É necessária a presença da prata como catalisador do sistema, enquanto o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Os procedimentos de preparo dos reagentes, amostras e curvas analíticas são apresentados no ANEXO D e E.

4.6.2 Demanda biológica de oxigênio (DBO_5)

A Demanda Biológica de Oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbica para uma forma inorgânica estável. É considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20 °C é frequentemente usado e referido como DBO_5 (APHA-AWWA, 2005).

Para a determinação de DBO_5, foram utilizados os procedimentos baseados no método manométrico, que possui boa eficiência analítica, conforme descritos no ANEXO F.

4.6.3 Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico

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

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

4.6.4 Determinação de carbono orgânico total (COT)

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um equipamento de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-V_{CPH}, conforme a Figura 14, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas por espectroscopia no infravermelho. Para a determinação de amostras que contenham apenas compostos orgânicos podem-se determinar o carbono orgânico total (COT) pelo método de carbono orgânico não purgável (*Non-Purgeable Organic Carbon* – NPOC). Enquanto para amostras com teores de carbono tanto orgânicos quanto inorgânicos deve-se determinar o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI), pelo método do carbono orgânico total (*Total Organic Carbon* – TOC).

Figura 14 - Analisador de carbono total para determinação da concentração de carbono.

Fonte: Próprio autor.

Para o carbono orgânico total ser verificado, preparou-se a curva analítica de NPOC a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 até 1000 mg C L^{-1}. Para a determinação de carbono total, a curva analítica de COT foi preparada com um padrão misto de Na_2CO_3 e $NaHCO_3$, na faixa compreendida entre 0 a 1000 mg C L^{-1}. O limite de detecção do método é de 2 mg L^{-1} e o coeficiente de variação estabelecido para análises de COT, TC e CI foi de 3 %.

A amostra foi analisada, sem presença de precipitados, a qual, após homogeneização, foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 ºC), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono orgânico total (COT), através do método de NPOC.

4.6.5 Determinação de fenol

Para estimar-se os compostos fenólicos, neste trabalho, foram determinadas por meio de método colorimétrico na espectrofotometria UV/visível. Em um béquer, adicionou-se uma alíquota de amostra e, em seguida, os reagentes de carbonato de cálcio e Folin. A solução foi homogeneizada e aquecida à 50 °C durante 15 minutos. O agente complexante de Folin na presença de fenol atinge a coloração azul. O conteúdo do béquer foi transferido para um balão volumétrico e realizada a medida em 720 nm.

4.6.6 Determinação de sólidos

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

4.6.6.1 Sólidos totais (ST)

A determinação do teor de sólidos totais foi constituída do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante (APHA-AWWA, 2005). O cálculo do teor de sólidos totais é realizado empregando a Equação 63.

$$ST = \frac{(M - M_0).f}{V} \quad (63)$$

Onde:

ST – Sólidos totais (mg L^{-1});

M – Massa da cápsula de porcelana com amostra após secam a 105 ºC (g);

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

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

V – Volume da amostra (mL).

4.6.6.2 Sólidos totais fixos (STF)

Os sólidos totais fixos representam a porção que permaneceu na cápsula após a calcinação dos sólidos a 600 °C (APHA-AWWA, 2005). O cálculo do teor de sólidos totais fixos é realizado empregando a Equação 64.

$$STF = \frac{(M_1 - M_0)}{V} \quad (64)$$

Onde:

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

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

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

V – Volume de amostra (mL).

4.6.6.3 Sólidos totais voláteis (STV)

A determinação do teor de sólidos totais voláteis é feita pela diferença entre o peso da cápsula contendo o resíduo seco e o peso da cápsula pós-calcinação e equivale ao peso dos sólidos totais voláteis (APHA-AWWA, 2005). O cálculo do teor de sólidos totais voláteis é realizado empregando a Equação 65.

$$STV = (ST - STF).f \quad (65)$$

Onde:

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

ST – Sólidos totais (mg L^{-1});

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

STF – Sólidos totais fixos (mg L^{-1}).

4.6.7 Determinação de turbidez

O teste de turbidez é utilizado para controlar a quantidade de coagulantes e de reagentes auxiliares que são necessários para produzir água de clareza desejável. Para a determinação da turbidez nefelométrica das amostras, utilizou-se um turbidímetro da TECNOPON, modelo TB 1000 com precisão de 2 %. Para a calibração do equipamento utilizam-se padrões de 0,1 NTU, 0,8 NTU, 8,0 NTU, 80 NTU e 1000 NTU. A amostra foi filtrada em papel qualitativo para garantir a eliminação de suspensão.

4.6.8 Determinação de cor

A cor verdadeira foi determinada através de um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 455 nm, no qual apresenta máxima absorbância. As amostras foram filtradas através de membranas com porosidade de 0,45 a 0,90 µm, manualmente com o auxílio de uma seringa. As concentrações dos padrões de platina-cobalto foram expressas em mg L^{-1} Pt-Co (APHA, 2005).

4.6.9 Determinação de óleos e graxas

Para a determinação de óleos e graxas, o método de extração com solvente, conhecido como método Soxhlet, é o mais indicado. Neste, a amostra foi inicialmente acidificada para promover a quebra de emulsão e facilitar a separação do óleo. A amostra foi, 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 ºC, o material retido no filtro é extraído com hexano em refluxo, por 4 horas. Após o período de extração, retirou-se o balão com o solvente contendo o óleo dissolvido, promovendo-se, em seguida, a evaporação do solvente até peso constante. A diferença entre a massa do balão com o óleo

impregnado e do balão vazio, relativo ao volume de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra. A determinação de óleos e graxas é realizada empregando a Equação 66.

$$OG = \frac{(m_1 - m_2).10^6}{V} \quad (66)$$

Onde:

OG – Óleos e graxas (mg L^{-1});

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

m_2 – massa do balão de destilação (g);

V – Volume de amostra inicial (mL).

4.6.10 Determinação de surfactantes

Para a determinação de componentes com ação espumante (detergente), deve-se adicionar uma alíquota da amostra em um funil de separação, em um pH neutro (confirmado pela fenolftaleína), e, em seguida, realizar extração com clorofórmio na presença de solução de azul de metileno, com agitação intensa por 30 segundos. Aguardar e coletar a parte inferior, descartar a solução remanescente e lavar o funil de separação. Transferir a fração coletada novamente ao funil de separação, juntamente com solução de lavagem, para eliminação de interferências. Após agitação e formação das fases, coletar a fração inferior transferindo quantitativamente a um balão volumétrico de 25,0 mL e avolumar com clorofórmio para realizar leitura imediata em espectrofotômetro em 652 nm (APHA, 2005).

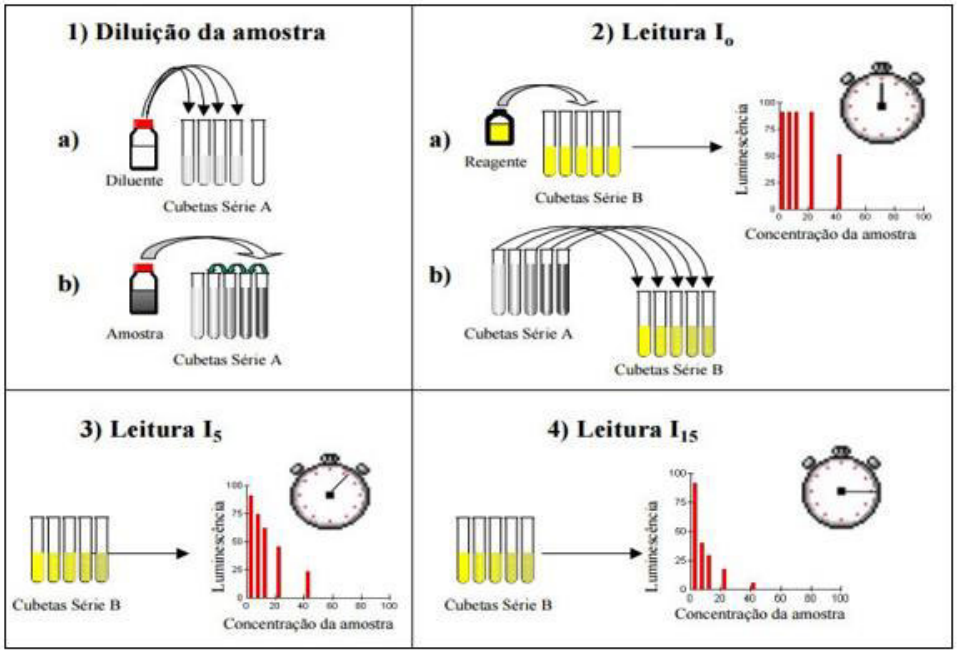
4.4.11 Determinação de toxicidade com a bactéria Vibrio fischeri

Nesse tipo de ensaio, o organismo-teste é exposto a diferentes concentrações de amostra e os efeitos tóxicos produzidos sobre ele são observados e quantificados. Os testes de toxicidade não permitem se obter uma resposta absoluta sobre o risco que uma determinada amostra apresenta para a população humana, uma vez que é muito difícil extrapolar, para os seres humanos, os resultados de toxicidade obtidos para os organismos em laboratório e até

mesmo correlacionar os resultados de toxicidade entre organismos de diferentes espécies (RIBO, 1997).

Deve-se utilizar de diferentes esquemas de diluição e realizar, de forma a obter uma curva dose-resposta estatisticamente aceitável, que permita a interpolação dos valores de CE_{50}. O procedimento geral está resumido na Figura 15.

Figura 15 - Esquema do procedimento geral do teste de toxicidade aguda com a bactéria luminescente V. *fischeri*



Fonte: CONAMA, 2011.

A diluição da amostra é realizada com solução de NaCl 2 % (diluente) em uma série de cubetas denominadas “série A”. Para uma segunda série de cubetas “B”, são transferidos volumes adequados de diluente e reagente. Realiza-se uma primeira medida da luminescência das cubetas da “série B”. Em seguida, completa-se o volume dessas cubetas com o conteúdo das cubetas da “série A”. Após períodos de tempo são realizadas novas medidas da luminescência.

As seguintes etapas foram utilizadas para a amostra de efluente de suinocultura, nesta metodologia:

a) Descongelou-se e ativou-se a bactéria *V.fisheri*. Adicionou-se 1000 µL de solução de reconstituição em uma cubeta, posicionando-a no aparelho

Microtox, deixando-a no mínimo 10 min para a estabilização da temperatura. Abriu-se a ampola de bactéria e adicionou-se a solução com a temperatura já estabilizada, homogeneizando a mistura por 30 seg. Em seguida, transferiu-se a mistura de volta para a cubeta, retornando-a ao mesmo local no aparelho.

b) Aguardou-se 15 min para a completa reativação da bactéria.

Procedimento realizado com a amostra:

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

d) Adicionou-se 1000 µL de diluente nas cubetas da fileira A e C1 a C4 e aguardou-se 5 min.

e) Em F3, adicionou-se 150 µL de bactéria e homogeneizou-se com cuidado. Em seguida, transferiu-se 100 µL da solução de F3 para B1. A partir deste momento, cronometrou-se 15 min. Repetiu-se a transferência para o restante da fileira B e D.

f) Na localização da cubeta C5, adicionou-se 250 µL de ajuste osmótico (NaCl 22 %) e 2500 µL da amostra. Homogeneizou-se a mistura 5 vezes, e descartou ao final 750 µL. Então, transferiu-se 1000 µL para C4 e homogeneizou-se.

g) Realizou-se o mesmo procedimento de C4→C3, C3→C2, C2→C1, C1→A5, A5→A4, A4→A3, A3→A2 e descartou-se 1000 µL da solução final de A2.

Colocou-se a cubeta B1 no leitor e apertou-se a tecla *set* (pois esta cubeta é o controle), depois a tecla *read* e anotou-se o valor.

Realizou-se o mesmo procedimento para o restante da fileira B e a fileira D.

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

Após medir os 15 min fizeram-se as leituras de cada amostra, como foi dito anteriormente. Os dados foram inseridos no software para obter a curva e o grau de toxicidade da amostra.

4.7 Processo de ozonização

4.7.1 Reator

Os experimentos de ozonização foram realizados em um reator de vidro de borossilicato fabricado pela Adonex. Este contém uma base de madeira fixa, que suporta todo o reator, e as específicas dimensões do reator tubular é de 420 mm e 4 polegadas de diâmetro interno, com capacidade volumétrica de 4 litros. Em sua extensão vertical são distribuídos três entradas, duas de mesmo lado situadas nos pontos de 220 e 400 mm de altura para entrada de reagentes ou reciclo, respectivamente; outra oposta a 50 mm de altura para aeração do sistema; uma saída com torneira ao fundo para coleta do efluente tratado (Figura 15).

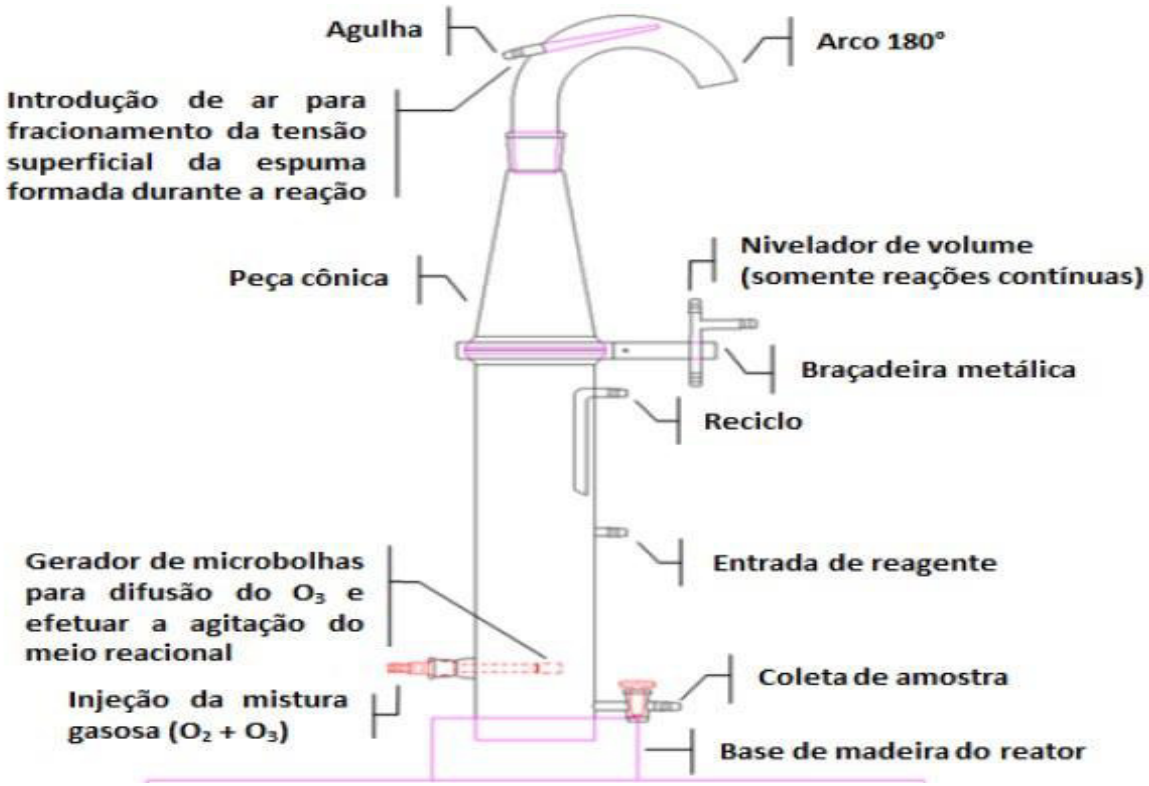
Uma braçadeira metálica fixa o reator a uma peça cônica com saída esmerilhada no topo. Essa saída conecta-se à parte esmerilhada de um arco tubular de vidro de 180º, com uma agulha fixada na curvatura, que está ligado a um tubo plástico para a formação do reciclo, possibilitando fracionar a tensão superficial da espuma formada, pela introdução de ar comprimido pela agulha, diretamente após a mesma passar pela metade do arco no topo do reator, que torna possível o retorno ao processo através de bomba de pulso, para evitar perdas de reagentes e de efluente.

A aeração do sistema foi feita por pedra porosa, para garantir a difusão do ozônio no sistema, que com o borbulhamento, também promove a agitação do meio reacional. O reator pode ser operado em batelada, com reciclo ou em sistema contínuo, sendo que para os dois últimos uma adaptação é realizada por uma peça de vidro de três vias situada na braçadeira metálica, cuja função consiste em nivelar o volume de operação do sistema desejado.

O reator da Figura 16 foi utilizado por Ferreira (2015) em tratamentos oxidativos com significativos resultados. Assim, não há necessidade de projetar um reator, uma vez que o mesmo pode operar em processo batelada, contínuo e semi-batelada com reciclo.

Como o tratamento do efluente de suinocultura não forma espuma, não se fez necessário o uso dos aparatos de reciclo (braçadeira metálica, peça cônica, arco 180°).

Figura 16 - Esquematização e explicação do reator de borossilicato utilizado no processo oxidativo avançado.



Fonte: Ferreira, 2015.

4.8 Planejamento experimental

4.8.1 Experimentos exploratórios para Ozonização

Primeiramente, foi realizado o processo de ozonização com 1 L de efluente, com três pH diferentes (4,0; 7,6; 9,0), para avaliar-se a significância do processo de ozonização para o efluente de suinocultura. Para entender a cinética da reação, retirou-se alíquotas de 30 em 30 minutos, num período de 4 horas.

Para a formação do ozônio, utilizou-se o ar atmosférico como fonte de O_2 para o ozonizador, através de um compressor de ar, visando reduzir o custo do processo, e usando a mesma potência de 86 W no ozonizador. A vazão de ar atmosférico no compressor foi de aproximadamente 2,0 L min^{-1} (pressão de 8 kgf cm^{-2}).

A remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização catalítica é influenciada por diversos fatores, tais como tempo de tratamento, dose de ozônio aplicada (potência), vazão de oxigênio e pH.

4.8.2 Experimentos exploratórios para Ozonização Catalítica

Foi realizado o processo de ozonização catalítica para reagir com 1 L de efluente em pH 3,5 com variação de Fe^{2+} (1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}) como catalisador e retirando-se alíquotas nos tempos 0, 1 e 2 h. Assim foi possível avaliar a significância do processo de ozonização catalítica para o efluente de suinocultura.

Posteriormente à reação de oxidação, foi realizado, no meio reacional, o condicionamento do pH para um valor aproximadamente de 7,0, utilizando-se solução de NaOH a 50 % m/m. Para o processo de precipitação, principalmente dos íons de ferro, a adição controlada da solução alcalina com a agitação manual e com constante medida do pH foi conduzida em um béquer. Após decantação e filtração com papel de filtro qualitativo, uma alíquota da solução residual tratada foi armazenada para as análises posteriores de controle. Todo o produto pouco solúvel em meio alcalino (precipitado) foi seco e também armazenado.

4.8.3 Delineamento fatorial fracionado 2^{3-1} com dois pontos centrais e duplicata para Ozonização com cal hidratada

O primeiro planejamento fatorial fracionado foi realizado para o processo de pré-tratamento através da ozonização com cal hidratada, composto de três fatores em dois níveis, em duplicata. O planejamento fatorial fracionado utilizou um ponto central como delineamento, também em duplicata, para, assim, avaliar as significâncias e interações dos parâmetros analisados no tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.

Os fatores avaliados foram concentração de cal (A), volume de floculante (B) e tempo (C) do meio reacional. As concentrações de cal: 1,0 g L^{-1}, 2,0 g L^{-1} e 3,0 g L^{-1} para 1 L de efluente. Os volumes de polímero floculante a 0,1 % m/v: 0,5 mL, 0,75 mL e 1,0 mL e os tempos de reação foram de 30, 45 e 60 minutos.

Neste planejamento fatorial, a vazão de ar atmosférico no compressor foi igual a 2,0 L min^{-1} com pressão de 8 kgf cm^{-2} e potência de 86 W no ozonizador.

As Tabelas 11 e 12 apresentam todas as variáveis com os respectivos níveis selecionados e a matriz exploratória fatorial fracionada, respectivamente.

Tabela 11 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura.

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Cal (g L^{-1})	A	1,0	2,0	3,0
Polímero (mL)	B	0,50	0,75	1,00
Tempo	C	30	45	60

Fonte: Próprio Autor

Tabela 12 - Matriz experimental fatorial fracionada 2^{3-1}, em duplicatas aleatórias, no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C
1	1	-1	-1
2	-1	1	-1
3	1	1	1
4	1	-1	-1
5	0	0	0
6	0	0	0
7	1	1	1
8	-1	1	-1
9	-1	-1	1
10	-1	-1	1

Fonte: Próprio Autor

4.8.4 Novo delineamento fatorial fracionado 2^{3-1} com dois pontos centrais e duplicata para Ozonização com cal hidratada

O primeiro planejamento fatorial fracionado não apresentou um resultado considerado satisfatório. Portanto, realizou-se um novo delineamento para o processo de pré-tratamento por meio da ozonização com cal hidratada, composto novamente de três fatores em dois níveis, em duplicata. O planejamento fatorial fracionado também utilizou um ponto central como delineamento, também em duplicata, para, assim, avaliar as significâncias e interações dos parâmetros analisados no tratamento do efluente de suinocultura por ozonização catalítica.

Os fatores avaliados, como nos experimentos anteriores, foram concentração de cal (A), volume de floculante (B) e tempo (C) do meio reacional. As novas concentrações de cal: 2,0 g L^{-1}, 4,0 g L^{-1} e 6,0 g L^{-1} para 1 L de efluente. Os volumes de polímero floculante a 0,1 % m/v: 2,0 mL, 3,0 mL e 4,0 mL e os tempos de reação permaneceram os mesmos: 30, 45 e 60 minutos.

Neste planejamento fatorial, a vazão de ar atmosférico no compressor foi igual a 2,0 L min^{-1} com pressão de 8 kgf cm^{-2} e potência de 86 W no ozonizador.

As Tabelas 13 e 14 apresentam todas as variáveis com os respectivos níveis selecionados e a matriz exploratória fatorial fracionada, respectivamente.

Tabela 13 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura.

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Cal (g L^{-1})	A	2,0	4,0	6,0
Polímero (mL)	B	1,0	2,0	3,0
Tempo	C	30	45	60

Fonte: Próprio Autor

Tabela 14 - Matriz experimental fatorial fracionada 2^{3-1}, em duplicatas aleatórias, no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C
1	1	-1	-1
2	-1	1	-1
3	1	1	1
4	1	-1	-1
5	0	0	0
6	0	0	0
7	1	1	1
8	-1	1	-1
9	-1	-1	1
10	-1	-1	1

Fonte: Próprio Autor

4.8.5 Trajetória de máxima inclinação para Ozonização com cal hidratada

Após constatar os melhores resultados para a ozonização com cal hidratada, realizou-se novos experimentos para encontrar a melhor concentração de cal para o tratamento do efluente de interesse, utilizando o método da trajetória de máxima inclinação. Neste planejamento, foram utilizados o fator A (concentração de cal) nas concentrações de 6,0 g L^{-1}, 8,0 g L^{-1} e 10,0 g L^{-1} e os fatores B e C dos experimentos anteriores ajustados no nível baixo: 1,0 mL de Polímero e 30 minutos de reação, respectivamente.

Assim como nos outros experimentos propostos, utilizou-se sempre a mesma potência de ozônio (86 W) durante todo o processo.

As Tabelas 15 e 16 apresentam as variáveis com os respectivos níveis selecionados e a matriz exploratória, respectivamente.

Tabela 15 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura.

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Cal (g L^{-1})	A	6,0	8,0	10,0
Polímero (mL)	B	1,0	1,0	1,0
Tempo	C	30	30	30

Fonte: Próprio Autor

Tabela 16 - Matriz experimental no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C
1	-1	-1	-1
2	0	-1	-1
3	1	-1	-1

Fonte: Próprio Autor

4.9 Delineamento fatorial fracionado 2^{4-1}, com três pontos centrais e duplicata, partindo do sobrenadante do efluente pré-tratado utilizando um novo tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton

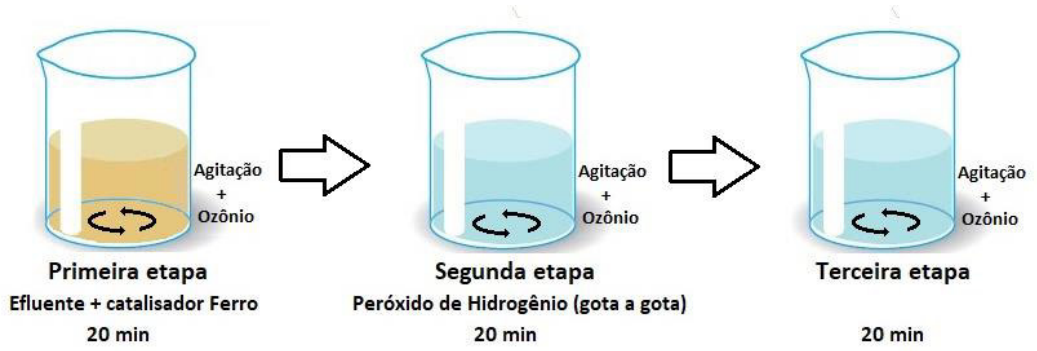
Após o tratamento físico-químico preliminar, a avaliação das características analíticas do efluente filtrado mostrou que era necessário um pós-tratamento químico. Em função ainda do alto valor nas concentrações da sua carga orgânica residual, optou-se por um tratamento químico híbrido. Para esse tratamento oxidativo, um planejamento fatorial fracionado foi realizado para o processo de tratamento do efluente residual (sobrenadante filtrado), previamente tratado com a ozonização com cal hidratada, composto de quatro fatores em dois níveis e em duplicata. O planejamento fatorial fracionado utilizou um ponto central como delineamento em triplicata para, assim, avaliar as significâncias e interações dos parâmetros analisados no tratamento do efluente de suinocultura por ozonização catalítica.

Os fatores avaliados foram potência do ozonizador (A), quantidades de catalisador Fe^{2+} (B) e de peróxido de hidrogênio (C) e pH (D) do meio reacional. As potências do ozonizador foram: 86,0 W; 64,5 W e 43,0 W. As concentrações do catalisador Fe^{2+}: 1,0 g L^{-1}, 2,0 g L^{-1} e 3,0 g L^{-1} correspondem a 5 g, 10 g e 15 g de $FeSO_4.7H_2O$ com 99,0 % m/m de pureza para 1 L de efluente. A solução de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ foi preparada a aproximadamente 30 % m/v, diluindo o catalisador, primeiramente, em ácido sulfúrico técnico (H_2SO_4 a 98 % m/m), devido à baixa solubilidade, e, então, em água. Os volumes de peróxido de hidrogênio a 30 % m/v foram: 0,0 mL, 5,0 mL e 10,0 mL, o que correspondem as concentrações de 0,0 g, 1,5 g e 3,0 g por litro de efluente, respectivamente. Os valores de pH dos meios reacionais foram ajustados em: 3,0; 3,5 e 4,0.

Neste planejamento fatorial, os experimentos propostos utilizaram sempre a mesma vazão de ar atmosférico no compressor igual a 2,0 L min^{-1} com pressão de 8 kgf cm^{-2}. O pH foi ajustado buscando sempre a catálise homogênea em função concomitante da solubilização e cinética do íon ferroso.

Resumidamente, a solução catalítica foi adicionada ao efluente e o pH foi ajustado com ácido sulfúrico industrial 98 % m/m. O sistema do reator foi montado, e ligou-se o ozonizador. A reação de ozonização catalítica sucedeu-se por 20 minutos, sempre medindo e, se necessário, corrigindo o pH com solução de H_2SO_4 5 eq L^{-1}. Posteriormente, concomitantemente a solução de peróxido foi adicionada gota a gota (somente para o nível alto e ponto central do fator C), também, por 20 minutos e, assim, deixou-se reagir por mais 20 minutos, totalizando 1 hora de tratamento. O esquema do tratamento está resumido na Figura 17.

Figura 17 - Esquema do tratamento partindo do sobrenadante do efluente pré-tratado utilizando um novo tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton



Fonte: Próprio Autor

Posteriormente à reação de oxidação, foi realizado o condicionamento do pH no meio reacional para um valor aproximadamente de 7,0, utilizando-se solução de NaOH a 50 % m/m. Para o processo de precipitação, principalmente dos íons de ferro, a adição controlada da solução alcalina com a agitação manual e com constante medida do pH foi conduzida em um béquer. Após decantação e filtração com papel de filtro qualitativo, uma alíquota da solução residual tratada foi armazenada para as análises posteriores de controle. Todo o produto pouco solúvel em meio alcalino (precipitado) foi seco a 100 °C e também armazenado.

As Tabelas 17 e 18 apresentam as variáveis com os respectivos níveis estabelecidos, e a matriz exploratória, respectivamente, do processo químico híbrido de tratamento.

Tabela 17 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação catalítica com Fenton para o efluente de suinocultura.

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Potência O_3 (W)	A	43,0	64,5	86,0
Catalisador Fe^{2+} (g L^{-1})	B	1,0	2,0	3,0
H_2O_2 30 % (mL)	C	0,0	5,0	10,0
pH	D	3,0	3,5	4,0

Fonte: Próprio Autor

Tabela 18 - Matriz experimental no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com Fenton.

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

(Continua)

(Continuação)

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D
15	1	1	-1	-1
16	1	-1	1	-1
17	-1	1	-1	1
18	-1	-1	-1	-1
19	1	1	1	1

Fonte: Próprio Autor

4.9.1 Trajetória de máxima inclinação para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton

Após constatar os melhores resultados para o novo tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton, foram realizados novos experimentos para encontrar a melhor concentração de peróxido de hidrogênio para o tratamento do efluente de interesse, utilizando o método da trajetória de máxima inclinação. Nestes experimentos, foram utilizados o fator A (potência do ozonizador), do experimento descrito no item 4.9, ajustado no nível alto: 86,0 W; o fator B (catalisador Fe^{2+}) foi ajustado no nível baixo: 1,0 g L^{-1}; o fator D (pH) foi ajustado no nível médio: 3,5 ; para o fator C (volume de peróxido de hidrogênio), utilizou-se os volumes de 10,0 mL, 13,0 mL e 15,0 mL, para cada litro de efluente, na concentração de 30 % m/v e empregou-se, também, os volumes de 5,0 mL, 6,5 mL e 7,5 mL, na concentração de 60 % m/v, para verificar a influência da concentração do peróxido de hidrogênio na reação.

Da mesma forma que o experimento descrito no item 4.9, o condicionamento do pH para um valor aproximadamente de 7,0 foi realizado no meio reacional, posteriormente à reação de oxidação, utilizando-se solução de NaOH a 50 % m/m. Para o processo de precipitação, principalmente dos íons de ferro, a adição controlada da solução alcalina com a agitação manual e com constante medida do pH foi conduzida em um béquer. Após decantação e filtração com papel de filtro qualitativo, uma alíquota da solução residual tratada foi armazenada para as análises posteriores de controle. Todo o produto pouco solúvel em meio alcalino (precipitado) foi seco e também armazenado. As Tabelas 19 a 22 apresentam as variáveis com os respectivos níveis selecionados e as matrizes exploratórias, respectivamente.

Tabela 19 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura com peróxido de hidrogênio 30 % m/v.

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Potência O_3 (W)	A	86,0	86,0	86,0
Catalisador Fe^{2+} (g L^{-1})	B	1,0	1,0	1,0
H_2O_2 30 % (mL)	C	10,0	13,0	15,0
pH	D	3,5	3,5	3,5

Fonte: Próprio Autor

Tabela 20- Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura com peróxido de hidrogênio 60 % m/v.

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Potência O_3 (W)	A	86,0	86,0	86,0
Catalisador Fe^{2+} (g L^{-1})	B	1,0	1,0	1,0
H_2O_2 60 % (mL)	C	5,0	6,5	7,5
pH	D	3,5	3,5	3,5

Fonte: Próprio Autor

Tabela 21 - Matriz experimental no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização combinada com Fenton com peróxido de hidrogênio 30 % m/v.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D
1	1	-1	-1	0
2	1	-1	0	0
3	1	-1	1	0

Fonte: Próprio Autor

Tabela 22 - Matriz experimental no estudo de tratamento de efluente de suinocultura por ozonização combinada com Fenton com peróxido de hidrogênio 60 % m/v.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D
1	1	-1	-1	0
2	1	-1	0	0
3	1	-1	1	0

Fonte: Próprio Autor

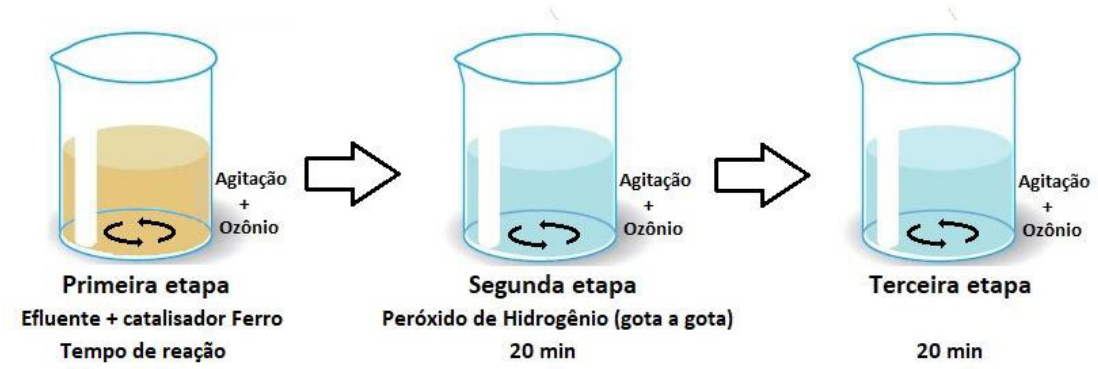
4.9.2 Avaliação da variável Tempo de reação na primeira etapa do tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton

Após a definição dos melhores ajustes de cada variável, efetuou-se, ainda, três experimentos exploratórios com o intuito de buscar uma redução ainda maior nas porcentagens de COT e DQO. Constatou-se que, após avaliação da primeira etapa do tratamento, ainda ocorria variação de pH, indicando que a reação não havia alcançado o equilíbrio, consequentemente, não atingindo sua completa conversão. Assim, realizou-se novos experimentos para encontrar o melhor tempo de reação para a primeira etapa do tratamento.

Nestes experimentos, foram utilizados o fator A (potência do ozonizador), do experimento anterior, ajustado no nível alto: 86,0 W, o fator B (catalisador Fe^{2+}) foi ajustado no nível baixo: 1,0 g L^{-1}, para o fator C (volume de peróxido de hidrogênio) foi ajustado no nível médio: 13,0 mL, na concentração de 30 % m/v, e o fator D (pH) foi ajustado no nível médio: 3,5.

Desta forma, alterou-se apenas a variável Tempo de reação na primeira etapa do tratamento, onde apenas o catalisador Ferro é adicionado ao efluente e o pH é ajustado com ácido sulfúrico industrial 98 % m/m. Nos experimentos do planejamento descrito no item 4.9, após a adição do catalisador e ajuste do pH, o ozonizador era ligado e a reação de ozonização catalítica ocorria somente por 20 minutos, ~~e~~ corrigindo-se o pH. Os novos tempos estipulados para a primeira etapa de reação (efluente com o catalisador Ferro, em meio ácido) foram alterados para: 30 min, 40 min e 50 min. As próximas etapas do tratamento ocorriam da mesma maneira que os experimentos do planejamento descrito no item 4.9. A solução de peróxido de hidrogênio 30 % m/v foi adicionada gota a gota durante 20 minutos e, então, a reação ocorreu por mais 20 minutos, totalizando 1h10, 1h20 e 1h30 de tratamento, respectivamente. O esquema do tratamento está resumido na Figura 18.

Figura 18 - Esquema da avaliação da variável Tempo de reação na primeira etapa do tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton



Fonte: Próprio Autor

Da mesma forma que os experimentos descritos nos itens 4.9 e 4.9.1, o condicionamento do pH para um valor aproximadamente de 7,0 foi realizado no meio reacional, também posteriormente à reação de oxidação, utilizando-se solução de NaOH a 50 % m/m. Para o processo de precipitação, principalmente dos íons de ferro, a adição controlada da solução alcalina com a agitação manual e com constante medida do pH foi conduzida em um béquer. Após decantação e filtração com papel de filtro qualitativo, uma alíquota da solução residual tratada foi armazenada para as análises posteriores de controle. Todo o produto pouco solúvel em meio alcalino (precipitado) foi seco e também armazenado.

Tabela 23 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura.

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Potência O_3 (W)	A	86,0	86,0	86,0
Catalisador Fe^{2+} (g L^{-1})	B	1,0	1,0	1,0
H_2O_2 30 % (mL)	C	13,0	13,0	13,0
pH	D	3,5	3,5	3,5
Tempo 1ª etapa (min)	E	30,0	40,0	50,0

Fonte: Próprio Autor

4.10 Delineamento Exploratório para obtenção de Fertilizantes a partir dos resíduos sólidos obtidos por meio dos tratamentos com ozonização com cal hidratada e ozonização catalítica combinada com Fenton

Os tratamentos do efluente de suinocultura geraram dois resíduos sólidos (um proveniente da ozonização com cal hidratada e outro da ozonização catalítica com Fenton) ambos contendo grande quantidade de matéria orgânica e nutrientes. Submeteu-se à secagem os sólidos precipitados dos dois tratamentos, separadamente, em estufa a 100 ºC, e à maceração, para obter homogeneidade perfazendo, assim, dois fertilizantes distintos (fertilizante de Cal e fertilizante de Ferro).

Os fertilizantes foram testados da seguinte forma: solo sem fertilizante (ambos fatores no nível baixo); solo somente com fertilizante de Cal (fator A em nível alto e B em nível baixo); solo somente com fertilizante de Ferro (fator A em nível baixo e fator B em nível alto) e solo com ambos os fertilizantes (ambos fatores em nível alto). Também foi testado o solo no ponto central com ambos fertilizantes com ambos fatores em nível médio.

Foram avaliadas duas variáveis (concentrações do fertilizante de Cal e fertilizante de Ferro), seguindo o manual da Embrapa, de acordo com a composição do fertilizante, sendo a quantidade máxima de 1,5 g por Kg de solo, para o fertilizante com Cal, e 0,50 g por Kg de solo, para o fertilizante com Ferro (Tabela 24). Os experimentos foram realizados de modo a encontrar o melhor crescimento da espécie de planta testada.

Tabela 24 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o cultivo da espécie *Schinus molle*

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Médio (0)	Alto (+)
Fertilizante Cal (g Kg^{-1})	A	0	0,75	1,50
Fertilizante Ferro (g Kg^{-1})	B	0	0,25	0,50

Fonte: Próprio Autor

Para os experimentos, foi utilizada a espécie de planta *Schinus molle*, conhecida popularmente como aroeira-salsa. Essa espécie é oriunda do Parque Ecológico do Taboão, localizada na cidade de Lorena, sendo muito utilizada para fins de ornamentação, principalmente na região da Zona da Mata de Minas Gerais

(MAFIA, et. al., 2004). Essa espécie foi escolhida principalmente pois apresentar um rápido crescimento. As mudas de *Schinus molle* foram plantadas em sacos plásticos, com capacidade para 500 g, com 1 mês de idade, e o seu crescimento foi acompanhado durante 60 dias.

Como meio de cultura, foi utilizado o solo Argissolo Vermelho-Amarelo de textura média, sendo um solo bastante representativo da região de estudo.

Foi utilizado para esse experimento o delineamento de experimentos fatorial 2^2, com triplicata em todos os pontos, e triplicata no ponto central, sendo as vaiáveis A (concentração de Fertilizante de Cal) e B (concentração de Fertilizante de Ferro).

Na Tabela 25, está representado a matriz experimental para o cultivo das mudas de aroeira-salsa.

Tabela 25 - Matriz experimental exploratória fatorial 2^2, em triplicatas aleatórias, para o cultivo da espécie *Schinus molle* com o uso do fertilizante

Ensaio	Fator A	Fator B
1	1	-1
2	1	-1
3	-1	-1
4	0	0
5	1	1
6	-1	-1
7	0	0
8	-1	1
9	-1	1
10	-1	1
11	1	1
12	-1	-1
13	1	-1
14	1	1
15	0	0

Fonte: Próprio Autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização analítica do efluente *in natura*

Os parâmetros analisados na caracterização do efluente de suinocultura *in natura* estão na Tabela 26.

Tabela 26 - Características físico-químicas do efluente de suinocultura *in natura* com os valores permitidos pelas legislações para descarte.

Parâmetro	Valores Médios	CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	FEEMA NT-202. R-10	CONAMA 430/11 Artigo 16
Cor Aparente (mg Pt-Co L^{-1})	3751	-	Ausente	-
COT (g L^{-1})	380,1	-	-	-
DBO (g O_2 L^{-1})	2049	60 ou Remoção de 80%	Remoção de 70% ou 90%	Remoção de 60%
DQO (g O_2 L^{-1})	1588	-	-	-
Fenol (mg L^{-1})	6,7	0,5	0,2	0,5
N-NH_3 (mg L^{-1})	1,2	-	10	20
N-org (mg L^{-1})	293,6	-	-	-
Óleos e Graxas (mg L^{-1})	1101	100	50[2]	70[1]
Fósforo (mg L^{-1})	163,3	-	1,0	0,02
Coliformes Totais / 100mL (NMP)[3]	$>10^8$	-	-	-
E. Coli / 100mL (NMP)[3]	$>10^8$	-	-	-
pH	7,6	5,0-9,0	5,0-9,0	5,0-9,0
Sólidos Totais (mg L^{-1})	6549	-	-	-
Sólidos Totais Fixos (mg L^{-1})	1898	-	-	-
Sólidos Totais Voláteis (mg L^{-1})	4651	-	-	-
Surfactantes (mg L^{-1})	0,12	-	-	-
Turbidez (NTU)	5380	-	-	-

(-) parâmetros não listados. [1] soma de óleos vegetais e gordura animal (50 mg L^{-1}) e óleos minerais (20 mg L^{-1}), [2] soma de óleos vegetais e gordura animal (30 mg L^{-1}) e óleos minerais (20 mg L^{-1}), [3] NMP - número mais provável.

Fonte: Próprio autor.

As águas residuárias de suinocultura, dentro de suas características, possui pH aproximadamente neutro dentro dos parâmetros aceitáveis para descarte. O efluente é caracterizado por uma coloração muito escura esverdeada. A cor ambiente é a cor aparente, composta de substâncias dissolvidas e coloidais, que dão aspecto turvo.

O efluente *in natura* apresentou valor significativo para turbidez, provavelmente devido à presença de alta concentração de matéria orgânica dissolvida proveniente das fezes dos animais e outras substâncias presentes na ração dos mesmos.

A concentração de surfactantes foi de 0,12 mg L^{-1}. Mesmo sendo uma concentração baixa, a presença deste parâmetro foi detectada, provavelmente, devido à limpeza do local que é lavado com água em abundância e, esporadicamente, devido ao uso de detergente quando há a necessidade de mover os animais e limpar as baias para a chegada de novos suínos provenientes de um estágio anterior, por exemplo, da creche para o crescimento.

Apesar da DQO não ser elencada como parâmetro de controle de descarte em águas pelas legislações ambientais, é um fator de muita importância, por auxiliar na avaliação das características de um efluente, por exemplo, na determinação do grau de recalcitrância de um composto em função da relação com a DBO, indicando a sua biodegradabilidade. Também, por ser um parâmetro de resposta mais rápida, o valor alto na concentração de DQO (g/L) para esse efluente está relacionado a grande quantidade de matéria orgânica passíveis de oxidação pelo método analítico.

A concentração da DBO do dejeto suíno pode variar entre 30000 a 52000 mg L^{-1} (OLIVEIRA, 1993). Porém, se tratando de águas residuárias, esse valor pode variar muito dependendo da quantidade de água usada na lavagem nas baias. No caso do efluente usado no presente trabalho, este valor foi de 2049 mg O_2 L^{-1}.

Um parâmetro importante que pode ser analisado é a sua relação DBO_5/DQO, que pode gerar um índice de biodegradabilidade. De acordo com a Companhia Ambiental de São Paulo (CETESB), esta relação é diferente para diversos resíduos, que podem ser alterados por tratamento biológico. Essa razão DBO_5/DQO pode ser uma forma de vários pesquisadores expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental, servindo de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes.

Com os resultados obtidos das águas residuárias de suinocultura, a média da relação DBO_5/DQO foi de 1,29. Um resíduo pode ser considerado biodegradável quando a razão de biodegradabilidade alcança valores iguais ou superiores a 0,3 (KARRER et al., 1997). Desta forma, pode-se supor que o tratamento mais indicado seja por processos biológicos, porém os tratamentos convencionais demandam

uma grande área. Desta forma, os tratamentos físico-químico e químico propostos seriam mais adequados para o reuso da água tratada em hortas e para a própria suinocultura.

As concentrações de Fósforo e de Nitrogênio estão muito elevadas, 163,3 mg L^{-1} para o Fósforo e 294,8 mg L^{-1} para o Nitrogênio total, para o descarte em corpos hídricos, de acordo com as legislações vigentes.

Apesar de as análises de sólidos totais, fixo e volátil não constarem na legislação, são fatores qualitativos importantes para determinar uma avaliação complementar da característica do efluente. A presença de sólidos totais dissolvidos no efluente de suinocultura de 6549 mg L^{-1}, demonstra que cerca de 71 % destes sólidos devem corresponder a carga orgânica, enquanto apenas 29 % para a fração da carga inorgânica. A concentração de sólidos encontrada é devida, provavelmente, por este efluente ter característica de alto volume de insumos químicos orgânicos provenientes dos resíduos dos suínos.

Os Coliformes Totais e os Termotolerantes (*E. Coli*) apresentaram um teor muito elevado, maiores que 10^8 NMP em 100 mL, o que sugere uma grande atenção, no que diz respeito à qualidade do solo agrícola, se esse efluente for aplicado sem o devido tratamento.

A concentração de óleos e graxas como parâmetro avaliado é justificado devido à grande quantidade de gordura presente no organismo dos suínos. Pode ser observado a concentração bastante elevada deste parâmetro (1101 mg L^{-1}).

As concentrações dos elementos metálicos preconizados nas legislações para descarte, entre outros, estão apresentadas na Tabela 27. Estes metais são referentes ao Artigo 18 da CETESB, NT-202. R-10 da FEEMA e Artigo 16 do CONAMA, e se encontram em níveis não prejudiciais aos tratamentos biológicos, porém não são adequados para descartes em corpos receptores. As concentrações de metais encontradas no efluente não indicam alto potencial poluidor, comparado a estes parâmetros inorgânicos.

Tabela 27 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de suinocultura *in natura.*

Parâmetro	Valores Médios	CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	FEEMA NT-202. R-10	CONAMA 430/11 Artigo 16
Alumínio (mg L^{-1})	5,414	-	3,00	-
Arsênio (mg L^{-1})	0,098	0,20	0,10	0,50
Bário (mg L^{-1})	1,772	5,00	5,00	5,00
Boro (mg L^{-1})	ND	5,00	5,00	5,00
Cádmio (mg L^{-1})	ND	0,20	0,10	0,20
Cálcio (mg L^{-1})	301,634	-	-	-
Chumbo (mg L^{-1})	0,197	0,50	0,50	0,50
Cobalto (mg L^{-1})	ND	-	1,00	-
Cobre (mg L^{-1})	4,233	1,00	0,50	1,00
Cromo total (mg L^{-1})	ND	5,00	0,50	1,10
Estanho (mg L^{-1})	ND	4,00	4,00	4,00
Lítio (mg L^{-1})	0,098			
Ferro Total (mg L^{-1})	17,523	15,0	15,0	15,0
Magnésio (mg L^{-1})	42,134	-	-	-
Manganês (mg L^{-1})	2,658	1,00	1,00	1,00
Mercúrio (mg L^{-1})	ND	0,01	0,01	0,01
Níquel (mg L^{-1})	ND	2,00	1,00	2,00
Potássio (mg L^{-1})	303,5	-	-	-
Prata (mg L^{-1})	ND	0,02	0,10	0,10
Selênio (mg L^{-1})	ND	0,02	0,05	0,30
Sódio (mg L^{-1})	172,3	-	-	-
Vanádio (mg L^{-1})	ND	-	4,00	-
Zinco (mg L^{-1})	9,451	5,00	1,00	5,00

(-) parâmetros não listados; ND – não detectado.

Fonte: Próprio autor.

Dentre os metais pesados, o Cu e o Zn apresentaram valores acima do aceitável pelas legislações, com valores de 4,233 e 9,451 mg L^{-1}, respectivamente. Estes metais têm sido motivo de maior preocupação, pois estes são componentes importantes do suplemento dietético de rações e de formulações de antibióticos, aumentando, desta forma, os riscos de contaminação.

O cobre é inserido na alimentação dos suínos como microelemento essencial e influencia o crescimento. Segundo Scherer e Baldissera (1994), o cobre é um componente de grande importância na suplementação mineral de rações e nas formulações de antibióticos aos suínos. Segundo Pereira (2006), os valores mais elevados de cobre são encontrados nas fases creche e na fase terminação. Já o Zn apresenta maiores concentrações nas fases crescimento, creche e terminação.

Segundo Pereira (2006), a concentração de K nos estercos animais está relacionada com a quantidade dos alimentos consumidos e ao tamanho do animal medido em peso vivo. Em média, 85 % do K_2O são excretados pelos animais nas fezes, por esse motivo a alta concentração de potássio presente no efluente.

5.3 Avaliação da redução de COT e DQO no tratamento por ozonização em experimentos exploratórios

Pode-se avaliar os resultados das Tabelas 28, 29 e 30 que apresentam os percentuais de redução do COT e DQO das condições experimentais no tratamento por ozonização do efluente de suinocultura. As análises de DQO foram realizadas com amostras filtradas e não filtradas, o que permite uma avaliação melhor da degradação da carga dissolvida e total.

Ao avaliar os resultados, pode-se observar o percentual de redução média de COT e DQO com uma variação mínima de 13,8 % (pH alcalino) e máxima de 30,6 % (pH ácido) para COT, e variação mínima de 17,8 % e 17,0 % (pH alcalino) e máxima de 34,7 % e 35,1 % (pH ácido) para DQO não filtrado e filtrado, respectivamente.

Tabela 28 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para pH = 4,0

Tempo (h)	COT F (%)	DQO nF (%)	DQO F (%)
0:00	0,0	0,0	0,0
0:30	6,9	6,7	13,0
1:00	11,7	19,8	15,3
1:30	16,3	20,3	19,8
2:00	25,3	31,4	24,1
2:30	27,3	33,2	34,1
3:00	29,2	30,8	34,6
3:30	30,6	34,7	35,1
4:00	30,0	34,9	34,7

nF- não filtrado, F- filtrado.

Fonte: Próprio Autor

Tabela 29 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para pH = 7,6

Tempo (h)	COT F (%)	DQO nF (%)	DQO F (%)
0:00	0,0	0	0
0:30	1,7	1,3	4,6
1:00	2,4	10,4	10,5
1:30	13,2	10,9	12,2
2:00	16,8	18,4	20,3
2:30	18,1	17,7	19,8
3:00	16,2	18,8	20,8
3:30	16,6	18,4	19,5
4:00	16,8	18,2	19,5

nF- não filtrado, F- filtrado.

Fonte: Próprio Autor

Tabela 30 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para pH = 9,0

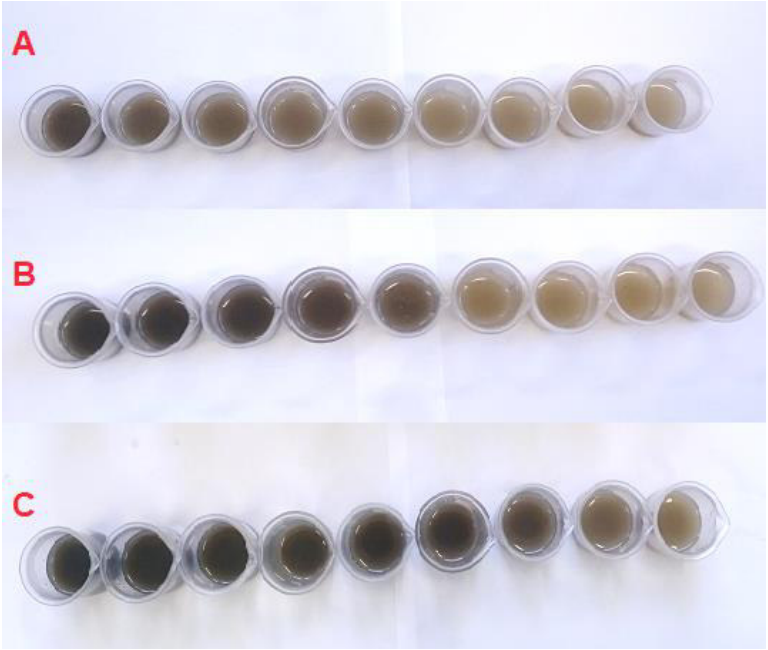
Tempo (h)	COT F (%)	DQO nF (%)	DQO F (%)
0:00	0,0	0,0	0,0
0:30	3.,5	1,2	2,5
1:00	3,7	5,5	3,0
1:30	7,4	5,6	8,7
2:00	12,2	8,1	11,2
2:30	11,4	11,4	9,7
3:00	12,6	10,5	10,4
3:30	13,8	17,8	17,0
4:00	12,8	16,9	16,5

nF- não filtrado, F- filtrado.

Fonte: Próprio Autor

Para o experimento realizado em pH ácido, notou-se que o tempo de reação foi relevante até o tempo de aproximadamente 2,5 a 3,0 horas e, após esse tempo de reação, as reduções de COT e DQO mantiveram-se relativamente constantes. Para o segundo e terceiro experimentos (pH=7,6 e pH alcalino), o tempo de reação foi significativo, para as remoções de COT e DQO, até o tempo de aproximadamente 2,0 a 2,5 horas. Na Figura 19, tem-se a foto das alíquotas retiradas durante o tratamento por ozonização do efluente de suinocultura nos três diferentes pHs.

Figura 19 - Alíquotas retiradas durante o tratamento por ozonização do efluente de suinocultura nos três diferentes pHs.



A- pH = 4,0; B- pH = 7,6; C- pH = 9,0

Fonte: Próprio autor.

Com os resultados das Tabelas 28, 29 e 30 e com a Figura 19, foi possível identificar que essas não foram as melhores condições experimentais, e concluiu-se que somente o tratamento com ozonização não seria capaz de degradar o efluente de suinocultura devido à baixa degradação apresentada, de apenas 35,1 % para DQO (filtrada) e 30,6 % para COT. Com isso, foi realizado o tratamento com ozonização catalítica.

O efeito do pH pode ser observado nos experimentos de ozonização realizados. Em condições ácidas (pH ≤ 4), onde o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, obteve-se redução máxima de 34,9 e 35,1 % para DQO não filtrado e filtrado, respectivamente. Em pH alcalino, onde o mecanismo se torna predominantemente indireto (reações radicalares), obteve-se redução máxima de 17,8 %, para DQO não filtrada, e 17,0 %, para DQO filtrada. Em pH em torno de 7,6 a redução máxima foi de 18,8 % para DQO não filtrado e 20,8 % para DQO filtrado. Com pH em torno de 7, ambos mecanismos podem estar presentes e outros fatores (como tipo do composto alvo e presença de metais de transição) irão favorecer para determinar a extensão de cada um deles.

Portanto, analisando-se os resultados obtidos, de acordo com a remoção de DQO e COT, o pH ácido apresentou maior eficiência.

5.4 Avaliação da redução de COT e DQO no tratamento por ozonização catalítica em experimentos exploratórios

As Tabelas 31, 32 e 33 apresentam os percentuais de redução do COT e DQO, com amostras filtradas, das condições experimentais no tratamento por ozonização catalítica durante 2 horas do efluente de suinocultura, retirando-se amostras de 20 em 20 minutos.

O objetivo de usar o catalisador (Fe^{2+}) é aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na remoção da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional. Porém, o excesso do catalisador também pode interferir na velocidade da oxidação, com o consumo do radical hidroxila.

Com os resultados das Tabelas 31, 32 e 33, observa-se que o percentual de redução média de COT e DQO, obteve uma variação mínima de 19,8 % (concentração de Fe^{2+} 2,0 g L^{-1}) e máxima de 25,3 % (concentração de Fe^{2+} 3,0 g L^{-1}) para COT, e variação mínima de 16,8 % (concentração de Fe^{2+} 2,0 g L^{-1}) e máxima de 21,1 % (concentração de Fe^{2+} 1,0 g L^{-1}) para DQO.

Tabela 31 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 3,0 g L^{-1}

Tempo (h)	COT (%)	DQO (%)
0:00	0,0	0,0
0:20	2,3	3,7
0:40	9,2	8,1
1:00	13,3	7,4
1:20	17,1	12,6
1:40	22,5	15,5
2:00	25,3	19,3

Fonte: Próprio Autor

Tabela 32 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 2,0 g L^{-1}

Tempo (h)	COT (%)	DQO (%)
0:00	0,0	0,0
0:20	5,2	4,0
0:40	10,7	8,7
1:00	12,1	10,6
1:20	15,6	12,1
1:40	14,6	15,3
2:00	19,8	16,8

Fonte: Próprio Autor

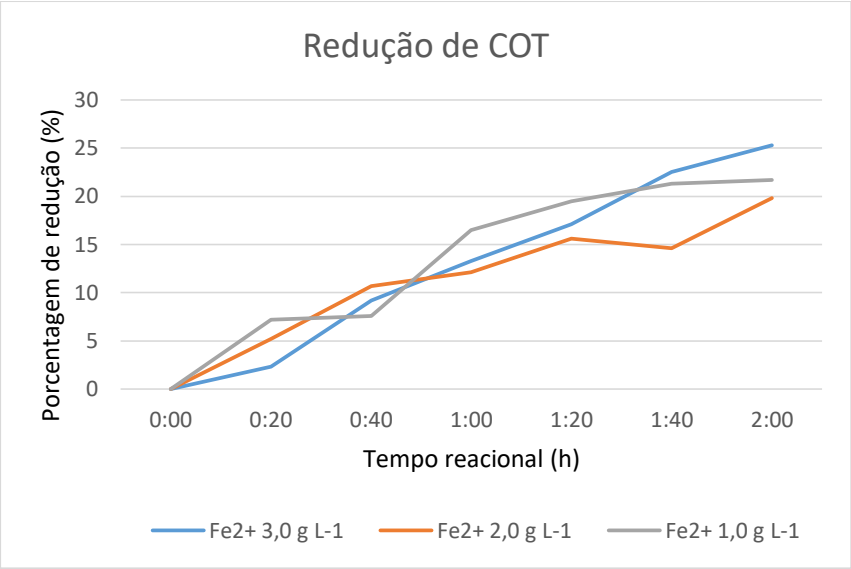
Tabela 33 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 1,0 g L^{-1}

Tempo (h)	COT (%)	DQO (%)
0:00	0,0	0,0
0:20	7,2	10,3
0:40	7,6	11,5
1:00	16,5	15,1
1:20	19,5	18,0
1:40	21,3	21,1
2:00	21,7	20,4

Fonte: Próprio Autor

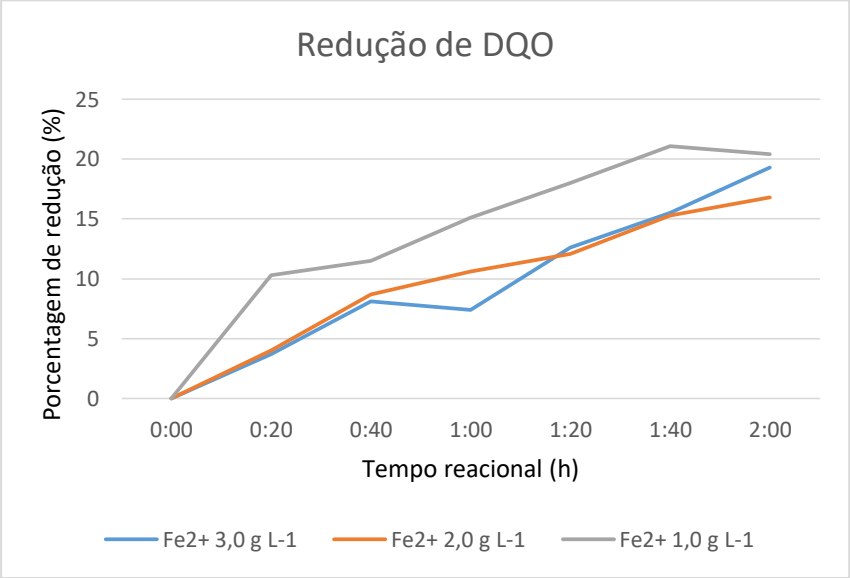
Para melhor visualização dos resultados, as Figuras 20 e 21 apresentam gráficos com os percentuais de redução de COT e DQO dos experimentos exploratórios para a ozonização catalítica para as concentrações de Fe^{2+} a 1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}. Pode-se observar que os percentuais de redução apresentam uma semelhança e os resultados foram poucos expressivos.

Figura 20 - Percentuais de redução de COT de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}



Fonte: Próprio Autor

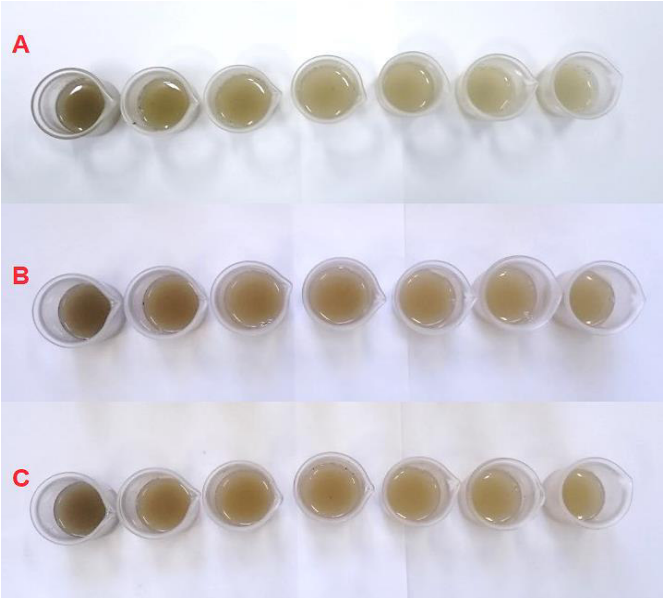
Figura 21 - Percentuais de redução de DQO de experimentos exploratórios para ozonização para concentração de Fe^{2+} 1,0; 2,0 e 3,0 g L^{-1}



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 22, podem ser observadas alíquotas retiradas durante o tratamento por ozonização do efluente de suinocultura com as diferentes concentrações de Fe^{2+}.

Figura 22 - Alíquotas retiradas durante o tratamento por ozonização do efluente de suinocultura com as diferentes concentrações de Fe^{2+}.



Concentração de Fe^{2+}: A- 3,0 g L^{-1}; B- 2,0 g L^{-1} e C- 1,0 g L^{-1}.
Fonte: Próprio autor.

Com os resultados apresentados nas Tabelas 31, 32 e 33 e na Figura 22, pode-se verificar que, com essas condições experimentais, também houve uma degradação pouco satisfatória, e conclui-se que apenas o tratamento com ozonização catalítica não foi suficiente para o descarte do efluente de suinocultura em água superficial, tampouco para reuso (objetivo central do trabalho), visto que a máxima degradação foi de apenas 25,3 % para COT e de 21,1 % para DQO. Com isso, realizou-se um pré-tratamento por meio da ozonização com cal hidratada.

5.5 Avaliação da redução de COT e DQO por meio do tratamento de ozonização com cal hidratada em experimentos exploratórios

Na Tabela 35, são apresentados os percentuais de redução do COT e DQO, das condições experimentais no tratamento por ozonização com cal hidratada para o efluente de suinocultura, sendo esses realizados aleatoriamente como experimentos exploratórios.

Tabela 34 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura.

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Cal (g L^{-1})	A	1,0	2,0	3,0
Polímero (mL)	B	0,50	0,75	1,00
Tempo	C	30	45	60

Fonte: Próprio Autor

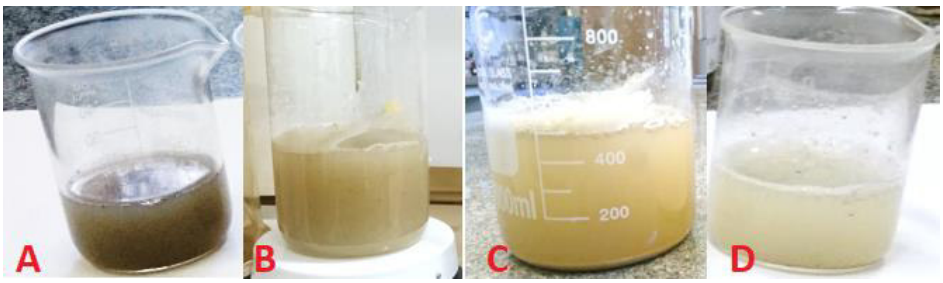
Tabela 35 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para tratamento de efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada.

Ensaio	Fator			% Red. COT	% Red. DQO
	A	B	C		
1	1	-1	-1	1,3	2,5
2	-1	1	-1	1,4	1,7
3	1	1	1	25,2	26,8
4	1	-1	-1	0,9	1,2
5	0	0	0	13,4	13,5
6	0	0	0	11,5	10,9
7	1	1	1	17,4	18,1
8	-1	1	-1	0,9	6,2
9	-1	-1	1	6,6	7,9
10	-1	-1	1	11,6	9,2

Fonte: Próprio Autor

Com os resultados da Tabela 35, observa-se que o percentual de redução média de COT e DQO, obteve uma variação máxima de 25,2 % para COT e variação máxima de 26,8 % para DQO, ambos com todos os fatores ajustados no nível alto (Figura 23).

Figura 23 - Efluente de suinocultura antes (A), durante (B) e após o pré-tratamento por meio da ozonização com cal hidratada não filtrado (C) e filtrado (D).



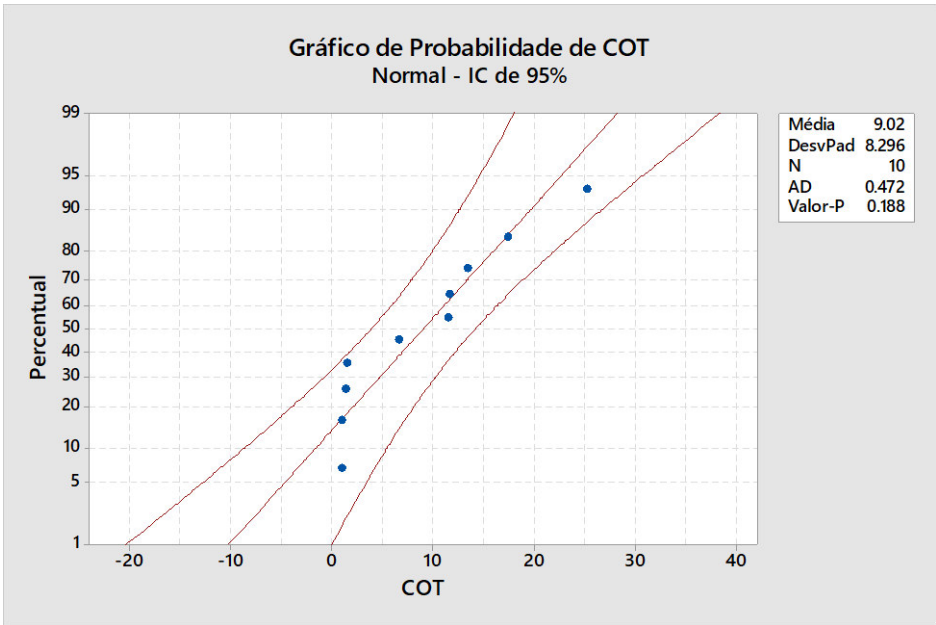
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 23, pode-se observar que o efluente se encontra, ainda, com aspecto turvo, após 30 minutos de decantação e após a filtração. Somente com os resultados obtidos a partir da Tabelas 35 e da Figura 23 não é possível avaliar e otimizar as variáveis do processo. Desta forma, o conjunto das respostas de redução de COT e DQO foram avaliadas em função das análises estatísticas geradas pelo programa Minitab 18.

5.5.1 Probabilidade normal do delineamento exploratório para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.

Primeiramente, construiu-se o gráfico de probabilidade de redução percentual de cada variável de saída, para a verificação da normalidade dos dados experimentais do planejamento. O princípio fundamental da análise estatística baseia-se em uma distribuição normal. Os gráficos apresentam uma análise qualitativa do comportamento normal do tratamento estudado. Quando não existem desvios acentuados de normalidade, os pontos devem estar distribuídos de forma satisfatória ou próxima ao longo da reta de distribuição normal. Caso contrário, estes devem estar dentro do intervalo de confiança.

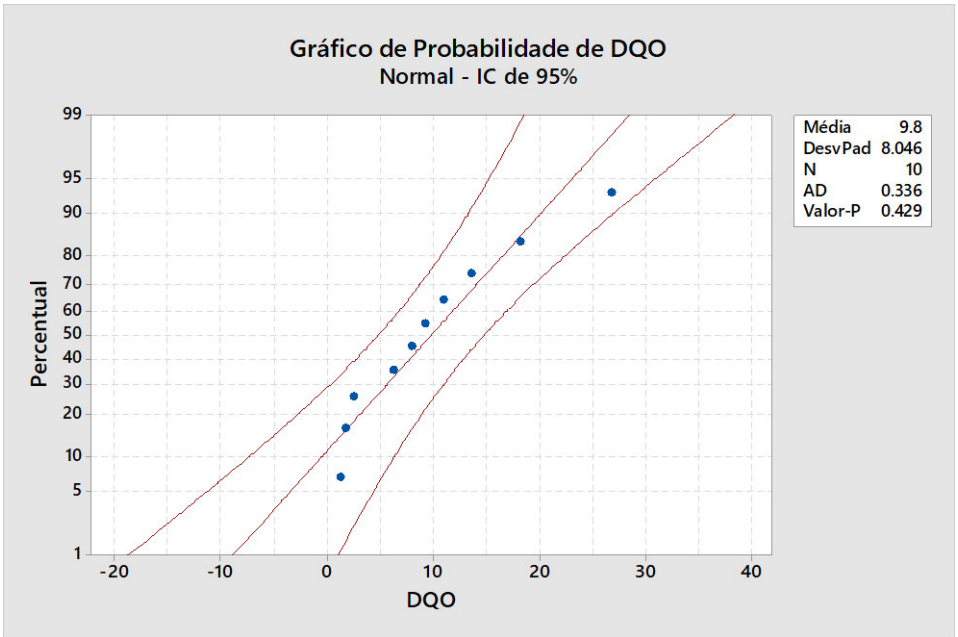
Figura 24 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de COT.



Fonte: Próprio autor.

Numericamente, as respostas foram obtidas pelo método de Anderson-Darling, no qual os dados seguem uma distribuição normal quando o p-valor maior que 0,05. As reduções percentuais de COT no planejamento experimental são observadas na Figura 24, apresentando uma distribuição normal, pois possui p-valor maior que 0,05.

Figura 25 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO.



Fonte: Próprio autor.

A redução percentual de DQO no planejamento experimental que pode ser observada na Figura 25, também apresenta uma distribuição normal, com p-valor maior que 0,05.

Com a análise da probabilidade normal, pode verificar-se que, apesar de desalinhados sobre a reta normal, todos os pontos experimentais analisados, para COT e DQO, provenientes da matriz fatorial 2^{3-1}, encontram-se distribuídos dentro do limite de erro experimental (intervalo de confiança), para o nível de 95 %, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais.

5.5.2 Resíduos para as respostas de remoção de COT e DQO para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.

Os gráficos de resíduos contra valores ajustados, mostrados nas Figuras 26 e 27, auxiliam a constatar a qualidade de uma regressão linear. Para isso, deve-se avaliar se a hipótese de mínimos quadrados está sendo satisfeita e, em caso positivo, afirmar que a regressão produzirá estimativas de coeficientes não viciados com a variância mínima (BRUNS; SCARMINIO; BARROS NETO, 2003).

A resposta de remoção de COT e DQO é utilizada para verificar a qualidade do ajuste em quatro gráficos de resíduos: o gráfico de probabilidade normal, histograma, resíduos versus ajustes e resíduos versus ordem de observação. As Figuras 26 e 27 representam cada um desses gráficos para as remoções de COT e DQO, respectivamente.

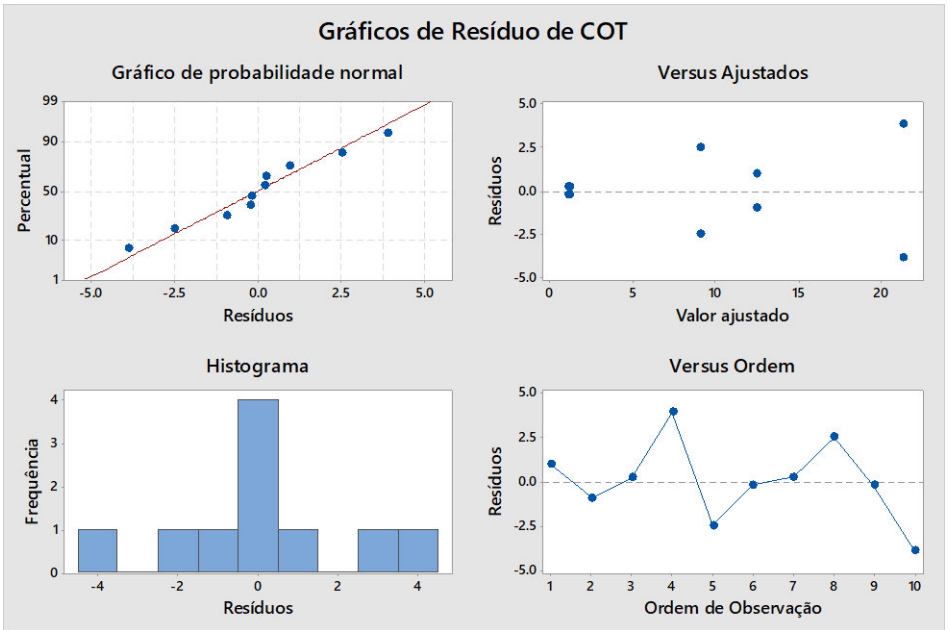
O gráfico de probabilidade normal verifica a distribuição dos resíduos. Neste gráfico, quando não existem desvios acentuados de normalidade, os pontos estarão distribuídos próximos à reta de distribuição normal.

O gráfico de resíduos versus ajustes analisa se a variância é constante. Nessa análise, os pontos são aleatoriamente distribuídos em torno do zero e caso não possua comportamento ou tendência, a variância é considerada constante.

O histograma verifica se os resíduos são assimétricos e se os dados são correlacionados uns com os outros. O gráfico deve apresentar um padrão aleatório ao redor da linha central para que seja considerado os valores de resíduos independentes e tenham um ajuste preciso.

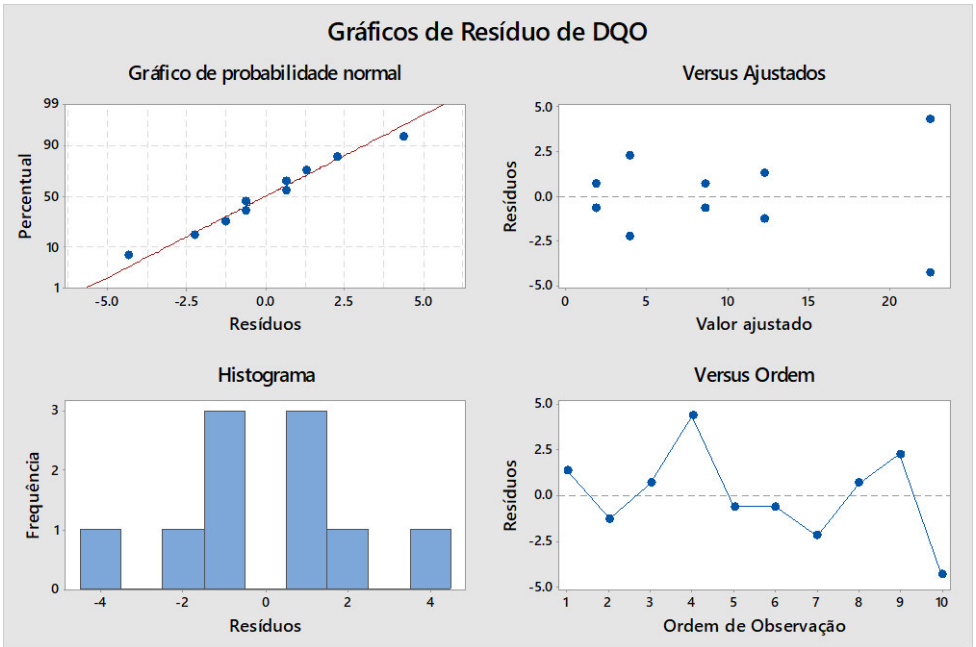
As Figuras 26 e 27 que se referem à remoção de COT e DQO, indicam que a variância da análise não é constante, tendo em vista que ambos apresentam pouca aleatoriedade na distribuição dos pontos no gráfico de resíduos versus ajustes.

Figura 26 - Resíduos para a remoção percentual de COT para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.



Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Resíduos para a remoção percentual de DQO do pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.



Fonte: Próprio autor.

5.5.3 Significância dos fatores do delineamento exploratório para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.

A tabela ANOVA é outra ferramenta estatística que analisa a significância dos resultados, sendo capaz de indicar quais fatores são ou não significativos. Para isto, utiliza-se de um teste de hipóteses em que se rejeitam a hipótese nula quando o p-valor for menor que 0,05. As Tabelas 36 e 37 apresentam a análise de variância para a resposta remoção percentual de COT e DQO, respectivamente.

Tabela 36 - Análise de variância para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Cal (A), Polímero (B) e Tempo (C).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	574,47	143,616	15,98	0,005
Linear	3	545,05	181,685	20,22	0,003
A	1	73,81	73,811	8,21	0,035
B	1	75,03	75,031	8,35	0,034
C	1	396,21	396,211	44,09	0,001
Curvatura	1	29,41	29,412	3,27	0,130
Erro	5	44,93	8,986		
Total	9	619,40			

Fonte: Próprio autor.

Tabela 37 - Análise de variância para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Cal (A), Polímero (B) e Tempo (C).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	529,54	132,38	12,48	0,008
Linear	3	515,14	171,71	16,19	0,005
A	1	69,62	69,62	6,56	0,051
B	1	128,00	128,00	12,07	0,018
C	1	317,52	317,52	29,93	0,003
Curvatura	1	14,40	14,40	1,36	0,297
Erro	5	53,04	10,61		
Total	9	582,58			

Fonte: Próprio autor.

A tabela ANOVA indica quais fatores são significativos na remoção de COT e DQO. De acordo com a análise de variância, todas as variáveis estudadas são importantes para a remoção do COT. Para a remoção da DQO, os fatores mais significativos são o polímero e o tempo. Buscando um valor maior na degradação, foram realizados novos experimentos com novas condições de ajuste.

5.6 Nova avaliação da redução de COT e DQO por meio do tratamento de ozonização com cal hidratada em experimentos exploratórios

Os parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura.

Fator	**Simbologia**	**Nível**		
		Baixo (-)	**Central (0)**	**Alto (+)**
Cal (g L^{-1})	A	2,0	4,0	6,0
Polímero (mL)	B	2,0	3,0	4,0
Tempo	C	30	45	60

Fonte: Próprio Autor

Na Tabela 39, são apresentados os percentuais de redução do COT e DQO, das condições experimentais no novo tratamento por ozonização com cal hidratada para o efluente de suinocultura, também realizados aleatoriamente como experimentos exploratórios.

Com os resultados da Tabela 39, observa-se que o percentual de redução média de COT e DQO, obteve uma variação máxima de 37,3 % para COT, com todos os fatores ajustados no nível alto, e variação máxima de 31,0 % para DQO, com o fator Cal (A) no nível alto e fatores Polímero (B) e Tempo (C) no nível baixo (Figura 28).

Tabela 39 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.

Ensaio	Fator			% Red. COT	% Red. DQO
	A	B	C		
1	1	-1	-1	37,3	31,0
2	-1	1	-1	18,6	17,7
3	1	1	1	23,7	22,6
4	1	-1	-1	31,7	29,5
5	0	0	0	21,4	22,1
6	0	0	0	24,1	25,2
7	1	1	1	26,0	21,6
8	-1	1	-1	19,8	20,9
9	-1	-1	1	23,4	22,4
10	-1	-1	1	24,6	22,4

Fonte: Próprio Autor

Na Figura 28, pode-se observar que o efluente se encontra com aspecto menos turvo, se comparado com a Figura 23, após um tempo de decantação de 30 minutos. Os resultados se mostraram satisfatórios para um pré-tratamento, porém não é possível avaliar e otimizar as variáveis do processo. Desta forma, o conjunto das respostas de redução de COT e DQO foram avaliadas em função das análises estatísticas para encontrar a melhor combinação de fatores.

Figura 28 - Efluente de suinocultura antes (A), durante (B) e após o pré-tratamento por meio da ozonização com cal hidratada não filtrado (C) e filtrado (D).

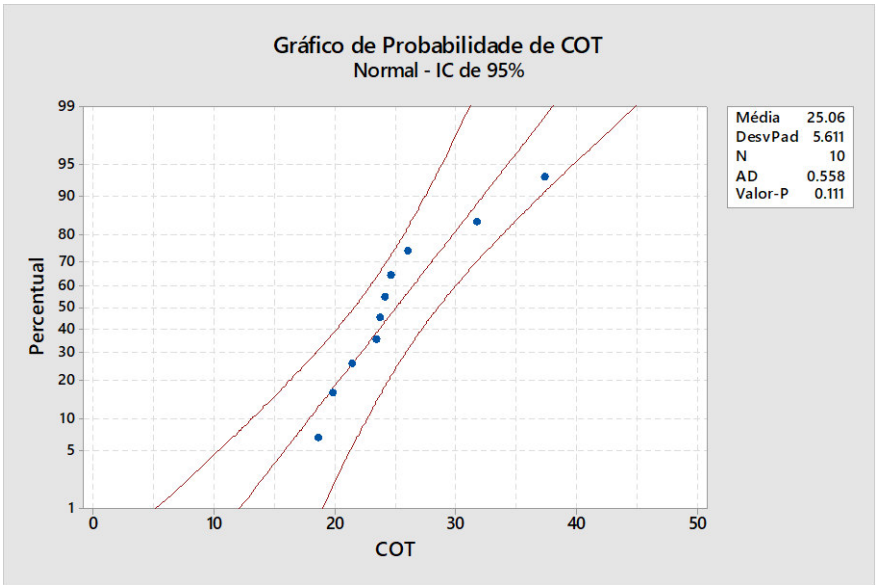
Fonte: Próprio Autor

5.6.1 Probabilidade normal da redução de COT e DQO no novo planejamento do pré-tratamento por ozonização com cal hidratada

Gerou-se o gráfico de probabilidade de redução percentual de cada variável de saída, para verificar a normalidade dos dados experimentais do planejamento, pois o princípio fundamental estatístico, para validar uma análise, se baseia na distribuição normal dos dados experimentais.

Nas Figuras 29 e 30, são apresentados os gráficos da distribuição normal em uma análise qualitativa dos dados experimentais. Por não existir desvios acentuados de normalidade, isto é, os pontos estão distribuídos de forma satisfatória ou próxima ao longo da reta de distribuição normal (principalmente para a variável resposta COT), e os mesmos estão dentro do intervalo de confiança, pode-se validar os dados experimentais.

Figura 29 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de COT.

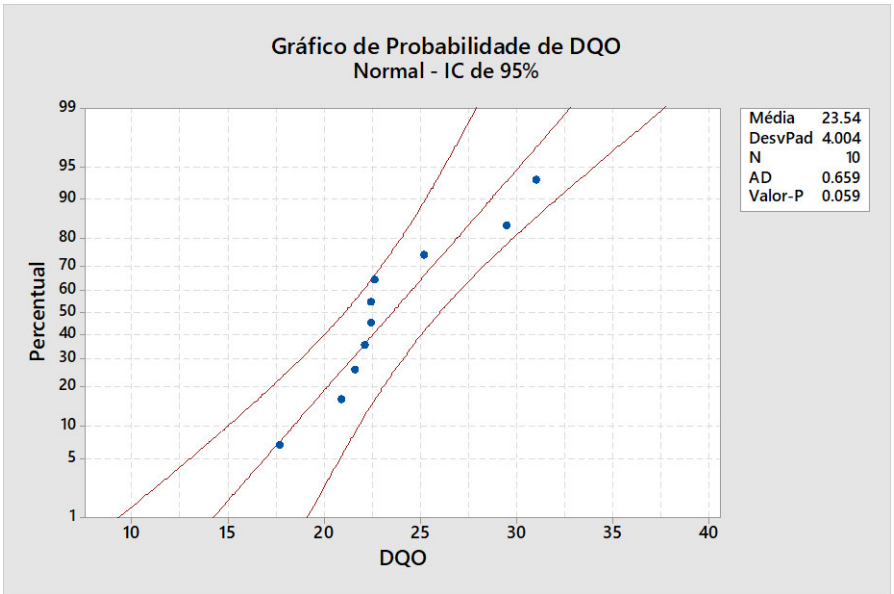


Fonte: Próprio autor.

Também, pelo método de Anderson-Darling as respostas numéricas podem ser avaliadas à distribuição normal quando o p-valor > 0,05, sendo os valores de 0,111 e 0,059 respectivamente para os dados de COT e DQO. Estatisticamente, a hipótese nula é aquela em que não há diferenças no conjunto amostral (neste caso, ter um comportamento normal), e, caso contrário, rejeita-se a nula com p-valor < 0,05. Como ambos os valores de p-valor para COT e DQO foram maiores do que

0,05, eles não podem ser descartados e mostram boa confiabilidade dos pontos experimentais gerados (BRUNS; SCARMINIO; BARROS NETO, 2003).

Figura 30 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO.



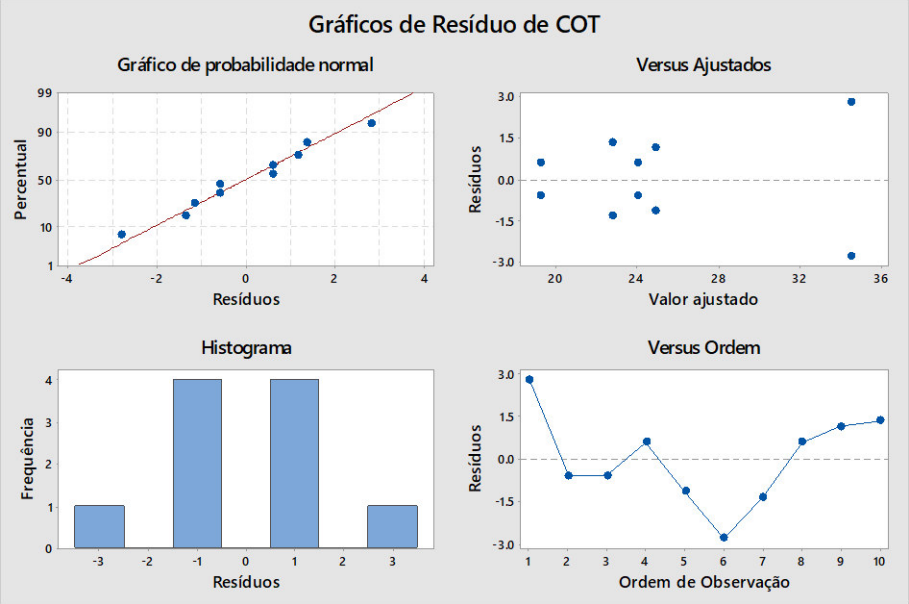
Fonte: Próprio autor.

5.6.2 Resíduos para as respostas de redução de COT e DQO no novo planejamento do pré-tratamento por ozonização com cal hidratada

O gráfico de resíduos para as respostas de remoção de COT e DQO são utilizados para averiguar a qualidade do ajuste em uma regressão e na Análise da Variância (ANOVA- *Analysis of Varience*).

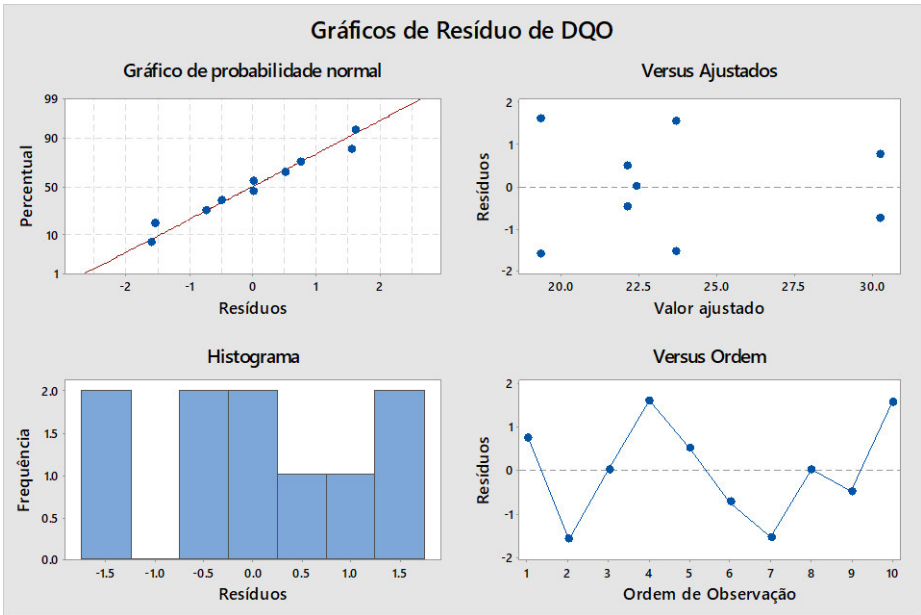
As Figuras 31 e 32 apresentam os gráficos de resíduos para as respostas remoção de COT e remoção de DQO.

Figura 31 - Resíduos para resposta remoção percentual de COT.



Fonte: Próprio autor

Figura 32 - Resíduos para resposta remoção percentual de DQO.



Fonte: Próprio autor.

As Figuras 31 e 32 se referem à remoção de COT e DQO, respectivamente, indicam que os resíduos possuem distribuição normal. Pode-se observar que a variância da análise é constante, tendo em vista que ambos apresentam aleatoriedade na distribuição dos pontos no gráfico de resíduos versus ajustes.

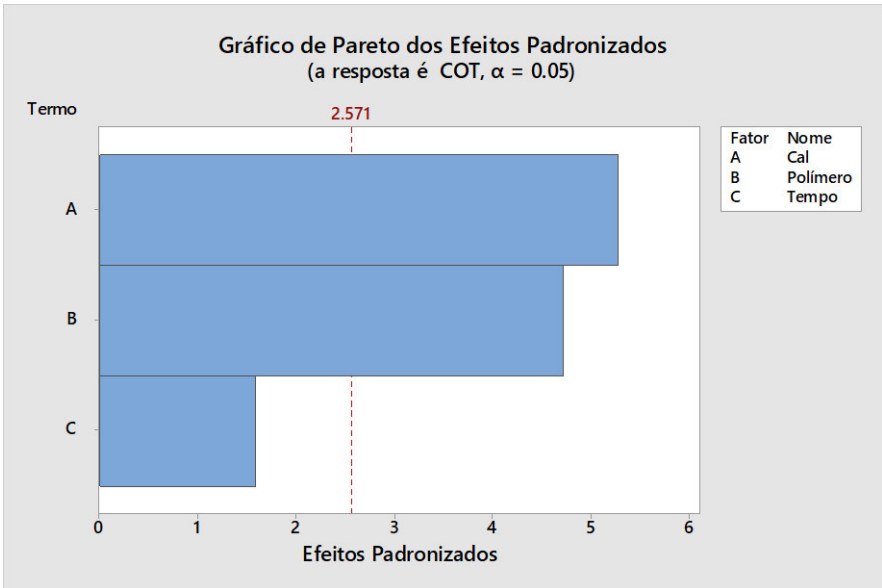
A partir do gráfico de resíduos versus ordem de observação, percebe-se que os resíduos destas análises são independentes, uma vez que ambos os gráficos

não apresentaram um padrão. Apesar de possuir distribuição normal, é possível observar pelo histograma que os resíduos de ambas as respostas apresentam um comportamento assimétrico, isto ocorre devido aos diversos possíveis interferentes.

5.6.3 Significância dos fatores da remoção de COT e DQO no novo planejamento do pré-tratamento por ozonização com cal hidratada

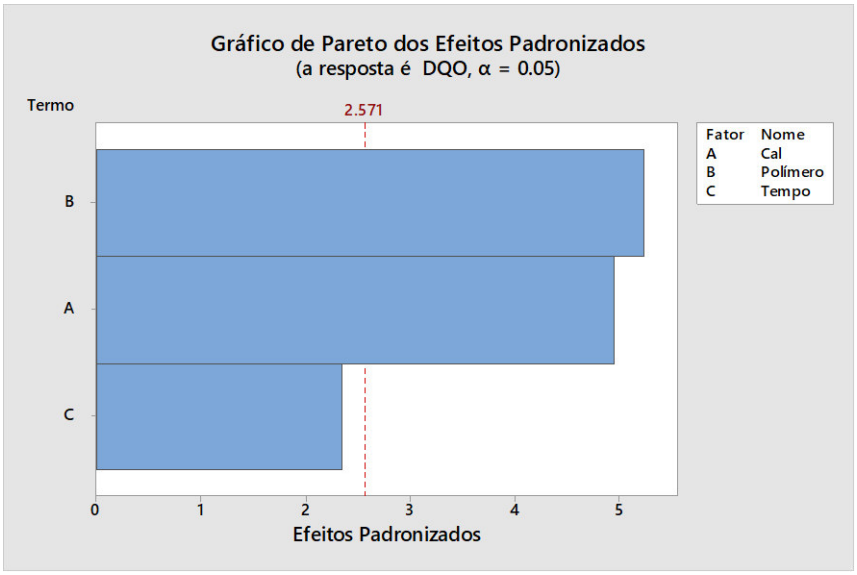
Através do gráfico de Pareto, os fatores são analisados quanto à significância. Neste gráfico, os fatores que cruzam a linha de referência apresentam significância. As Figuras 33 e 34 apresentam o gráfico de Pareto para a remoção percentual de COT e DQO, respectivamente.

Figura 33 - Gráfico de Pareto para remoção percentual de COT.



Fonte: Próprio autor.

Figura 34 - Gráfico de Pareto para remoção percentual de DQO.



Fonte: Próprio autor.

Nos gráficos de COT e DQO, apenas os fatores Cal (A) e Polímero (B) se mostraram significantes numericamente (com 95 % de confiança), mas todos conjuntamente foram importantes para o processo. O fator Tempo (C) não apresentou significância, possivelmente pelos valores dos níveis estarem em regiões otimizadas e não apresentarem acentuadas diferenças. Desta forma, o tempo em nível menor (30 min) foi suficiente para a reação em questão. As Tabelas 40 e 41 apresentam a análise de variância para a resposta remoção percentual de COT e DQO, respectivamente.

Tabela 40 - Análise de variância para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de Cal (A), Polímero (B) e Tempo (C).

Fonte	**Grau de Liberdade (GL)**	**Soma dos Quadrados Ajustada**	**Quadrados Médios (SSQ/GL)**	**Valor F**	**Valor-P**
Modelo	4	259,91	64,978	13,88	0,006
Linear	3	246,57	82,191	17,55	0,004
A	1	130,41	130,411	27,85	0,003
B	1	104,40	104,401	22,30	0,005
C	1	11,76	11,761	2,51	0,174
Curvatura	1	13,34	13,340	2,85	0,152
Erro	5	23,41	4,682		
Total	9	283,32			

Fonte: Próprio autor.

Tabela 41 - Análise de variância para a variável resposta de DQO para os fatores de concentração de Cal (A), Polímero (B) e Tempo (C).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	132,774	33,1935	14,37	0,006
Linear	3	132,744	44,2479	19,15	0,004
A	1	56,711	56,7113	24,55	0,004
B	1	63,281	63,2812	27,39	0,003
C	1	12,751	12,7512	5,52	0,066
Curvatura	1	0,030	0,0303	0,01	0,913
Erro	5	11,550	2,3100		
Total	9	144,324			

Fonte: Próprio autor.

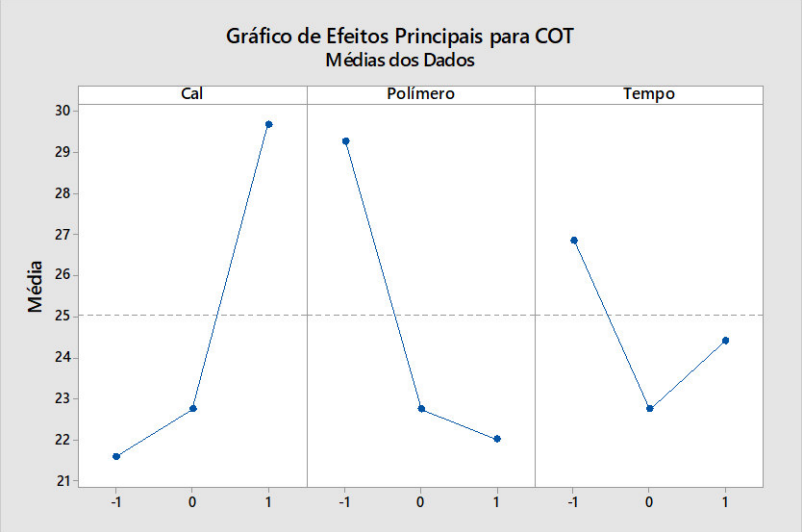
Os resultados apresentados nas Tabelas 40 e 41, da ANOVA, indicam que os fatores Cal (A) e Polímero (B) são significativos na remoção de DQO e COT no pré-tratamento do efluente de suinocultura. Da mesma forma que os gráficos anteriores, fator Tempo (C) apresentou pouca significância, presumivelmente pelos valores dos níveis estarem em regiões otimizadas e não apresentarem acentuadas diferenças. Deste modo, o tempo em nível menor (30 min) foi suficiente para a reação em questão.

5.6.4 Gráficos de Efeitos Principais para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada

Os gráficos de efeitos determinam visualmente quais os fatores são mais influentes no processo, isto é, o efeito principal. Um efeito principal existe quando diferentes níveis de um fator afetam a resposta de forma distinta. As médias das respostas para cada nível são conectas por uma linha. Se esta for horizontal (paralela ao eixo x), não há efeito principal, porém, se a mesma for inclinada, há efeito principal. Quanto mais inclinada esta linha, maior será o efeito (BRUNS; SCARMINIO; BARROS NETO, 2003).

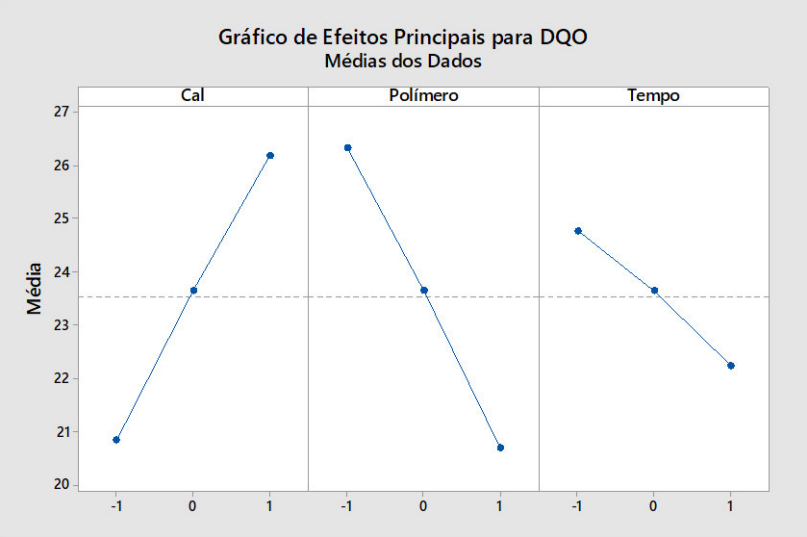
As Figuras 35 e 36 apresentam os gráficos de efeitos principais para a remoção percentual de COT e DQO, respectivamente.

Figura 35 - Efeitos principais para a resposta remoção percentual de COT na precipitação.



Fonte: Próprio autor.

Figura 36 - Efeitos principais para a resposta remoção percentual de DQO na precipitação.



Fonte: Próprio autor.

Com a análise das Figuras 35 e 36 pode-se observar que, para a remoção de COT e DQO, os níveis dos fatores afetam a resposta de maneiras diferentes, indicando que há efeito principal principalmente para Cal (A) e Polímero (B). Os gráficos de efeitos indicam que as maiores médias de degradação para a resposta remoção percentual de COT e de DQO, ocorrem para o nível superior de Cal (A) e inferior para o Polímero (B) e para o fator Tempo (C).

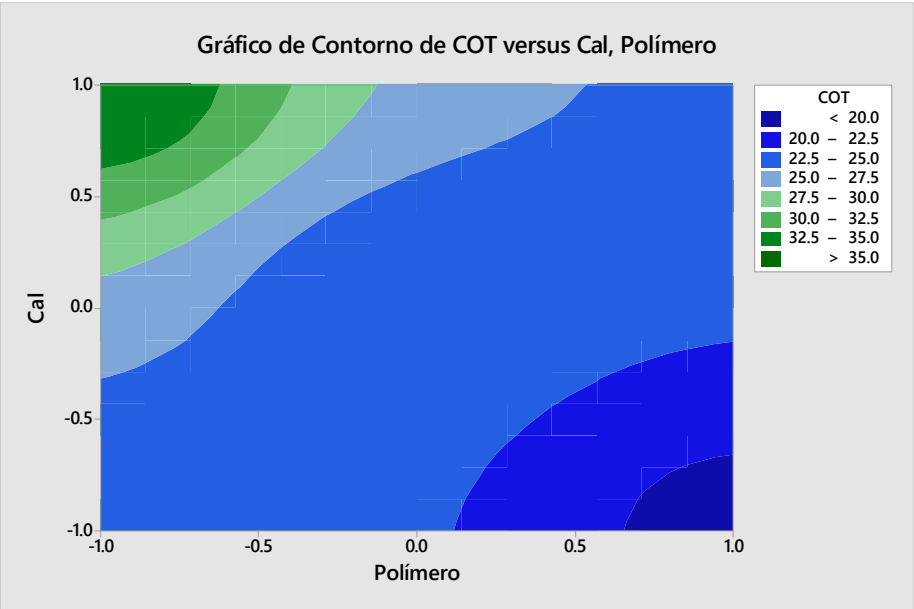
Num primeiro momento, pode ser verificado que a condição de Cal (A) mais favorável é o de maior concentração, o que implicaria numa seleção de agente

floculante (polímero) que melhor condicionaria nesta faixa de concentração. Assim, foi utilizado um polímero aniônico, pois devido à alta densidade de cargas negativas em sua cadeia, este atrai e se liga às moléculas de predominantes cargas positivas. Estes polímeros são comumente usados como agentes clarificantes em decantação e como agentes auxiliares de filtração.

5.6.5 Superfície de Contorno do delineamento do pré-tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada

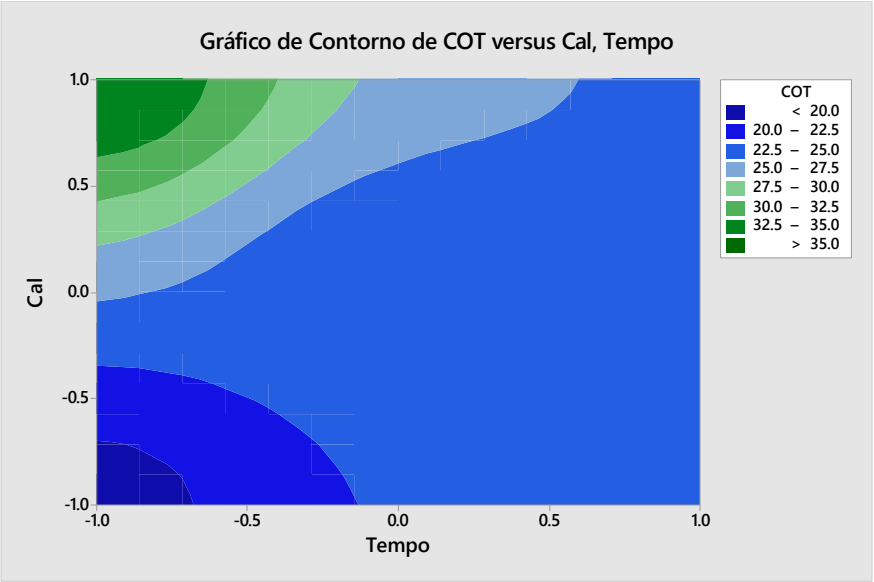
As superfícies de contorno para a resposta de remoção de COT são apresentadas nas Figuras 37 a 39, e para a remoção de DQO nas Figuras 40 a 42. A superfície de contorno ajuda na visualização do comportamento dos experimentos e permite identificar qual a tendência das variáveis do planejamento, podendo ser utilizado para um melhor ajuste dos níveis experimentais.

Figura 37 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Cal (A) e Polímero (B).



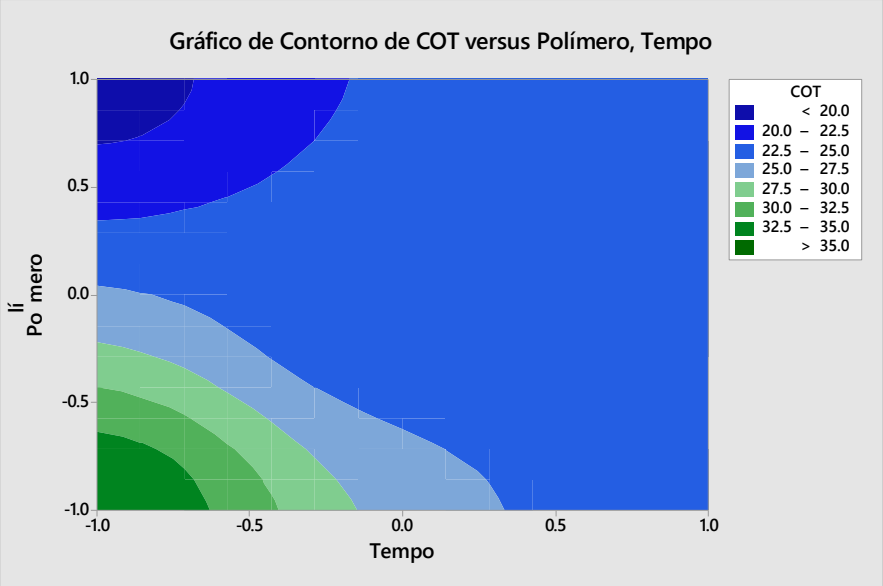
Fonte: Próprio autor.

Figura 38 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Cal (A) e Tempo (C).



Fonte: Próprio autor.

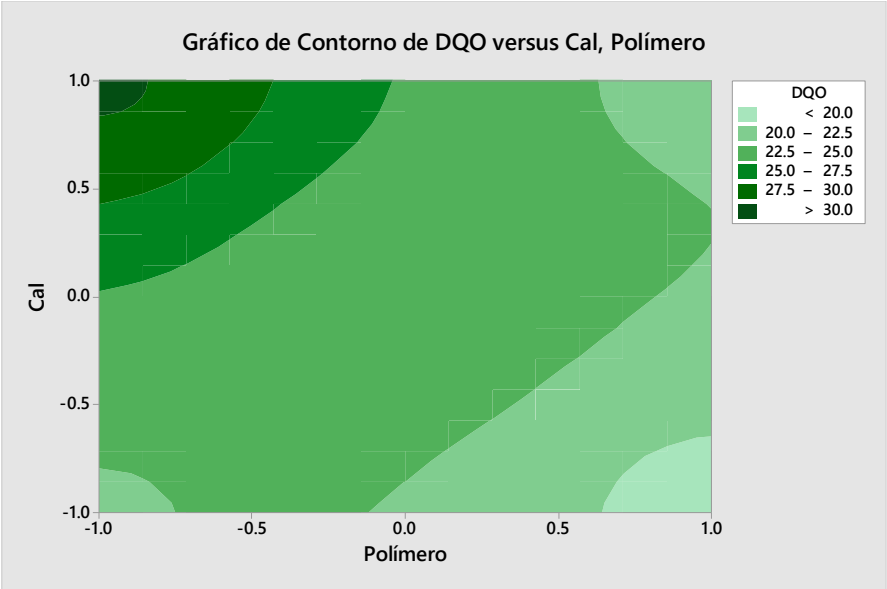
Figura 39 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Polímero (B) e Tempo (C).



Fonte: Próprio autor.

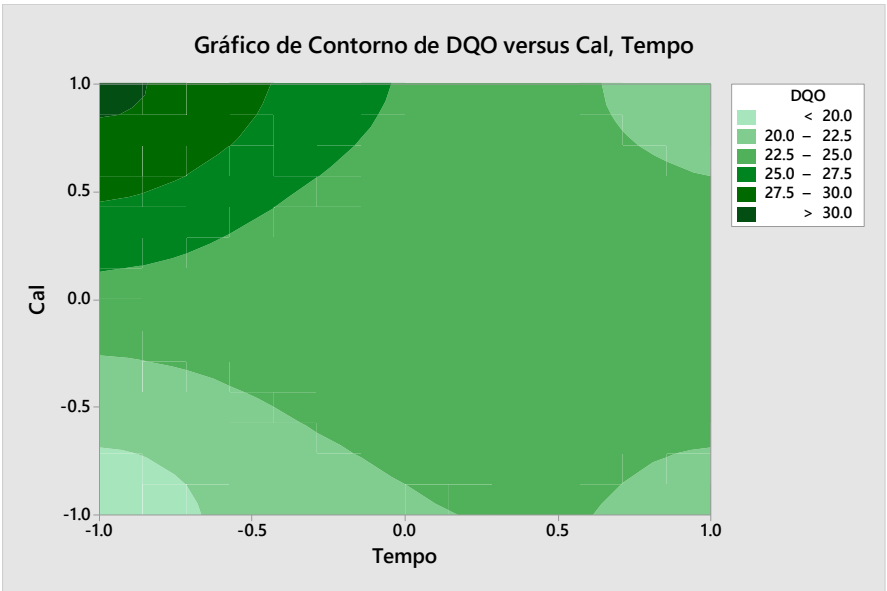
Foi possível verificar que, para a variável resposta COT, as variáveis podem ser ajustadas no nível superior, para Cal (A), e inferior, para os níveis Polímero (B) e Tempo (C). Também pode ser observado que o ponto ótimo ainda pode ser atingido e a tendência de contorno mostra que os níveis das variáveis selecionadas ainda estão fora do domínio avaliado.

Figura 40 - Superfície de contorno de redução percentual de DQO em relação a Cal (A) e Polímero (B).



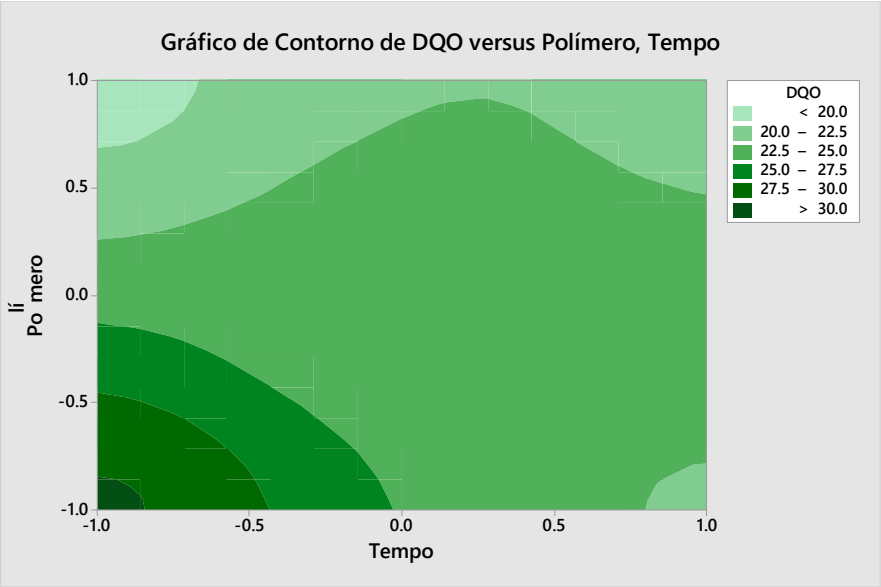
Fonte: Próprio autor.

Figura 41 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação a Cal (A) e Tempo (C).



Fonte: Próprio autor.

Figura 42 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação a Polímero (B) e Tempo (C).



Fonte: Próprio autor.

Da mesma forma que os gráficos de contorno obtidos da variável resposta COT, os resultados para a variável DQO são similares, mostrando que é necessário procurar um ponto otimizado, onde a concentração de Cal (A) deve ser ainda maior e a quantidade de Polímero (B) e o Tempo (C) já chegaram ao limite, devendo ser ajustados nos seus respectivos níveis baixos.

De acordo com o planejamento de pré-tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada, foi proposto um modelo estatístico que mostre o comportamento do processo no efluente.

A Equação 67 representa a modelagem codificada obtida, tendo como fator de resposta o percentual de redução COT.

$$\% \, COT_{red.} = 25{,}637 + 4{,}037.A - 3{,}612.B - 1{,}212.C - 2{,}89 \, Pt \, Ct \quad (67)$$

Onde:

A: nível do fator A (concentração de Cal);

B: nível do fator B (volume de Polímero a 0,1 % m/v);

C: nível do fator C (tempo);

Pt Ct: nível do Ponto Central.

Este modelo matemático apresenta um R^2 igual 91,74 % das variações em torno da média. Desta forma, a otimização das variáveis é feita no nível máximo (+1) para o fator A e baixo (-1) para os níveis B e C, com 6,0 g L^{-1} de concentração de cal, 2,0 mL de polímero 0,1 % m/v reagidos em 30 minutos, obtém-se teoricamente 34,498 % de redução de COT. Foi realizado o experimento, em duplicata, com as variáveis do modelo matemático obtendo, em média, 34,5 % de redução de COT.

Também foi proposto um modelo estatístico para o fator de resposta percentual de redução de DQO, conforme Equação 68.

$$\% \, DQO_{red.} = 23{,}512 + 2{,}663.A - 2{,}812.B - 1{,}262.C + 0{,}14 \, Pt \, Ct \quad (68)$$

Onde:

A: nível do fator A (concentração de Cal);

B: nível do fator B (volume de Polímero a 0,1 % m/v);

C: nível do fator C (tempo);

Pt Ct: nível do Ponto Central.

Desta forma, a otimização das variáveis é feita no nível máximo (+1) para o fator A e baixo (-1) para os níveis B e C, com 6,0 g L^{-1} de concentração de cal, 2,0 mL de polímero 0,1 % m/v reagidos em 30 minutos, obtém-se teoricamente 30,249 % de redução de DQO. Foi realizado o experimento, em duplicata, com as variáveis do modelo matemático obtendo, em média, 30,25 % de redução de DQO.

5.7 Trajetória de máxima inclinação para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada

Os resultados foram satisfatórios para degradação da carga orgânica no pré-tratamento do efluente. Como o planejamento demonstrou que ainda existe uma melhor combinação de fatores para encontrar o ponto ótimo, foram realizados três novos experimentos para se encontrar o ajuste ótimo através do método da trajetória de máxima inclinação, variando somente as concentrações do fator A (cal hidratada).

Após constatar os melhores resultados para a ozonização, realizou-se novos experimentos utilizando as seguintes concentrações de cal: 6,0 g L^{-1}, 8,0 g L^{-1} e 10,0 g L^{-1} e também 1,0 mL de Polímero em 30 minutos de reação (Tabela 42).

Tabela 42 - Percentuais de redução de COT e DQO da trajetória de máxima inclinação para tratamento de efluente de suinocultura por ozonização com cal hidratada.

Ensaio	Cal (g L^{-1})	% Red. COT	% Red. DQO
1	6,0	27,8	25,5
2	8,0	43,7	42,9
3	10,0	42,4	42,0

Fonte: Próprio Autor

Com os resultados da Tabela 42, observa-se que o percentual de redução de COT e DQO, mostrou uma variação máxima de 43,7 % para COT e variação máxima de 42,9 % para DQO. Os resultados se mostraram satisfatórios para o pré-tratamento.

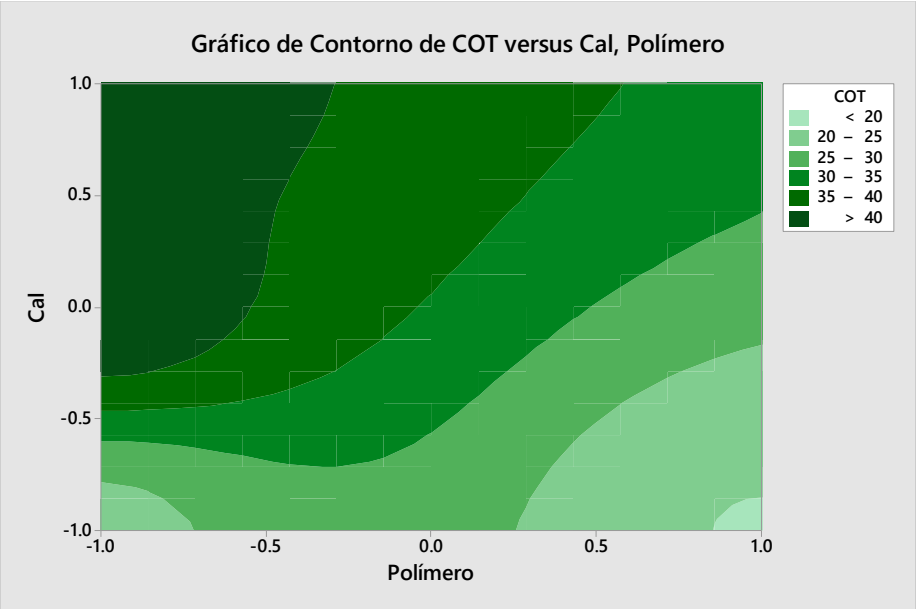
5.7.1 Superfície de Contorno do delineamento da trajetória de máxima inclinação para o pré-tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização com cal hidratada

As superfícies de contorno para a resposta de remoção de COT são apresentadas nas Figuras 43 a 45, e para a remoção de DQO nas Figuras 46 a 48. Como visto no planejamento anterior, essa ferramenta ajuda na visualização do comportamento dos experimentos e permite identificar qual a tendência das variáveis.

Foi possível verificar que, para a variável resposta COT, as variáveis podem ser ajustadas no nível médio, para Cal (A), e inferior, para os níveis Polímero (B) e Tempo (C). Observou-se, também, que além desses níveis, o ponto ótimo pode ser atingido para a variável Cal (A).

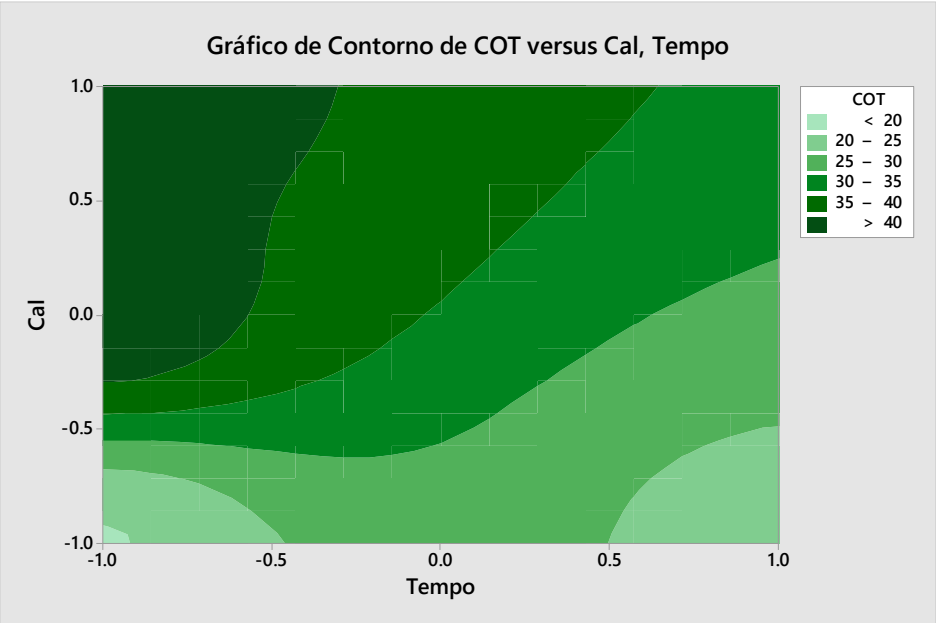
Da mesma forma que os gráficos de contorno obtidos da variável resposta COT, os resultados para a variável DQO são similares, mostrando que foi encontrado um ponto otimizado, onde a concentração de Cal (A) deve ser mantida no nível médio.

Figura 43 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Cal (A) e Polímero (B).



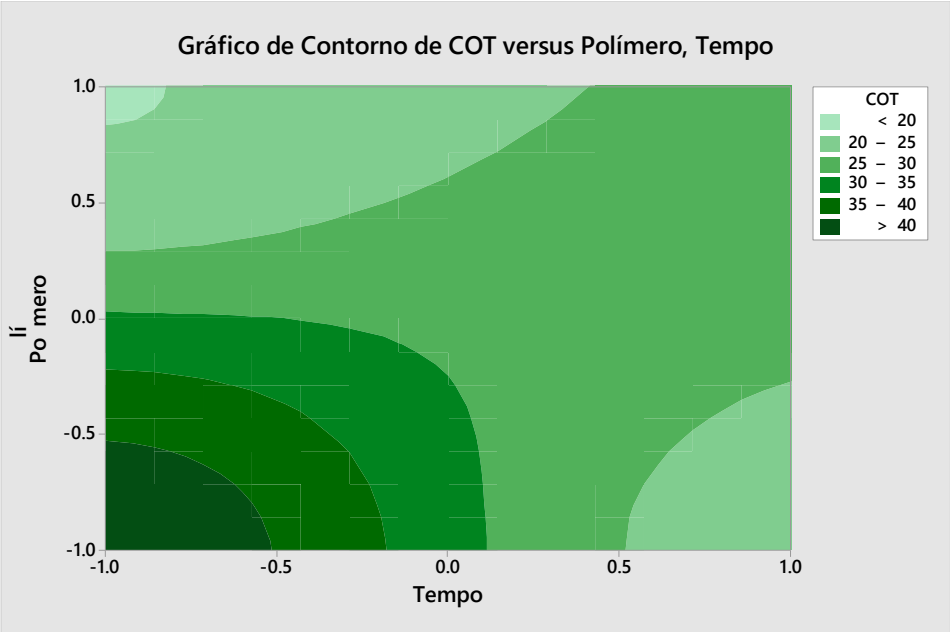
Fonte: Próprio autor.

Figura 44 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Cal (A) e Tempo (C).



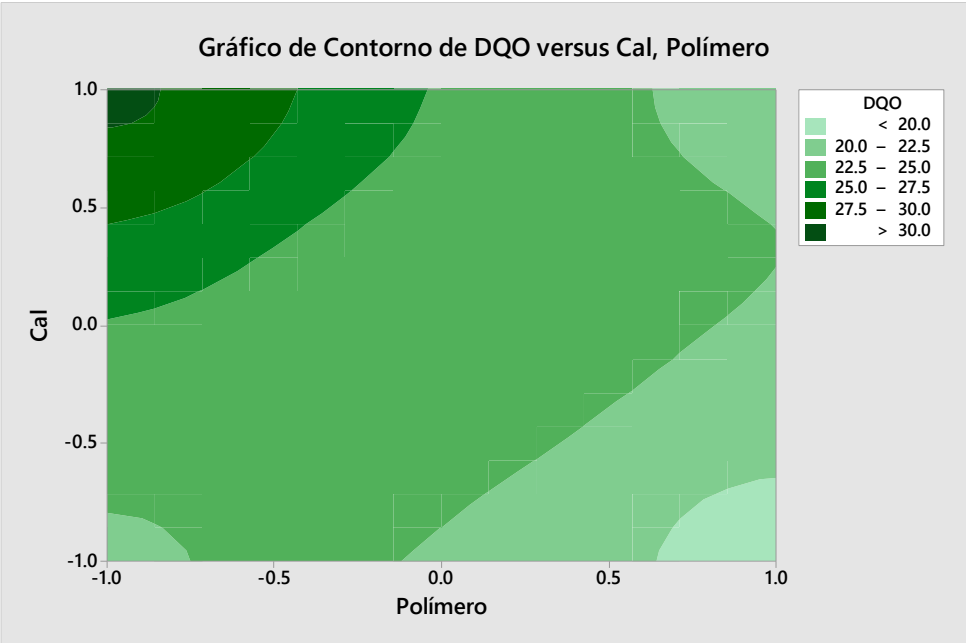
Fonte: Próprio autor.

Figura 45 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação a Polímero (B) e Tempo (C).



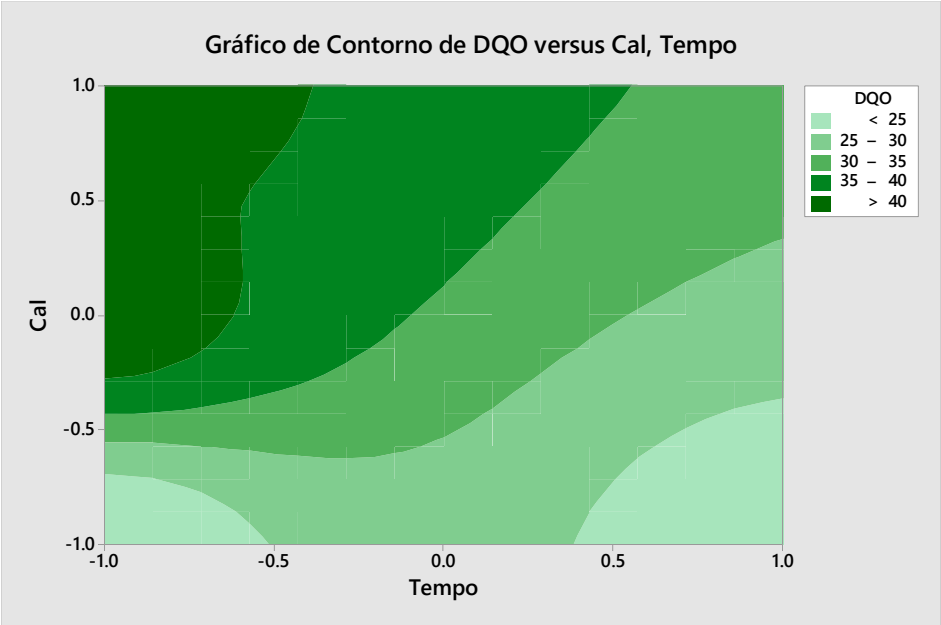
Fonte: Próprio autor.

Figura 46 - Superfície de contorno de redução percentual de DQO em relação a Cal (A) e Polímero (B).



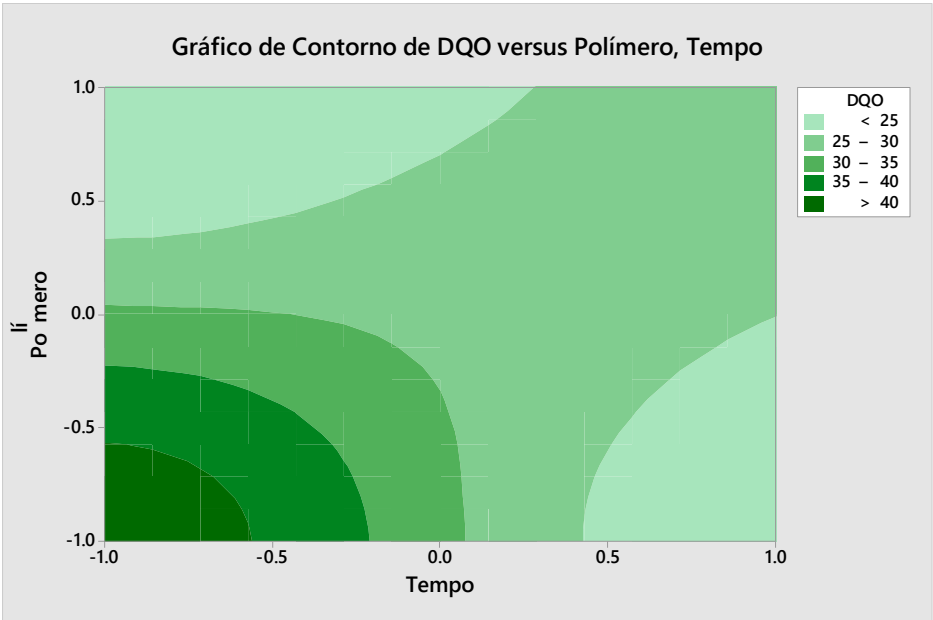
Fonte: Próprio autor.

Figura 47 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação a Cal (A) e Tempo (C).



Fonte: Próprio autor.

Figura 48 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação a Polímero (B) e Tempo (C).



Fonte: Próprio autor.

Dessa forma, realizou-se o pré-tratamento com as condições estipuladas para toda a amostra restante, totalizando aproximadamente 35 litros de efluente

pré-tratado que foram utilizados nos planejamentos experimentais por meio da combinação da ozonização catalítica e Fenton.

5.8 Caracterização analítica do efluente após o pré-tratamento por meio da ozonização com cal hidratada.

Os parâmetros analisados na caracterização do efluente de suinocultura após o pré-tratamento com ozonização com cal hidratada estão na Tabela 43.

Tabela 43 - Características físico-químicas do efluente de suinocultura, após o pré-tratamento, com os valores permitidos pelas legislações para descarte.

Parâmetro	Valores Médios	CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	FEEMA NT-202. R-10	CONAMA 430/11 Artigo 16
Cor Aparente (mg Pt-Co L^{-1})	26,6	-	Ausente	-
COT (mg L^{-1})	223,1	-	-	-
DBO (mg O_2 L^{-1})	405	60 ou Remoção de 80%	Remoção de 70% ou 90%	Remoção de 60%
DQO (mg O_2 L^{-1})	889	-	-	-
Fenol (mg L^{-1})	1,01	0,5	0,2	0,5
N-NH_3 (mg L^{-1})	0,37	-	10	20
N-org (mg L^{-1})	118,5	-	-	-
Óleos e Graxas (mg L^{-1})	461	100	50[2]	70[1]
Fósforo (mg L^{-1})	6,27	-	-	0,02
Coliformes Totais / 100mL (NMP)[3]	<3,0	-	-	-
E. Coli / 100mL (NMP)[3]	<3,0	-	-	-
pH	11,88	5,0-9,0	5,0-9,0	5,0-9,0
Sólidos Totais (mg L^{-1})	1308	-	-	-
Sólidos Totais Fixos (mg L^{-1})	850	-	-	-
Sólidos Totais Voláteis (mg L^{-1})	455	-	-	-
Surfactantes (mg L^{-1})	0,10	-	-	-
Turbidez (NTU)	31,8	-	-	-

(-) parâmetros não listados. [1] soma de óleos vegetais e gordura animal (50 mg L^{-1}) e óleos minerais (20 mg L^{-1}), [2] soma de óleos vegetais e gordura animal (30 mg L^{-1}) e óleos minerais (20 mg L^{-1}), [3] NMP - número mais provável.

Fonte: Próprio autor.

Devido à cal hidratada, o pH do efluente pré-tratado elevou-se. O pré-tratamento se mostrou eficaz para a remoção da cor, diminuindo consideravelmente, comparado com o efluente *in natura* (Tabela 26). Apresentou,

ainda, significativa redução da turbidez, devido à presença de alta concentração de matéria orgânica, que foi degradada pela ação do ozônio em conjunto com a cal hidratada.

Os Coliformes Totais e os Termotolerantes (*E. Coli*) apresentaram valores menores que 3,0 NMP em 100 mL, ou seja, uma redução de praticamente 100 %, uma vez que aquele valor expressa que não houve crescimento das bactérias em nenhum dos cinco tubos.

Os resultados obtidos após o pré-tratamento do efluente de suinocultura foi de 405 mg O_2 L^{-1} e a média da relação DBO_5/DQO foi de 0,45, podendo ser considerado biodegradável, pois a razão de biodegradabilidade alcança valores superiores a 0,3.

As concentrações de fósforo e nitrogênio ainda permanecem elevadas, com uma redução de 96,16 % para o fósforo e de 59,68 % para o nitrogênio.

A presença de sólidos totais dissolvidos no efluente de suinocultura de 1308 mg L^{-1}, demonstra que cerca de 35 % destes sólidos correspondem à carga orgânica, enquanto apenas 65 % para a fração da carga inorgânica. A concentração de sólidos encontrada provavelmente seja da matéria orgânica não degrada. Além disso, a concentração de óleos e graxas obteve redução de 58 %, porém ainda é bastante elevada (461 mg L^{-1}), em função da não conformidade na especificação.

Os metais descritos na Tabela 44 são referentes ao Artigo 18 da CETESB, NT-202. R-10 da FEEMA e Artigo 16 do CONAMA, e se encontram em níveis não prejudiciais aos tratamentos biológicos e para descartes em corpos receptores.

As baixas concentrações de metais encontradas no efluente indicam um baixo potencial poluidor, comparado a estes parâmetros inorgânicos. O efluente está dentro dos limites estabelecidos pela CETESB, FEEMA e CONAMA, pois nenhum dos parâmetros da Tabela 44 excedeu os limites estabelecidos por esses órgãos legislativos. As concentrações dos elementos metálicos preconizados nas legislações para descarte.

Tabela 44 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de suinocultura após o pré-tratamento.

Parâmetro	Valores Médios	CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	FEEMA NT-202. R-10	CONAMA 430/11 Artigo 16
Alumínio (mg L^{-1})	ND	-	3,0	-
Arsênio (mg L^{-1})	ND	0,20	0,1	0,50
Bário (mg L^{-1})	1,315	5,00	5,0	5,00
Boro (mg L^{-1})	0,708	5,00	5,0	5,00
Cádmio (mg L^{-1})	ND	0,20	0,1	0,20
Cálcio (mg L^{-1})	140,17	-	-	-
Chumbo (mg L^{-1})	ND	0,50	0,5	0,50
Cobalto (mg L^{-1})	ND	-	1,0	-
Cobre (mg L^{-1})	0,91	1,00	0,5	1,00
Cromo total (mg L^{-1})	ND	5,00	0,5	1,10
Estanho (mg L^{-1})	ND	4,00	4,0	4,00
Ferro Total (mg L^{-1})	8,394	15,0	15,0	15,0
Lítio (mg L^{-1})	ND	-	-	-
Magnésio (mg L^{-1})	ND	-	-	-
Manganês (mg L^{-1})	0,202	1,00	1,0	1,00
Mercúrio (mg L^{-1})	ND	0,01	0,01	0,01
Níquel (mg L^{-1})	ND	2,00	1,0	2,00
Potássio (mg L^{-1})	124,5	-	-	-
Prata (mg L^{-1})	ND	0,02	0,1	0,10
Selênio (mg L^{-1})	0,011	0,02	0,05	0,30
Sódio (mg L^{-1})	114,1	-	-	-
Zinco (mg L^{-1})	ND	5,00	1,0	5,00

(-) parâmetros não listados; ND – não detectado.

Fonte: Próprio autor.

5.9 Avaliação da redução de COT e DQO por meio do tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton em experimentos exploratórios

Na Tabela 46, são apresentados os percentuais de redução do COT e DQO, das condições experimentais no novo tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton a partir do efluente de suinocultura pré-tratado com ozonização com cal hidratada, sendo esses realizados aleatoriamente como experimentos exploratórios.

Tabela 45 - Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para o tratamento de oxidação do efluente de suinocultura.

Fator	Simbologia	Nível		
		Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Potência O_3 (W)	A	43,0	64,5	86,0
Catalisador Fe^{2+} (g L^{-1})	B	1,0	2,0	3,0
H_2O_2 30 % (mL)	C	0,0	5,0	10,0
pH	D	3,0	3,5	4,0

Fonte: Próprio Autor

Tabela 46 - Percentuais de redução de COT e DQO de experimentos exploratórios para tratamento de efluente de suinocultura por ozonização catalítica combinada com Fenton, comparado com o efluente *in natura.*

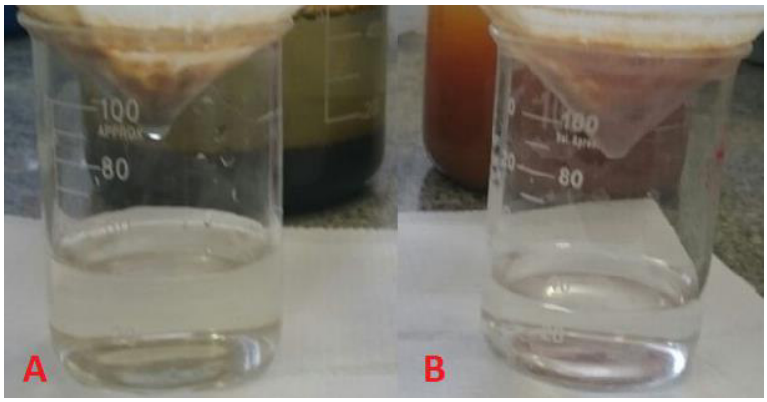
Ensaio	Fator				% Red. COT	% Red. DQO
	A	B	C	D		
1	1	1	-1	-1	64,8	65,8
2	1	-1	-1	1	63,6	65,7
3	1	-1	-1	1	66,1	68,2
4	-1	-1	1	1	77,5	78,8
5	0	0	0	0	78,4	78,9
6	-1	1	1	-1	88,3	88,8
7	1	-1	1	-1	82,6	83,6
8	-1	1	-1	1	69,9	72,8
9	0	0	0	0	77,5	78,0
10	-1	1	1	-1	87,7	88,2
11	1	1	1	1	81,9	82,8
12	-1	-1	1	1	78,9	79,8
13	0	0	0	0	76,9	77,7
14	-1	-1	-1	-1	61,4	61,6
15	1	1	-1	-1	63,3	64,7
16	1	-1	1	-1	82,9	83,2
17	-1	1	-1	1	67,6	68,6
18	-1	-1	-1	-1	60,9	63,4
19	1	1	1	1	80,4	81,4

Fonte: Próprio Autor

Com os resultados da Tabela 46, observa-se que o percentual de redução média de COT e DQO, comparado com o efluente *in natura* (Tabela 26), obteve uma variação máxima de 88,3 % para COT e variação máxima de 88,8 % para

DQO, ambos com os fatores B e C ajustados no nível alto e com os fatores A e D ajustados no nível baixo (Figura 49).

Figura 49 - Efluente tratado sem peróxido de hidrogênio (A) e com peróxido de hidrogênio (B).



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 49, pode-se observar que o efluente tratado sem o peróxido de hidrogênio (A) se encontra com uma leve coloração amarela e límpido, após a filtração. Já o efluente tratado com o peróxido de hidrogênio (B) ficou incolor e límpido.

Somente com os resultados obtidos a partir da Tabelas 46 e da Figura 49 não é possível avaliar e otimizar as variáveis do processo. Desta forma, o conjunto das respostas de redução de COT e DQO foram avaliadas em função das análises estatísticas geradas pelo programa Minitab 18.

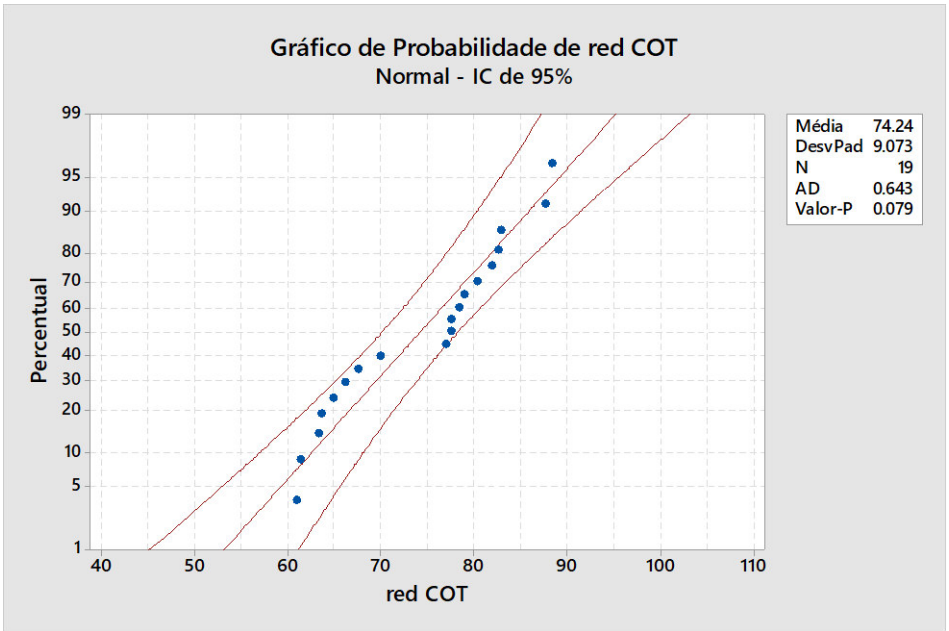
5.9.1 Probabilidade normal do delineamento exploratório para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton a partir do efluente de suinocultura pré-tratado com ozonização com cal hidratada.

Obteve-se o gráfico de probabilidade de redução percentual de cada variável de saída, para verificar a normalidade dos dados experimentais do planejamento, pois o princípio fundamental estatístico, para validar uma análise, se baseia na distribuição normal dos dados experimentais.

Nas Figuras 50 e 51 são apresentados os gráficos da distribuição normal em uma análise qualitativa dos dados experimentais. Por não existir desvios acentuados de normalidade, isto é, os pontos estão distribuídos de forma

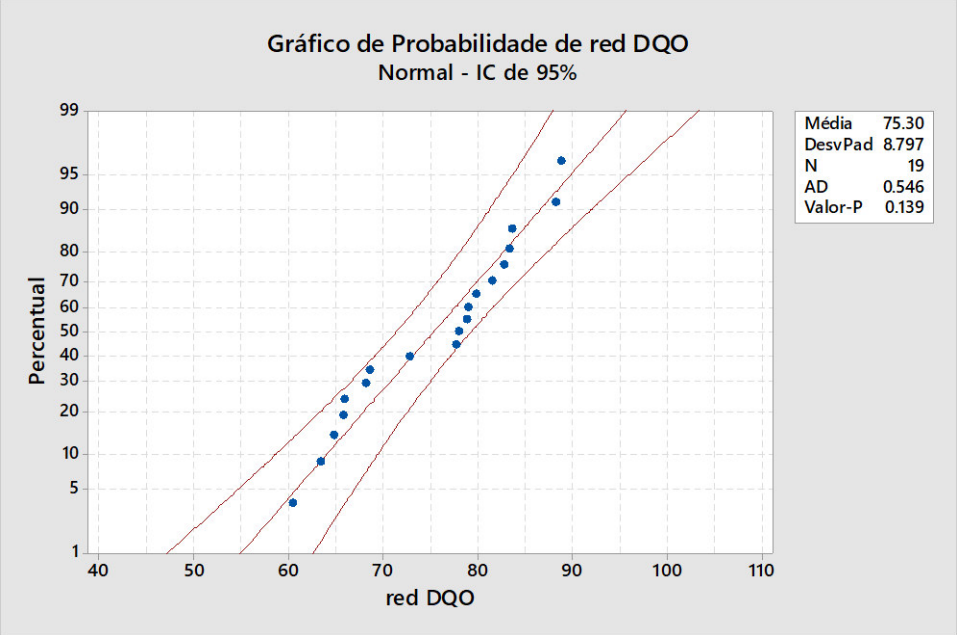
satisfatória ou próxima ao longo da reta de distribuição normal (principalmente para a variável resposta COT), e os mesmos estão dentro do intervalo de confiança, pode-se validar os dados experimentais.

Figura 50 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de COT.



Fonte: Próprio autor.

Figura 51 - Probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO.



Fonte: Próprio autor.

Além disso, pelo método de Anderson-Darling as respostas numéricas podem ser avaliadas à distribuição normal quando o p-valor > 0,05, sendo os valores de 0,079 e 0,139 respectivamente para os dados de COT e DQO. Estatisticamente, a hipótese nula é aquela em que não há diferenças no conjunto amostral (neste caso, ter um comportamento normal), e, caso contrário, rejeita-se a nula com p-valor < 0,05. Como ambos os valores de p-valor para COT e DQO foram maiores do que 0,05, eles não podem ser descartados e mostram boa confiabilidade dos pontos experimentais gerados (BRUNS; SCARMINIO; BARROS NETO, 2003).

Com a análise da probabilidade normal, pode verificar-se que, apesar de desalinhados sobre a reta normal, todos os pontos experimentais analisados, para COT e DQO, encontram-se distribuídos dentro do limite de erro experimental (intervalo de confiança), para o nível de 95 %, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais.

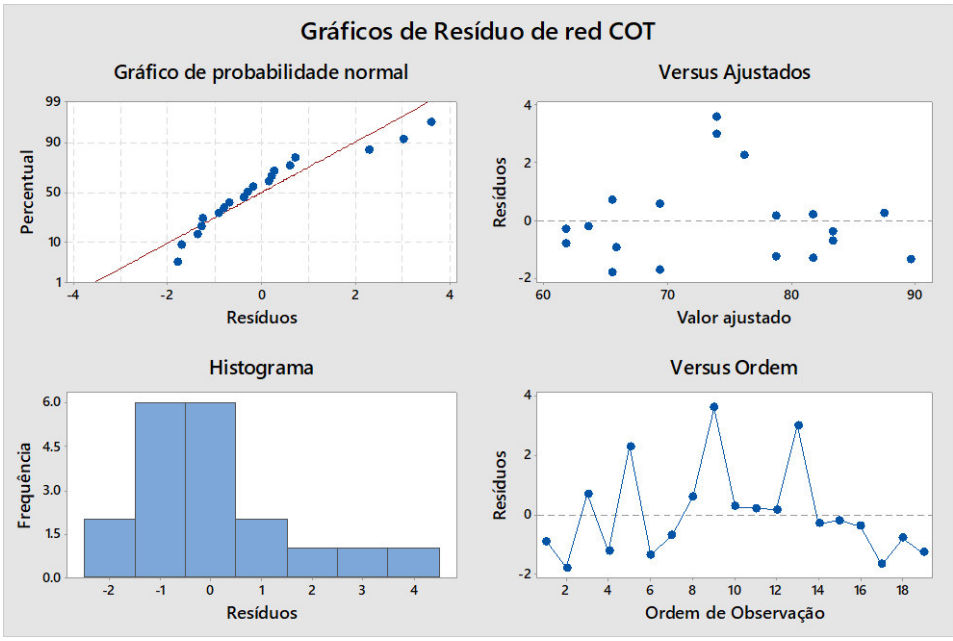
5.9.2 Resíduos para as respostas de remoção de COT e DQO para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton.

O gráfico de resíduos para as respostas de remoção de COT e DQO são utilizados para averiguar a qualidade do ajuste em uma regressão e na Análise da Variância (ANOVA- *Analysis of Varience*).

As Figuras 52 e 53 apresentam os gráficos de resíduos para as respostas remoção de COT e remoção de DQO, indicam que os resíduos possuem distribuição normal, pois estão próximas à linha normal. Pode-se observar que a variância da análise é constante, tendo em vista que ambos apresentam aleatoriedade na distribuição dos pontos no gráfico de resíduos versus ajustes.

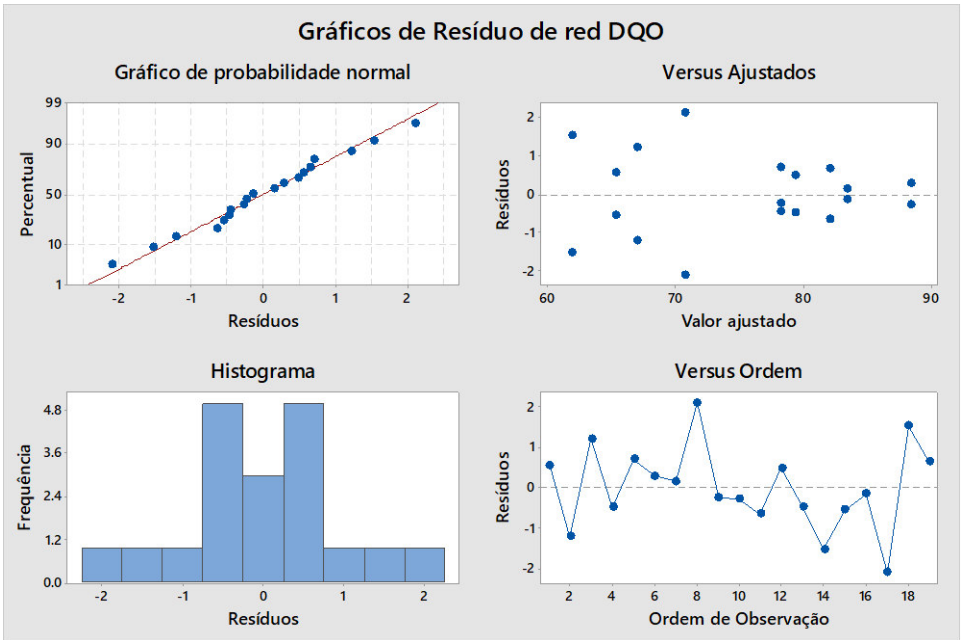
A partir do gráfico de resíduos versus ordem de observação, percebe-se que os resíduos destas análises são independentes, uma vez que ambos os gráficos não apresentaram um padrão. Apesar de possuir distribuição normal, é possível observar pelo histograma que os resíduos de ambas as respostas apresentam um comportamento simétrico e com dois picos, isto ocorre devido aos diversos possíveis interferentes e em situações em que há mistura de dados com médias obtidas em duas condições distintas.

Figura 52 - Resíduos para a remoção percentual de COT para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton.



Fonte: Próprio autor.

Figura 53 - Resíduos para a remoção percentual de DQO para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton.

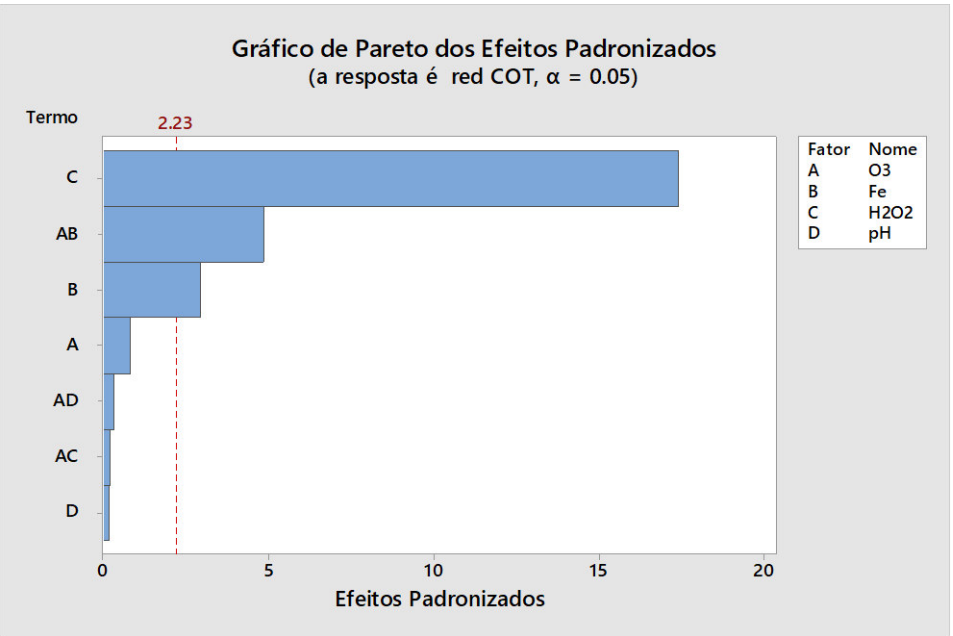


Fonte: Próprio autor.

5.9.3 Significância dos fatores da remoção de COT e DQO para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton.

Através do gráfico de Pareto, os fatores são analisados quanto à significância. Neste gráfico, os fatores que cruzam a linha de referência apresentam significância. As Figuras 54 e 55 apresentam o gráfico de Pareto para a remoção percentual de COT e DQO, respectivamente. Onde a potência do ozonizador (A), quantidades de catalisador Fe^{2+} (B) e de peróxido de hidrogênio (C) e pH (D) do meio reacional.

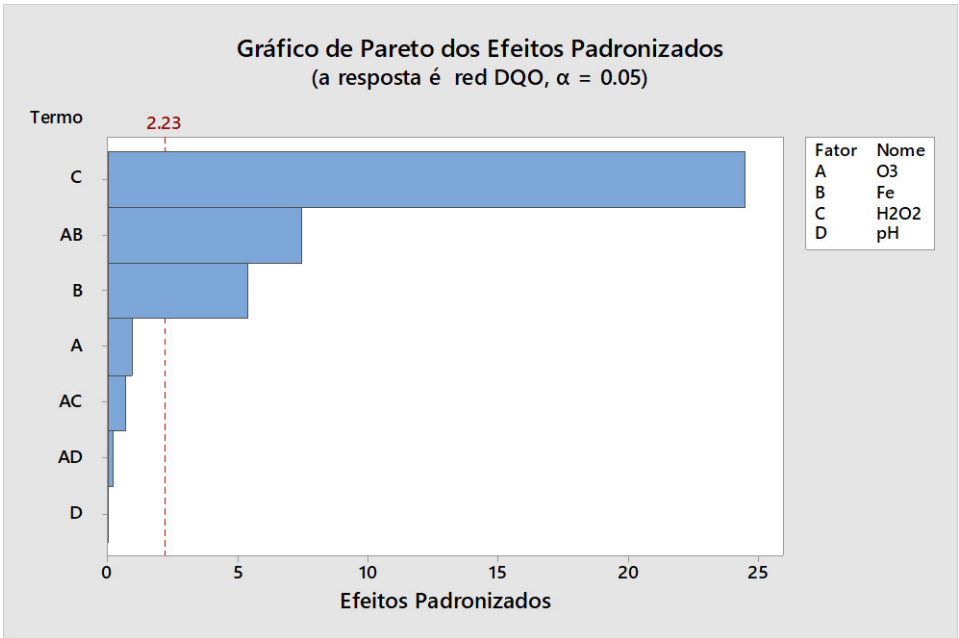
Figura 54 - Gráfico de Pareto para remoção percentual de COT.



Fonte: Próprio autor.

Nos gráficos de COT e DQO, os fatores, em ordem crescente de significância, H_2O_2 (C) e Ferro (B), bem como o fator de potência do O_3 (A) combinado com Ferro (B), se mostraram significantes numericamente (com 95 % de confiança), mas todos conjuntamente foram importantes para o processo. Os fatores O_3 (A) e pH (D) apresentaram pouca significância individuais, possivelmente pelos valores dos níveis estarem em regiões otimizadas e não apresentarem acentuadas diferenças. Desta forma, a potência do O_3 nível alto (86 W) e o pH nível médio (3,5) foram efetivos para a reação em questão.

Figura 55 - Gráfico de Pareto para remoção percentual de DQO.



Fonte: Próprio autor.

As Tabelas 47 e 48 apresentam a análise de variância para a resposta remoção percentual de COT e DQO, respectivamente.

Tabela 47 - Análise de variância para a variável resposta de COT para os fatores de Potência de O3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B), Volume de H_2O_2 (C) e pH (D).

Fonte	**Grau de Liberdade (GL)**	**Soma dos Quadrados Ajustada**	**Quadrados Médios (SSQ/GL)**	**Valor F**	**Valor-P**
Modelo	8	1439,85	179,98	42,97	0,000
Linear	4	1309,56	327,39	78,17	0,000
O_3	1	2,72	2,72	0,65	0,439
Fe	1	35,78	35,78	8,54	0,015
H_2O_2	1	1270,92	1270,92	303,46	0,000
pH	1	0,13	0,13	0,03	0,862
Interações de 2 fatores	3	98,69	32,90	7,85	0,006
O_3*Fe	1	98,01	98,01	23,40	0,001
O_3*H_2O_2	1	0,19	0,19	0,04	0,837
O_3*pH	1	0,49	0,49	0,12	0,739
Curvatura	1	8,78	8,78	2,10	0,178
Erro	10	41,88	4,19		
Total	18	1481,73			

Fonte: Próprio autor.

Tabela 48 - Análise de variância para a variável resposta de DQO para os fatores de Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B), Volume de H_2O_2 (C) e pH (D).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	Valor F	Valor-P
Modelo	8	1373,22	171,65	87,51	0
Linear	4	1233,2	308,3	157,18	0
O_3	1	1,71	1,71	0,87	0,372
Fe	1	56,4	56,4	28,75	0
H_2O_2	1	1175,09	1175,09	599,09	0
pH	1	0	0	0	0,996
Interações de 2 fatores	3	110,23	36,74	18,73	0
O_3*Fe	1	109,15	109,15	55,65	0
O_3*H_2O_2	1	0,97	0,97	0,49	0,499
O_3*pH	1	0,11	0,11	0,06	0,814
Curvatura	1	29,79	29,79	15,19	0,003
Erro	10	19,61	1,96		
Total	18	1392,83			

Fonte: Próprio autor.

Os resultados apresentados nas Tabelas 47 e 48, da ANOVA indicam que os fatores, em ordem crescente de significância, H_2O_2 (C) e Ferro (B), bem como o fator de potência do O_3 (A) combinado com Ferro (B), se mostraram significantes numericamente (com 95 % de confiança), mas todos conjuntamente foram importantes para o processo. Da mesma forma que os gráficos anteriores, os fatores O_3 (A) e pH (D) não apresentaram significância, presumivelmente pelos valores dos níveis estarem em regiões otimizadas e não apresentarem acentuadas diferenças.

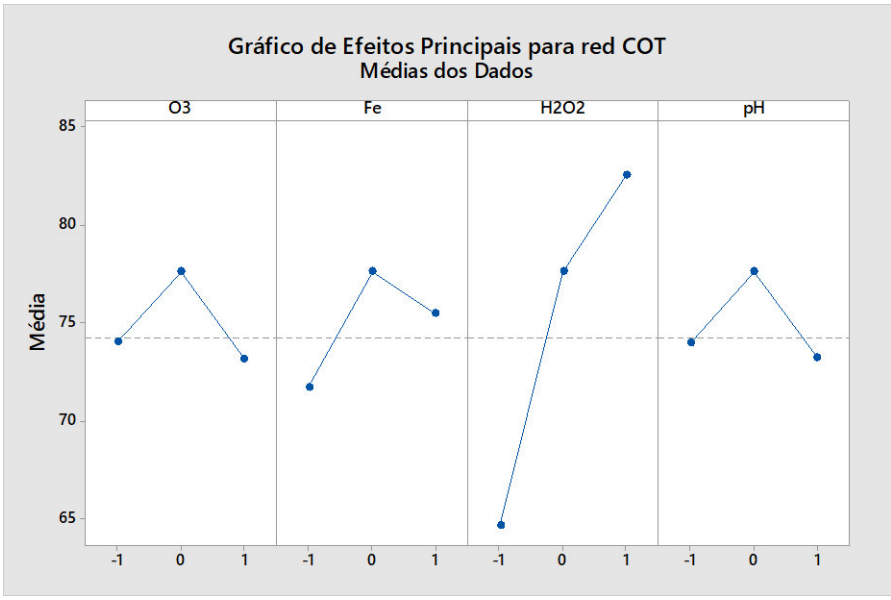
Salienta-se que todas as variáveis foram importantes para o processo híbrido estudado. Como avaliado anteriormente, o Ozônio (A) sozinho não apresentou uma degradação significa ao processo de tratamento, mas na presença do catalisador ferro, o porcentual de degradação foi maior. O mesmo foi observado para o parâmetro pH, que se mostrou mais eficiente na faixa de otimização.

5.9.4 Gráficos de Efeitos Principais para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton.

Os gráficos de efeitos determinam visualmente quais os fatores são mais influentes no processo, isto é, o efeito principal. As Figuras 56 e 57 apresentam os

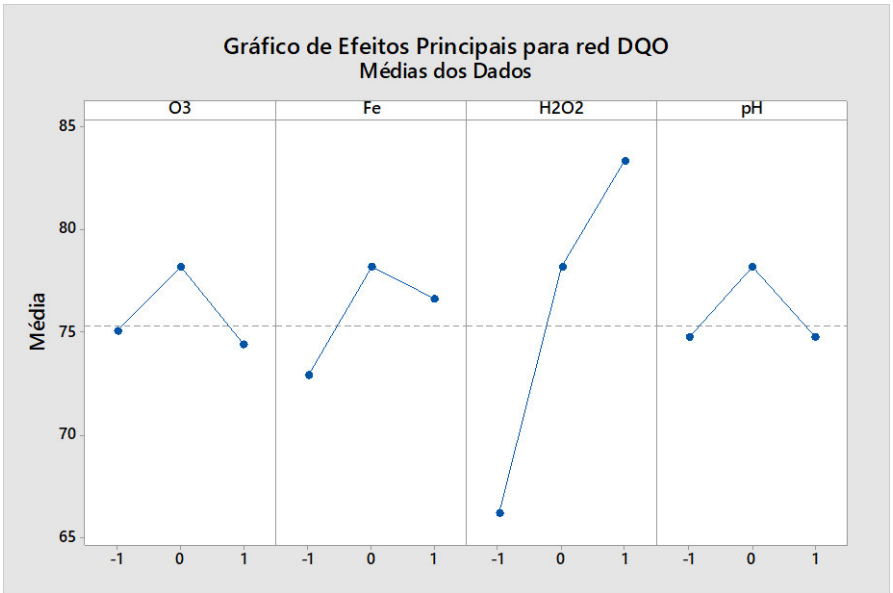
gráficos de efeitos principais para a remoção percentual de COT e DQO, respectivamente.

Figura 56 - Efeitos principais para a resposta remoção percentual de COT.



Fonte: Próprio autor.

Figura 57 - Efeitos principais para a resposta remoção percentual de DQO.



Fonte: Próprio autor.

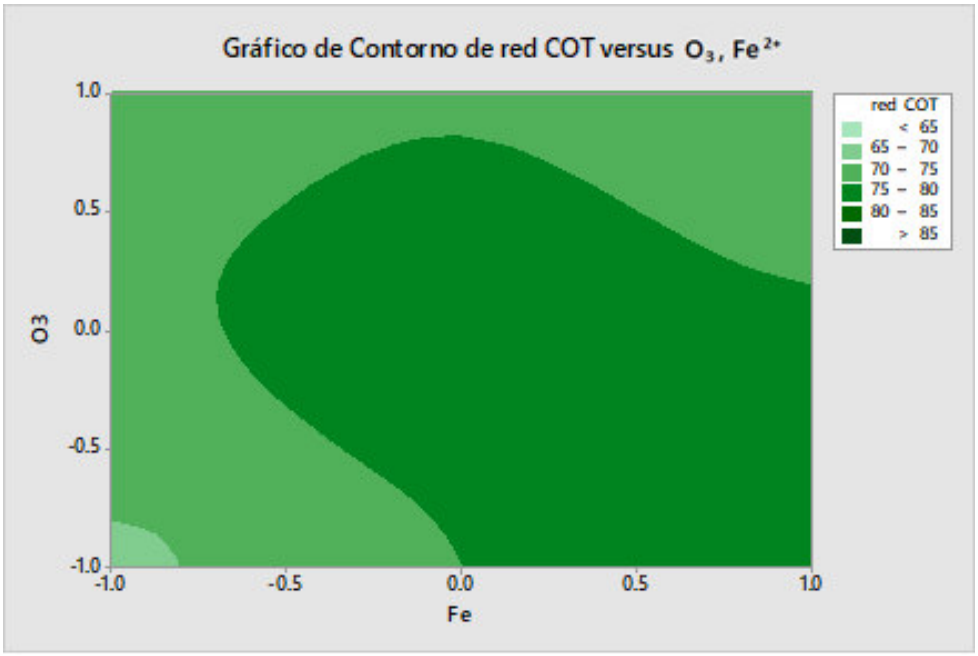
Com a análise das Figuras 56 e 57 pode-se observar que, para a remoção de COT e DQO, os níveis dos fatores afetam a resposta de maneiras diferentes, indicando que há efeito principal todos os fatores. Os gráficos de efeitos indicam

que as maiores médias de degradação para a resposta remoção percentual de COT e de DQO, ocorrem para o nível superior de H_2O_2 (C) e nível médio para os demais fatores, indicando que os mesmos foram eficientes para a reação em questão.

5.9.5 Superfície de Contorno do delineamento para o tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton.

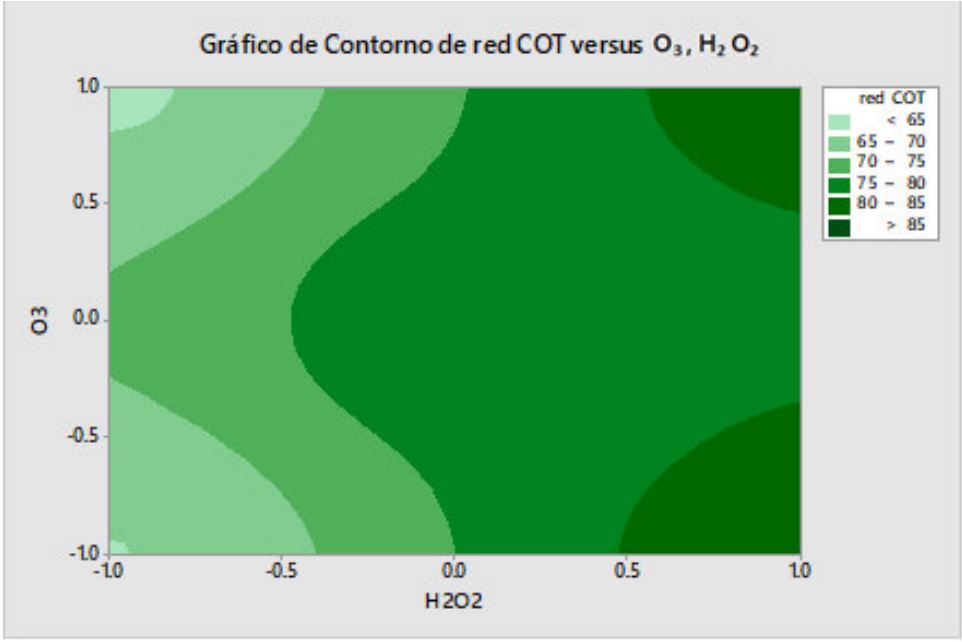
As superfícies de contorno para a resposta de remoção de COT são apresentadas nas Figuras 58 a 63 e para a remoção de DQO nas Figuras 64 a 69. A superfície de contorno ajuda na visualização do comportamento dos experimentos e permite identificar qual a tendência das variáveis do planejamento, podendo ser utilizado para um melhor ajuste dos níveis experimentais.

Figura 58 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B).



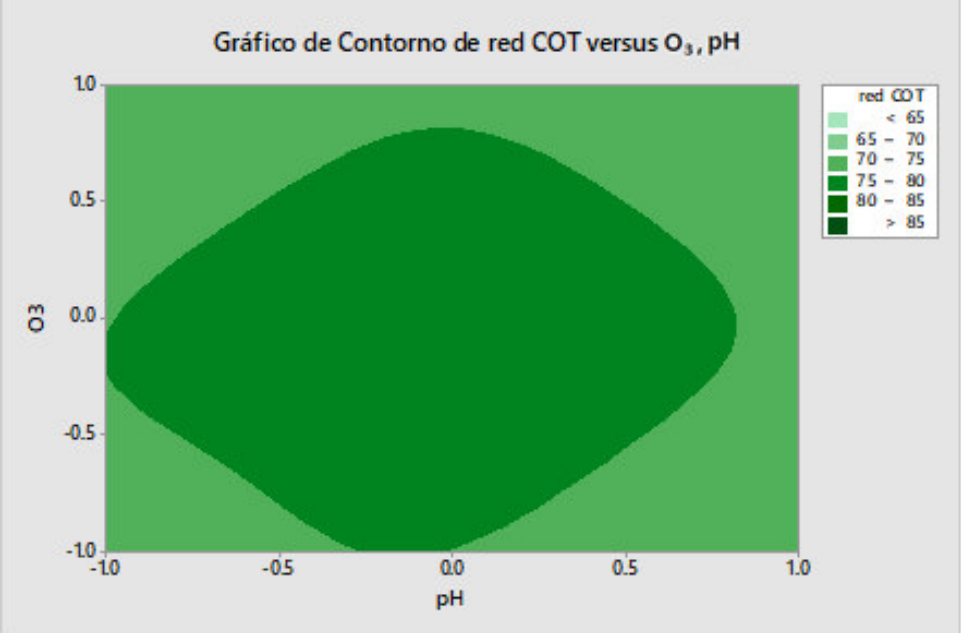
Fonte: Próprio autor.

Figura 59 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C).



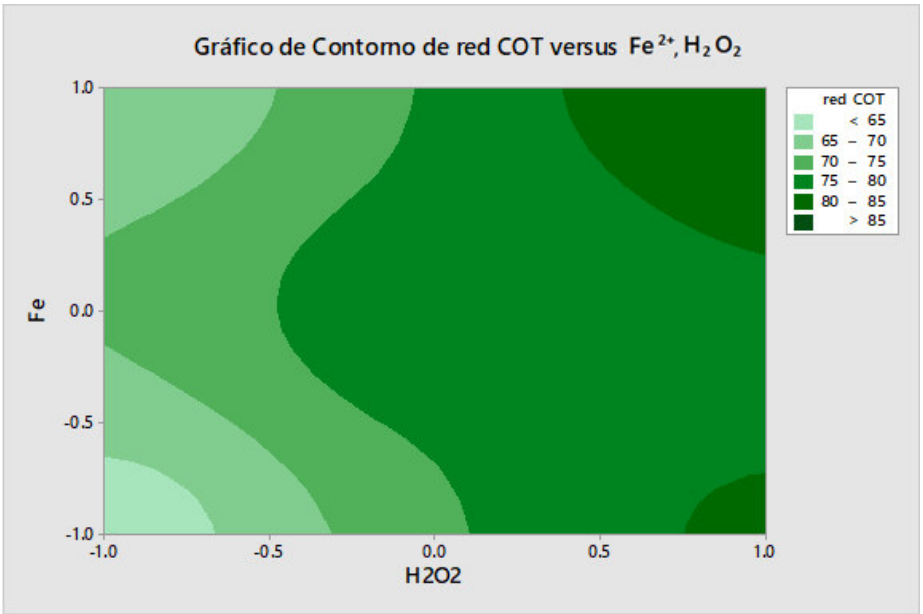
Fonte: Próprio autor.

Figura 60 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D).



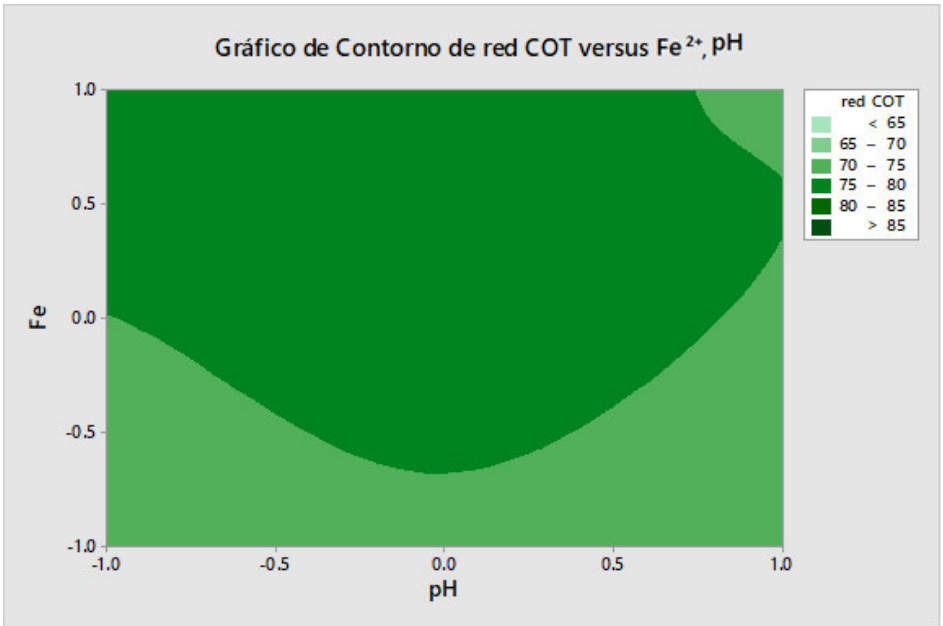
Fonte: Próprio autor.

Figura 61 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C).



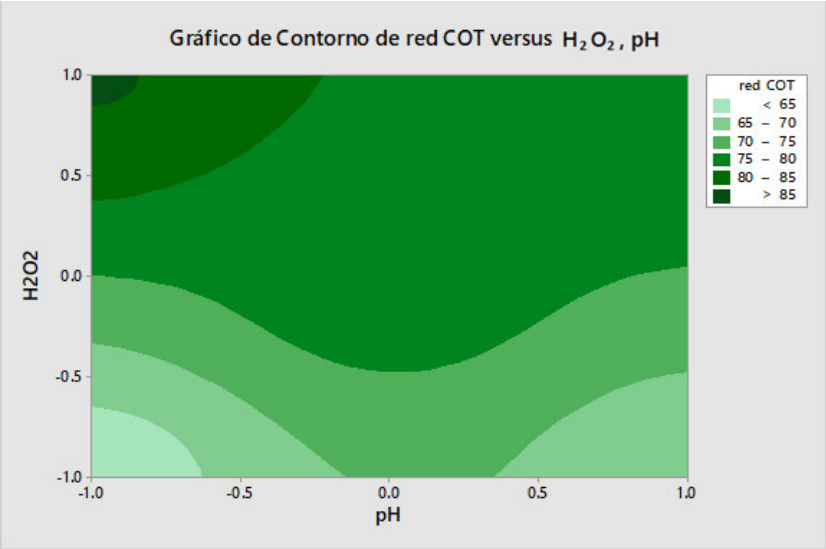
Fonte: Próprio autor.

Figura 62 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D).



Fonte: Próprio autor.

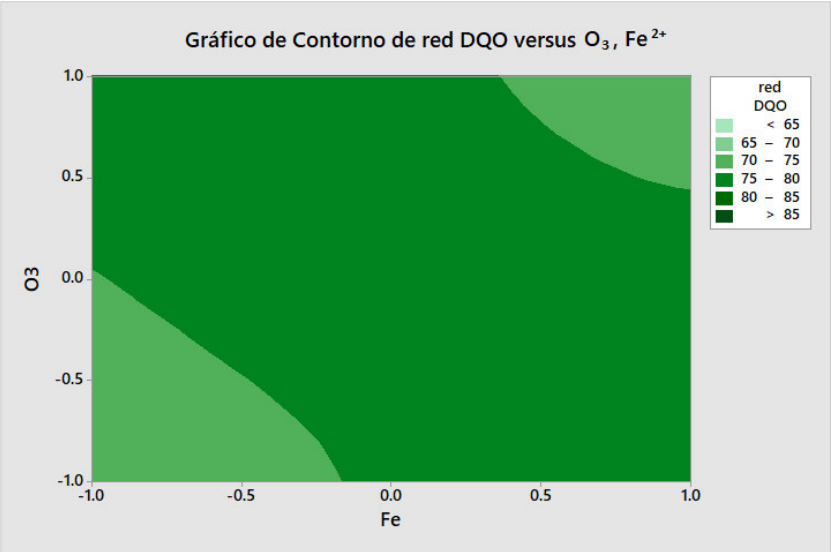
Figura 63 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D).



Fonte: Próprio autor.

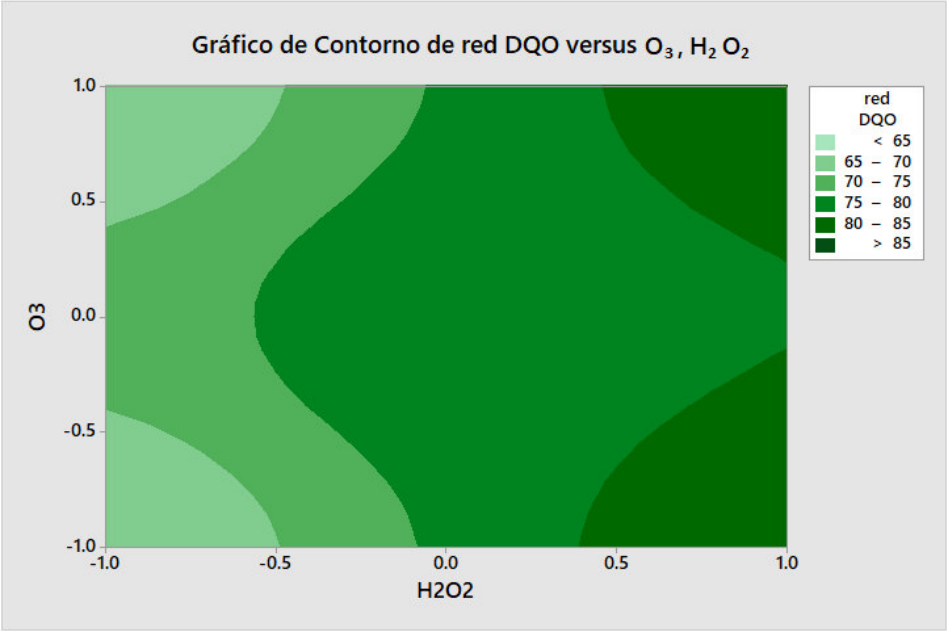
Foi possível verificar que, para a variável resposta COT, as variáveis podem ser ajustadas no nível superior, para H_2O_2 (C), e nível médio para os demais fatores. Também, pode ser observado que o ponto ótimo ainda pode ser atingido e a tendência de contorno mostra que os níveis das variáveis selecionadas ainda estão fora do domínio avaliado, mas o porcentual de degradação obtidos para as variáveis respostas estudadas são significativas.

Figura 64 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B).



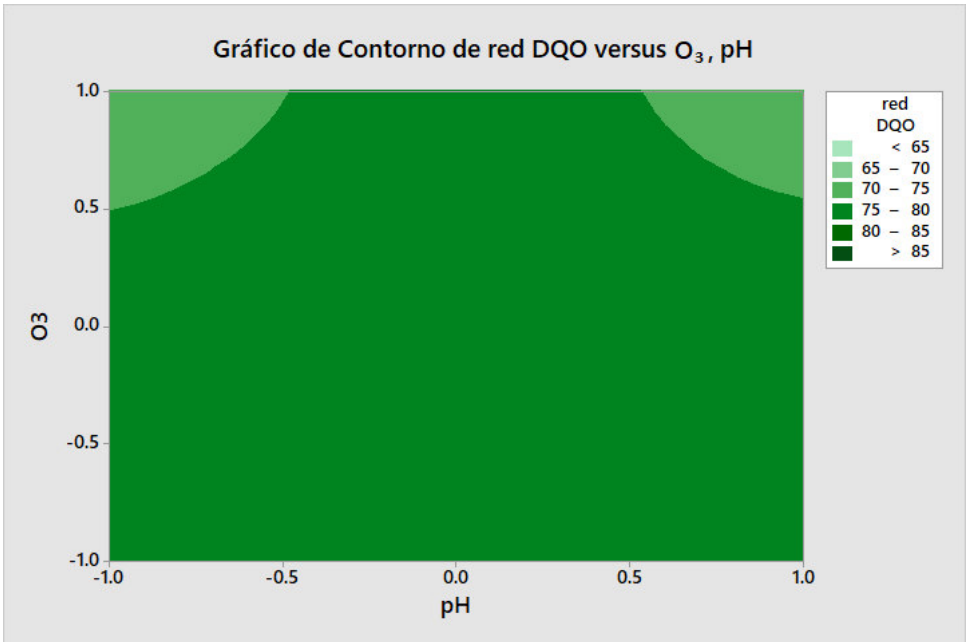
Fonte: Próprio autor.

Figura 65 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C).



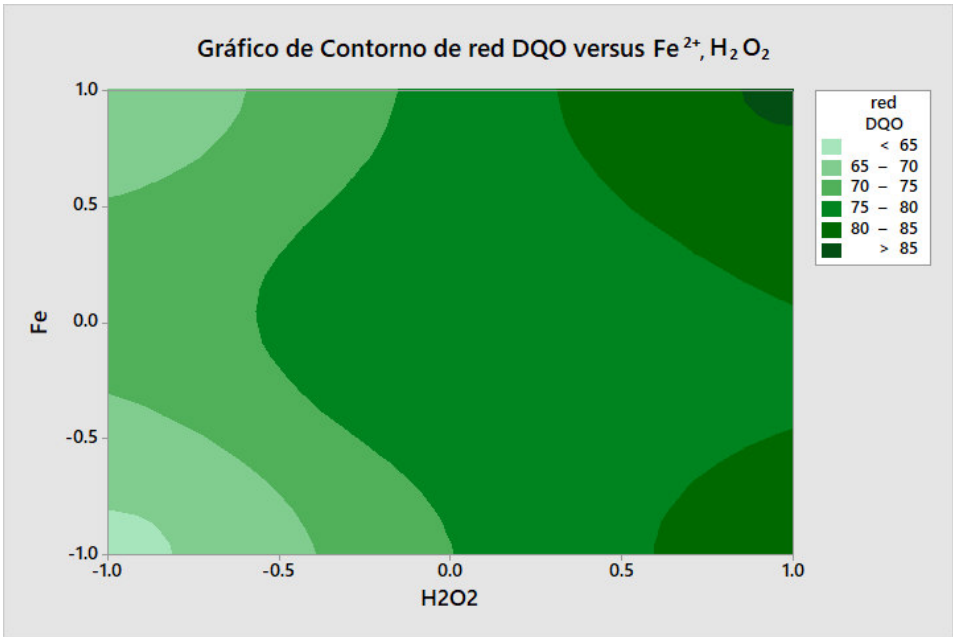
Fonte: Próprio autor.

Figura 66 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D).



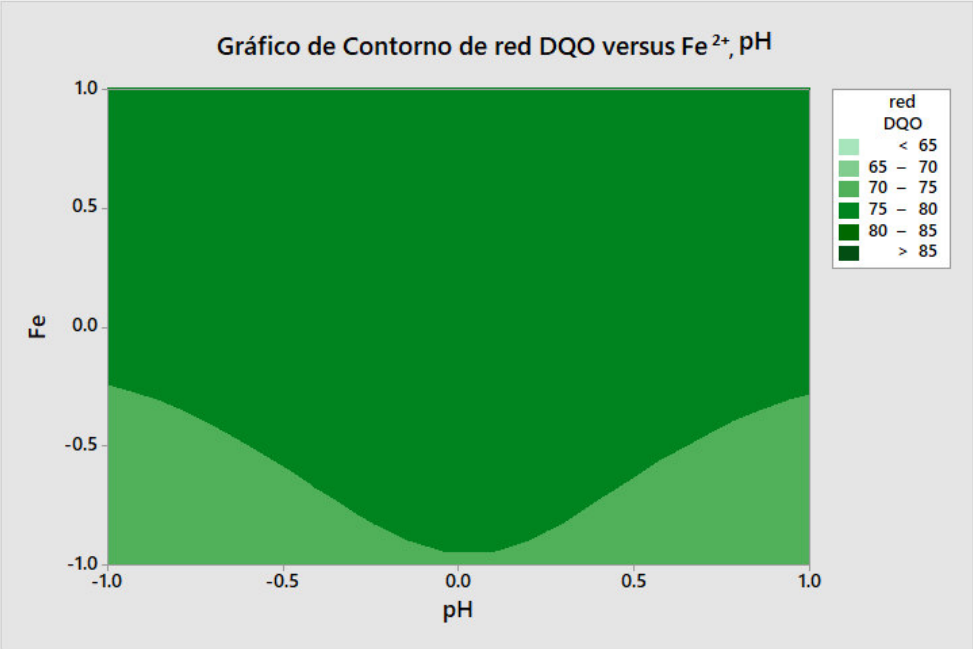
Fonte: Próprio autor.

Figura 67 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C).



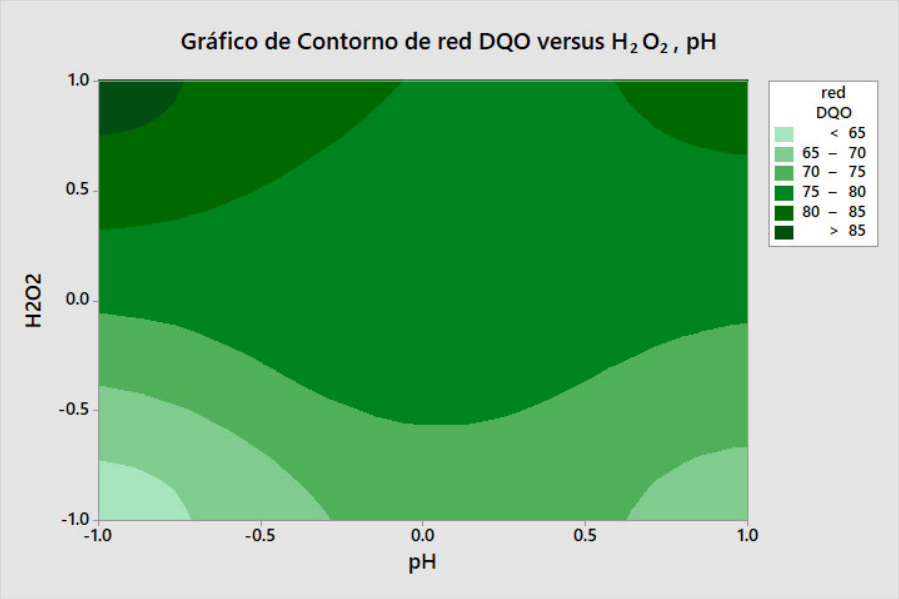
Fonte: Próprio autor.

Figura 68 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D).



Fonte: Próprio autor.

Figura 69 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D).



Fonte: Próprio autor.

Da mesma forma que os gráficos de contorno obtidos da variável resposta COT, os resultados para a variável DQO são similares, mostrando que é necessário procurar um ponto otimizado, onde o volume de H_2O_2 (C) deve ser ainda maior e os demais fatores já chegaram ao limite, devendo ser ajustados nos seus respectivos níveis médios.

De acordo com o planejamento de tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton a partir do efluente de suinocultura pré-tratado por meio da ozonização com cal hidratada, foi proposto um modelo estatístico que mostre o comportamento do processo no efluente.

A Equação 69 representa a modelagem codificada obtida, tendo como fator de resposta o percentual de redução COT.

$$\% \, COT_{red.} = 73{,}891 - 0{,}412\,A + 1{,}597\,B + 8{,}913\,C - 0{,}097\,D - 2{,}475\,A{*}B + 0{,}115\,A{*}C + 0{,}175\,A{*}D + 2{,}22\,Pt\,Ct \quad (69)$$

Onde:

A: nível do fator A (potência do ozonizador);

B: nível do fator B (catalisador Fe^{2+});

C: nível do fator C (volume de H_2O_2 30 % m/v);

D: nível do fator D (pH);

Pt Ct: nível do Ponto Central.

Este modelo matemático apresenta um R^2 igual 97,17 % das variações em torno da média. Desta forma, a otimização das variáveis é feita no nível alto (+1) para os fatores B e C e baixo (-1) para os níveis A e D, obtém-se teoricamente 87,45 % de redução de COT, comparado com o efluente *in natura* (Tabela 26). Foi realizado o experimento, em duplicata, com as variáveis do modelo matemático obtendo, em média, 88,0 % de redução de COT.

Também foi proposto um modelo estatístico para o fator de resposta percentual de redução de DQO, conforme Equação 70.

$$\% DQO_{red.} = 74,757 - 0,327 A + 1,877 B + 8,570 C + 0,002 D - 2,612 A*B - 0,246 A*C + 0,085 A*D + 3,434 Pt Ct \quad (70)$$

Onde:

A: nível do fator A (potência do ozonizador);

B: nível do fator B (catalisador Fe^{2+});

C: nível do fator C (volume de H_2O_2 30 % m/v);

D: nível do fator D (pH);

Pt Ct: nível do Ponto Central.

Desta forma, a otimização das variáveis é feita no nível alto (+1) para os fatores B e C e baixo (-1) para os níveis A e D, obtém-se teoricamente 88,47 % de redução de DQO, comparado com o efluente *in natura* (Tabela 26). Foi realizado o experimento, em duplicata, com as variáveis do modelo matemático obtendo, em média, 88,5 % de redução de DQO.

5.10 Trajetória de máxima inclinação para tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton

Os resultados foram satisfatórios para degradação da carga orgânica no tratamento do efluente. Como o planejamento demonstrou que ainda existe uma

melhor combinação de fatores para encontrar o ponto ótimo, foram realizados seis novos experimentos para se encontrar o ajuste ótimo através do método da trajetória de máxima inclinação, variando somente os volumes de peróxido de hidrogênio nas concentrações de 30 % m/v e de 60 % m/v, para verificar a influência da concentração do peróxido de hidrogênio na reação. Os demais fatores foram ajustados no nível alto para potência do ozonizador (86,0 W), nível baixo para o catalisador Fe^{2+} (1,0 g L^{-1}) e nível médio para o pH (3,5).

Após constatar os melhores resultados para a ozonização, realizou-se novos experimentos utilizando os volumes de 10,0 mL, 13,0 mL e 15,0 mL na concentração de 30 % m/v, para cada litro de efluente, e foram utilizados, também, os volumes de 5,0 mL, 6,5 mL e 7,5 mL, na concentração de 60 % m/v (Tabelas 49 e 50).

Tabela 49 - Percentuais de redução de COT e DQO para o tratamento de efluente de suinocultura por ozonização catalítica combinado com Fenton e peróxido de hidrogênio 30 % m/v, comparado com o efluente *in natura.*

Ensaio	H_2O_2 30 % (mL)	% Red. COT	% Red. DQO
1	10,0	89,2	88,6
2	13,0	92,2	92,2
3	15,0	91,6	91,2

Fonte: Próprio Autor

Tabela 50 - Percentuais de redução de COT e DQO para o tratamento de efluente de suinocultura por ozonização catalítica combinado com Fenton e peróxido de hidrogênio 60 % m/v, comparado com o efluente *in natura.*

Ensaio	H_2O_2 60 % (mL)	% Red. COT	% Red. DQO
1	5,0	89,2	89,0
2	6,5	93,0	92,7
3	7,5	92,6	91,8

Fonte: Próprio Autor

Com os resultados das Tabelas 49 e 50, observa-se que o percentual de redução de COT e DQO utilizando peróxido de hidrogênio nas concentrações de 30 % m/v e de 60 % m/v foram muito próximos, apontando que a concentração do peróxido de hidrogênio influencia pouco na reação. Mostrou, ainda, uma variação máxima de 93,0 % para COT e variação máxima de 92,7 % para DQO, para os

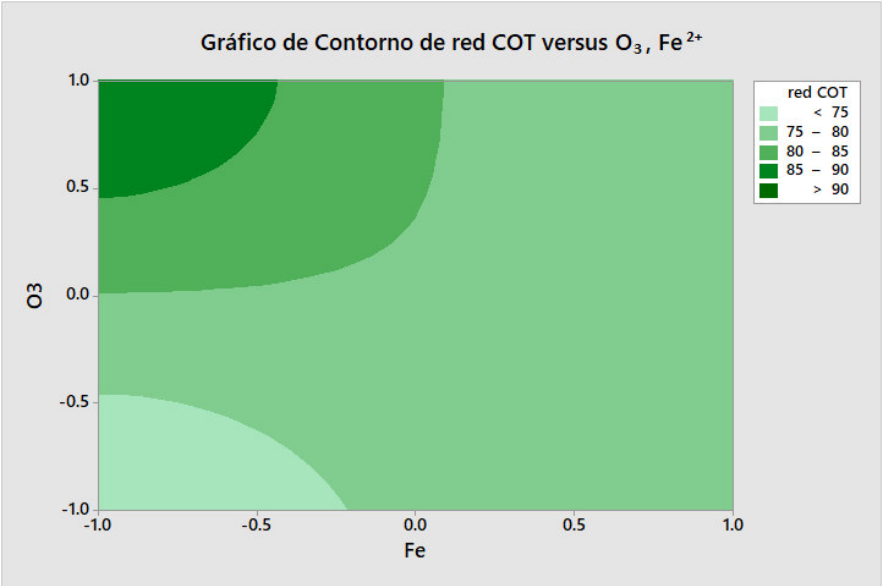
volumes de peróxido de hidrogênio nas concentrações de 60 % m/v, ambos comparados com o efluente *in natura*. Desta forma, resultados se mostraram satisfatórios para o tratamento.

5.10.1 Superfície de Contorno do delineamento da trajetória de máxima inclinação para tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton e peróxido de hidrogênio na concentração de 30 % m/v

As superfícies de contorno para a resposta de remoção de COT são apresentadas nas Figuras 70 a 75, e para a remoção de DQO nas Figuras 76 a 81. Como descrito no planejamento anterior, essa ferramenta ajuda na avaliação do comportamento dos experimentos e permite identificar qual a tendência das variáveis.

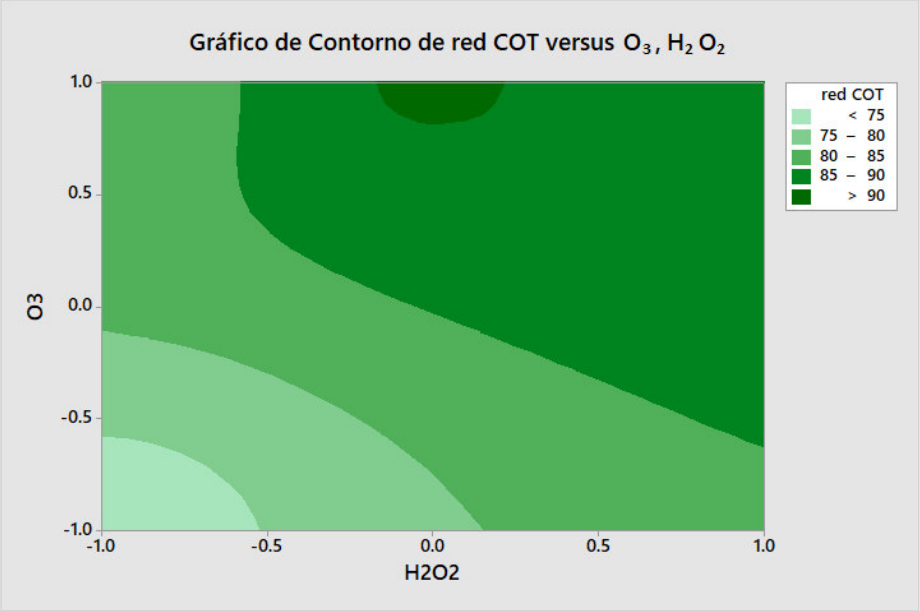
Foi possível verificar que, para a variável resposta COT, as variáveis podem ser ajustadas no nível médio, para o volume de peróxido de hidrogênio na concentração de 30 % m/v, nível alto para potência do ozonizador (86,0 W), nível baixo para o catalisador Fe^{2+} (1,0 g L^{-1}) e nível médio para o pH (3,5). Observou-se, também, que além desses níveis, o ponto ótimo também foi atingido para a variável H_2O_2.

Figura 70 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B) com H_2O_2 30 % m/v.



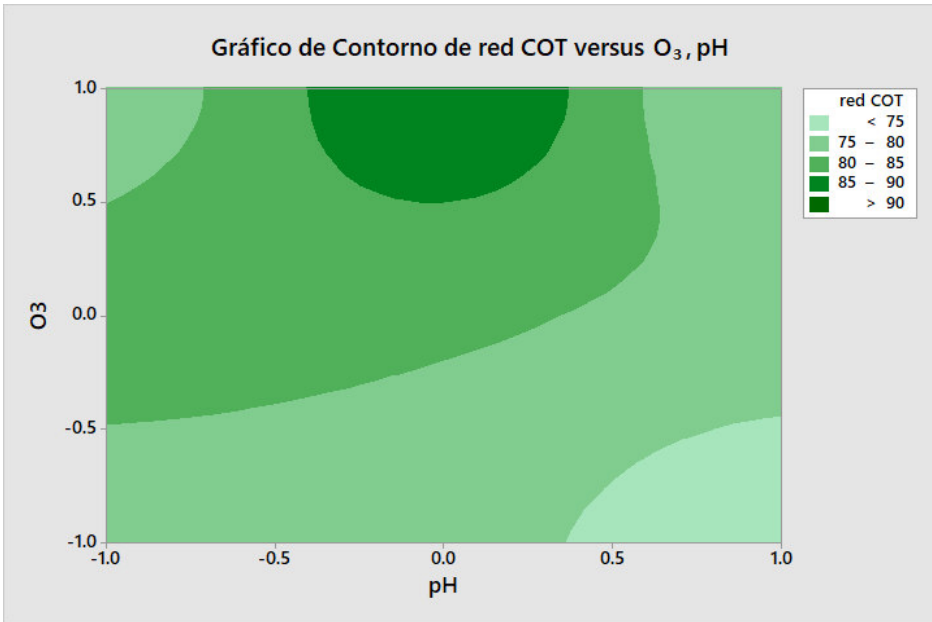
Fonte: Próprio autor.

Figura 71 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 30 % m/v.



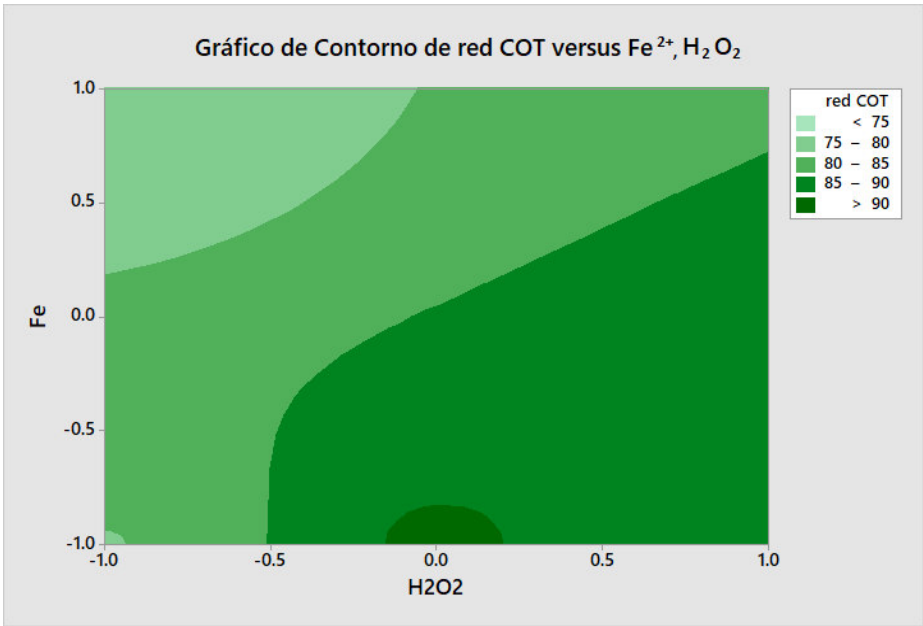
Fonte: Próprio autor.

Figura 72 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v.



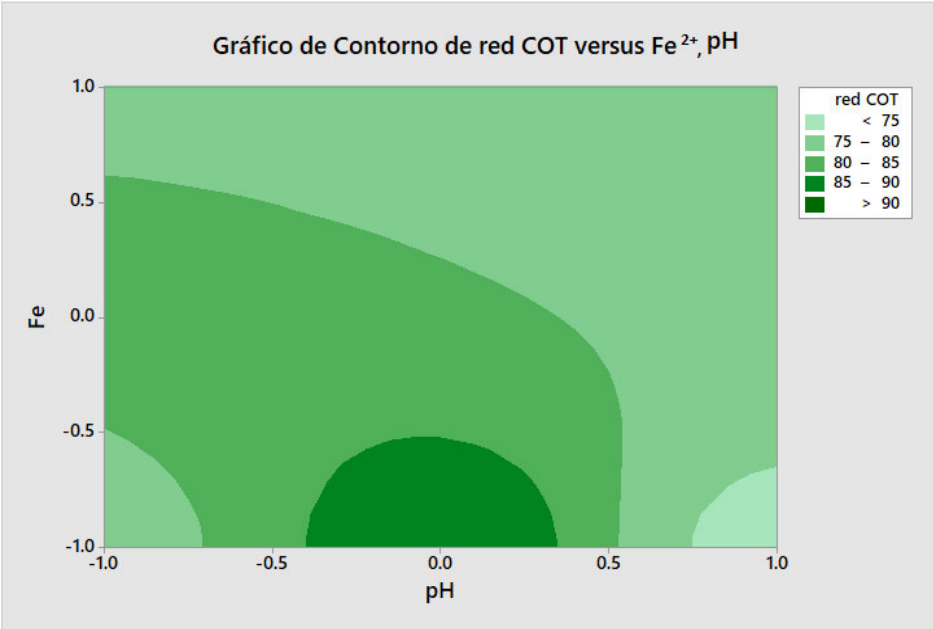
Fonte: Próprio autor.

Figura 73 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 30 % m/v.



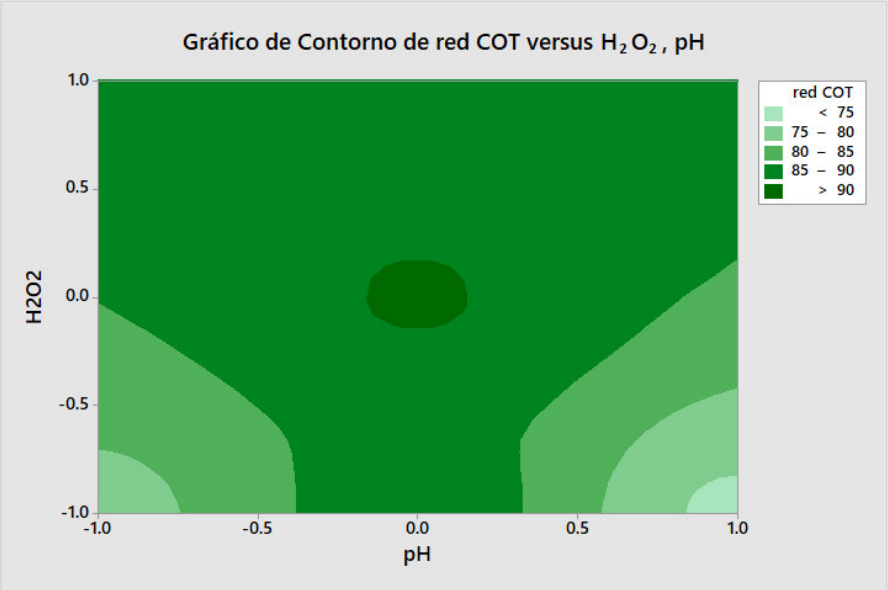
Fonte: Próprio autor.

Figura 74 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v.



Fonte: Próprio autor.

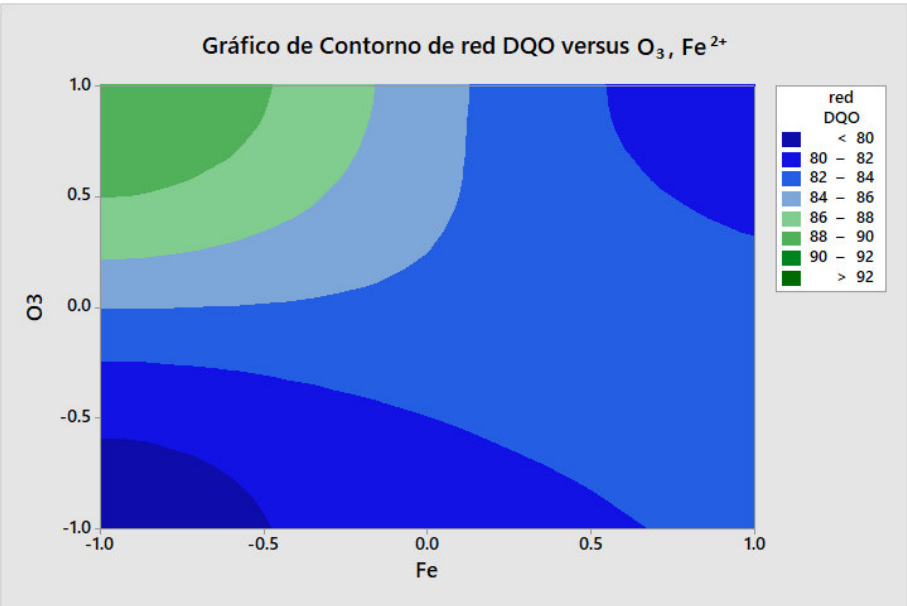
Figura 75 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v.



Fonte: Próprio autor.

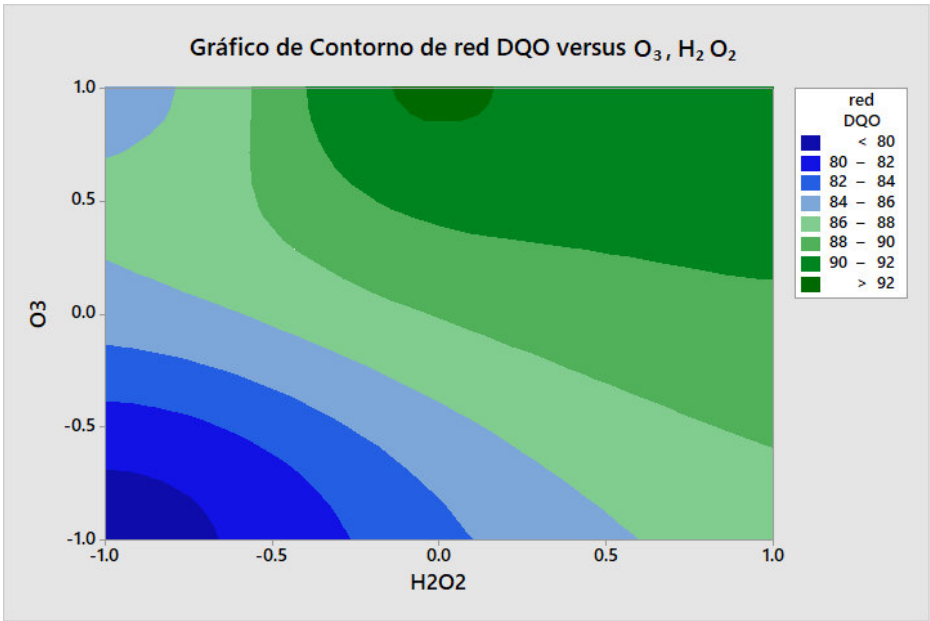
Da mesma forma que os gráficos de contorno obtidos da variável resposta COT, os resultados para a variável DQO são similares, mostrando que foi encontrado um ponto otimizado, onde o volume de peróxido de hidrogênio deve ser mantido no nível médio.

Figura 76 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B) com H_2O_2 30 % m/v.



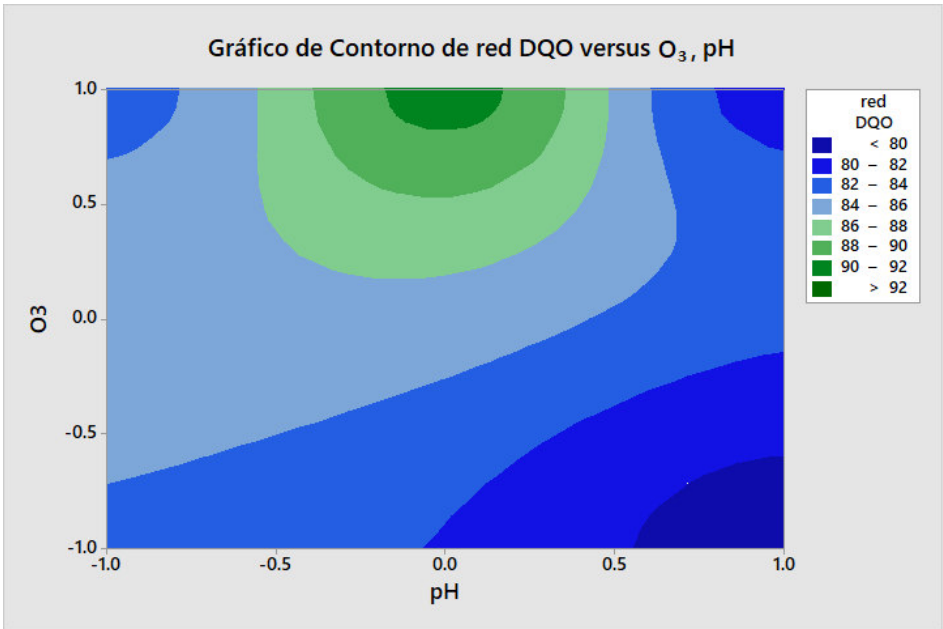
Fonte: Próprio autor.

Figura 77 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 30 % m/v.



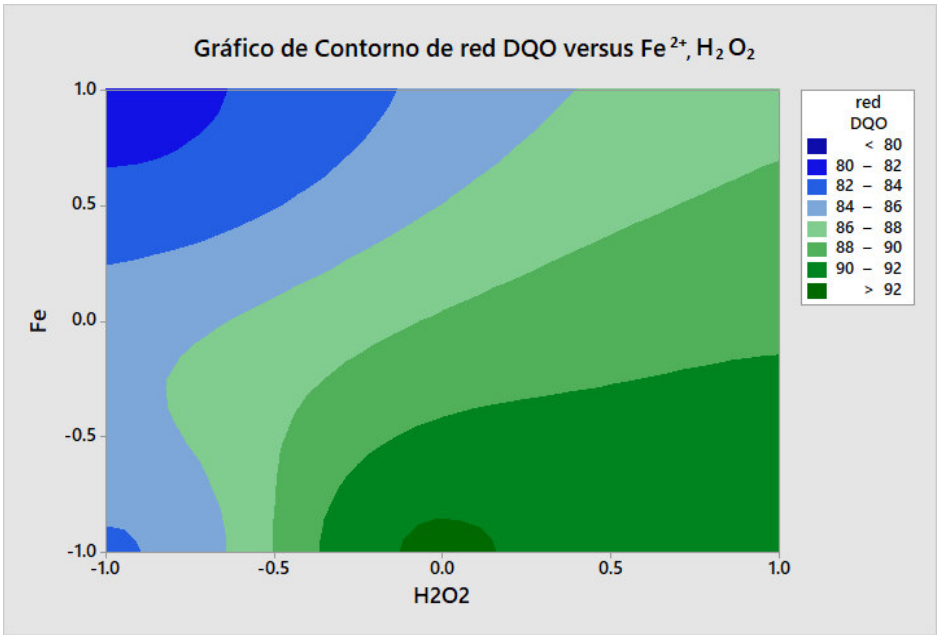
Fonte: Próprio autor.

Figura 78 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v.



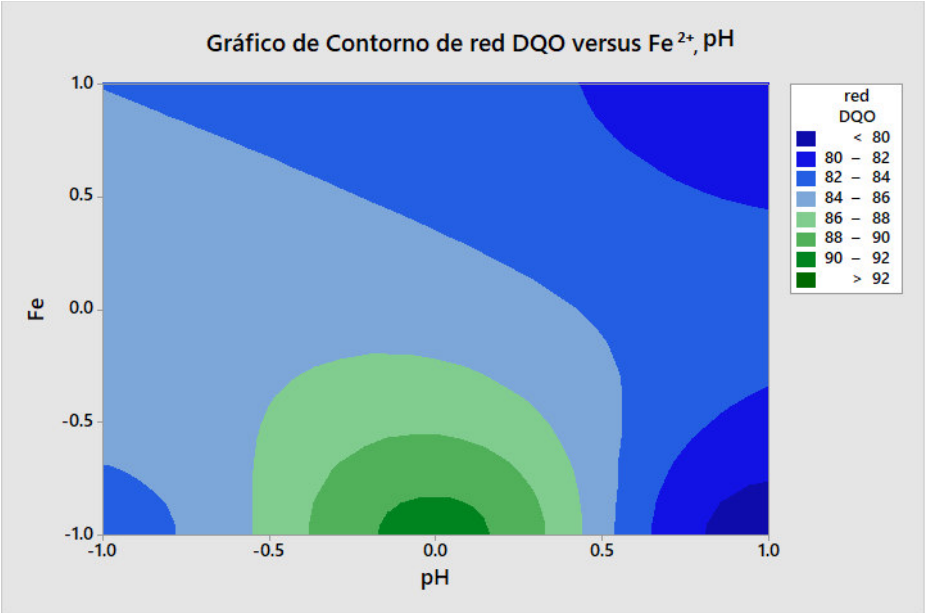
Fonte: Próprio autor.

Figura 79 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 30 % m/v.



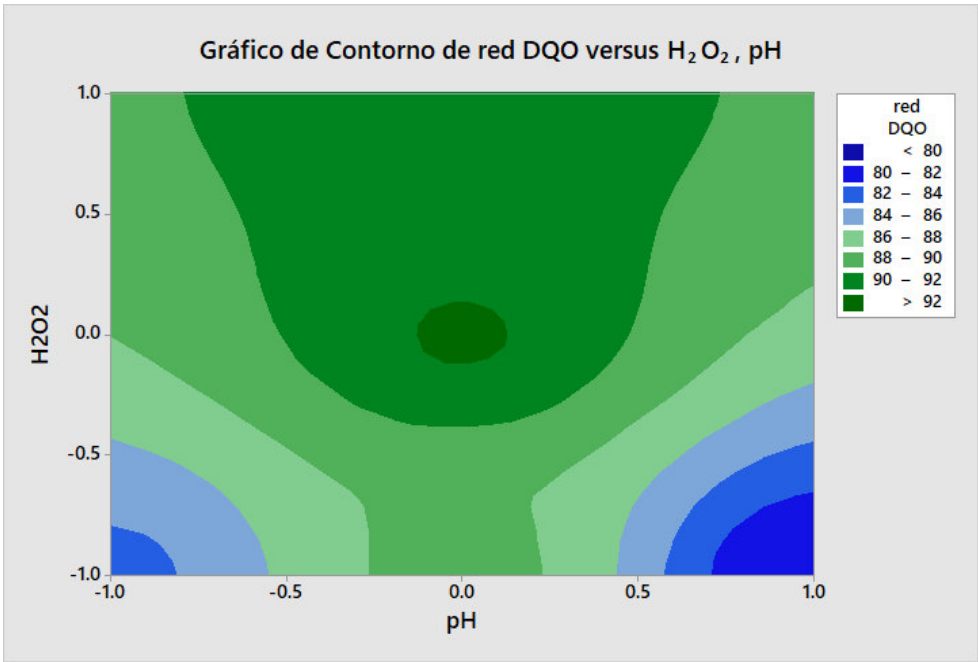
Fonte: Próprio autor.

Figura 80 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v.



Fonte: Próprio autor.

Figura 81 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D) com H_2O_2 30 % m/v.



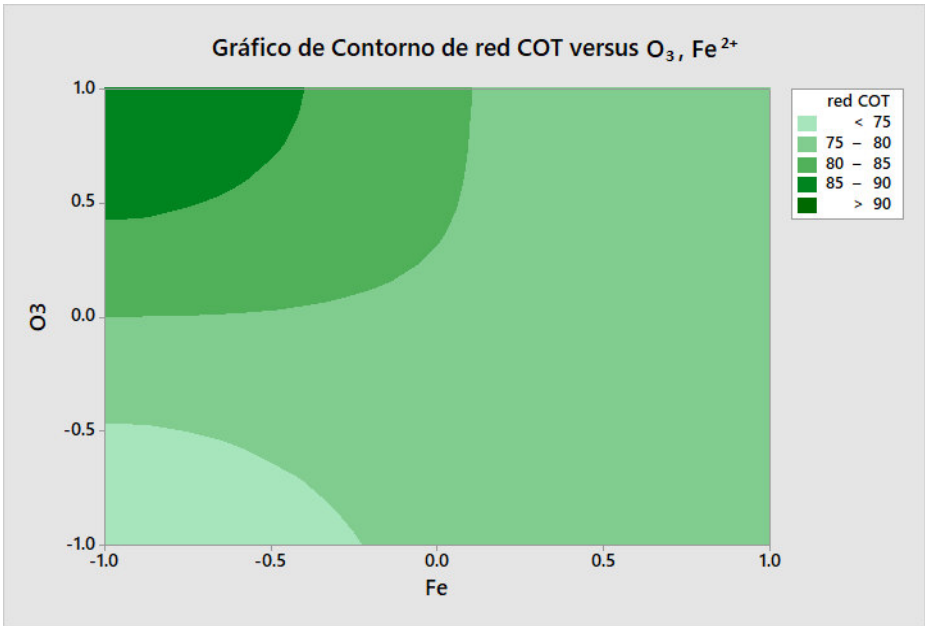
Fonte: Próprio autor.

5.10.2 Superfície de Contorno do delineamento da trajetória de máxima inclinação para tratamento do efluente de suinocultura por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton e peróxido de hidrogênio na concentração de 60 % m/v

Conforme abordagem realizada na avaliação dos planejamentos apresentados neste trabalho, essa ferramenta ajuda na visualização do comportamento dos experimentos e permite identificar qual a tendência das variáveis. As superfícies de contorno para a resposta de remoção de COT são apresentadas nas Figuras 82 a 87, e para a remoção de DQO nas Figuras 88 a 93.

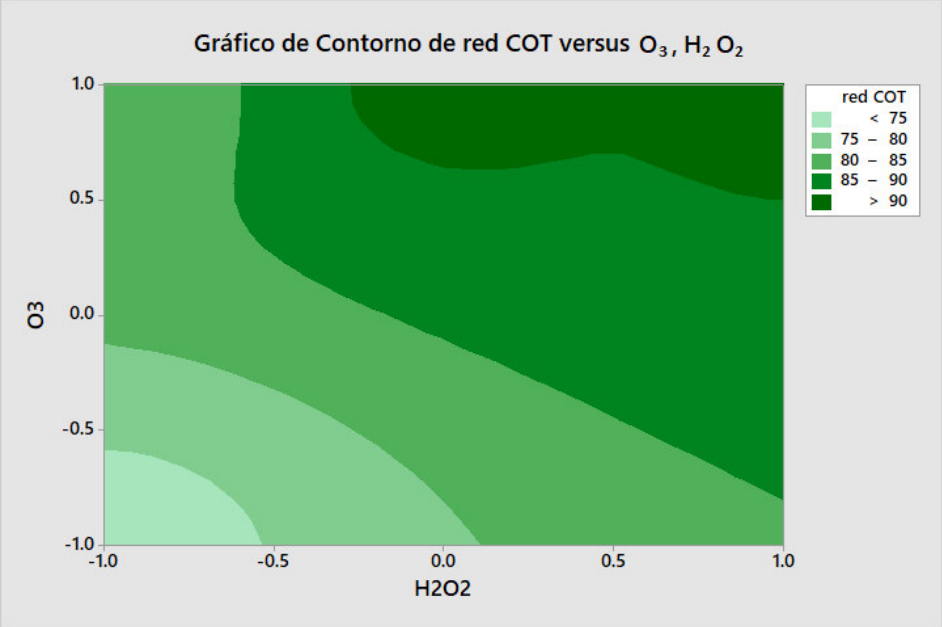
Foi possível verificar que, para a variável resposta COT, as variáveis podem ser ajustadas no nível médio, para o volume de peróxido de hidrogênio na concentração de 60 % m/v, nível alto para potência do ozonizador (86,0 W), nível baixo para o catalisador Fe^{2+} (1,0 g L^{-1}) e nível médio para o pH (3,5). Observou-se, também, que além desses níveis, o ponto ótimo pode ser atingido para a variável H_2O_2.

Figura 82 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Concentração de Fe^{2+} (B) com H_2O_2 60 % m/v.



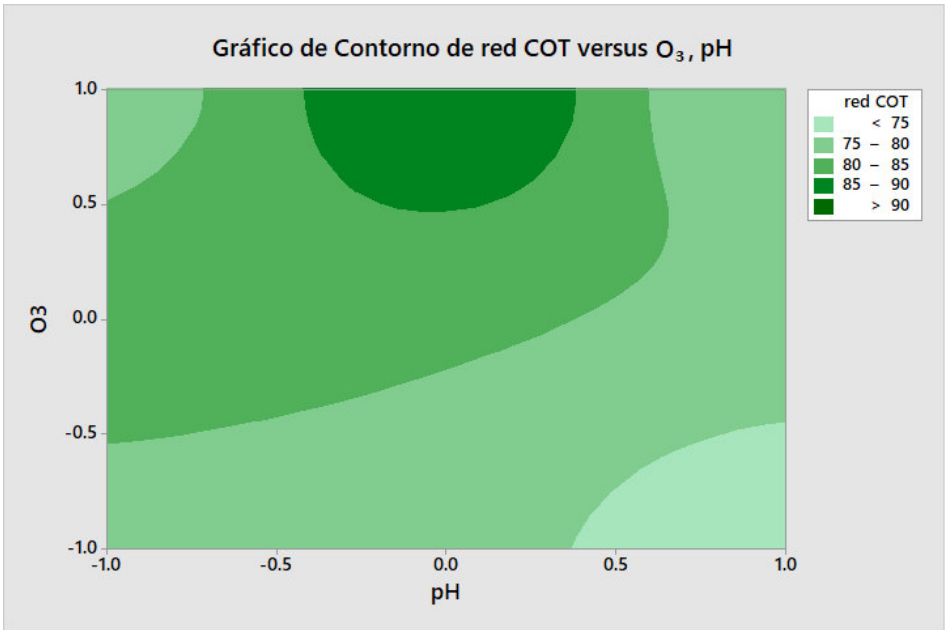
Fonte: Próprio autor.

Figura 83 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A), Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 60 % m/v.



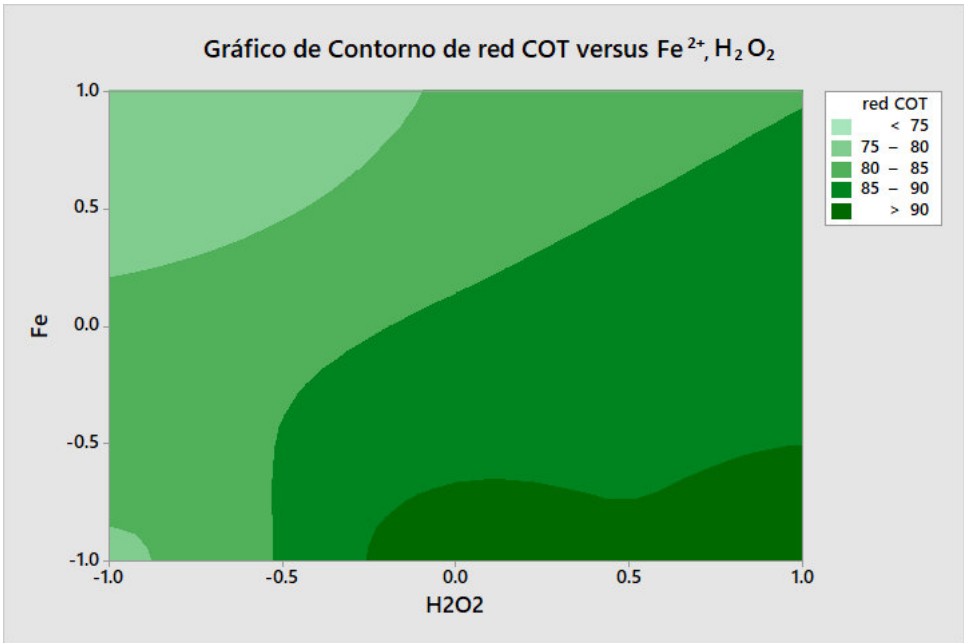
Fonte: Próprio autor.

Figura 84 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v.



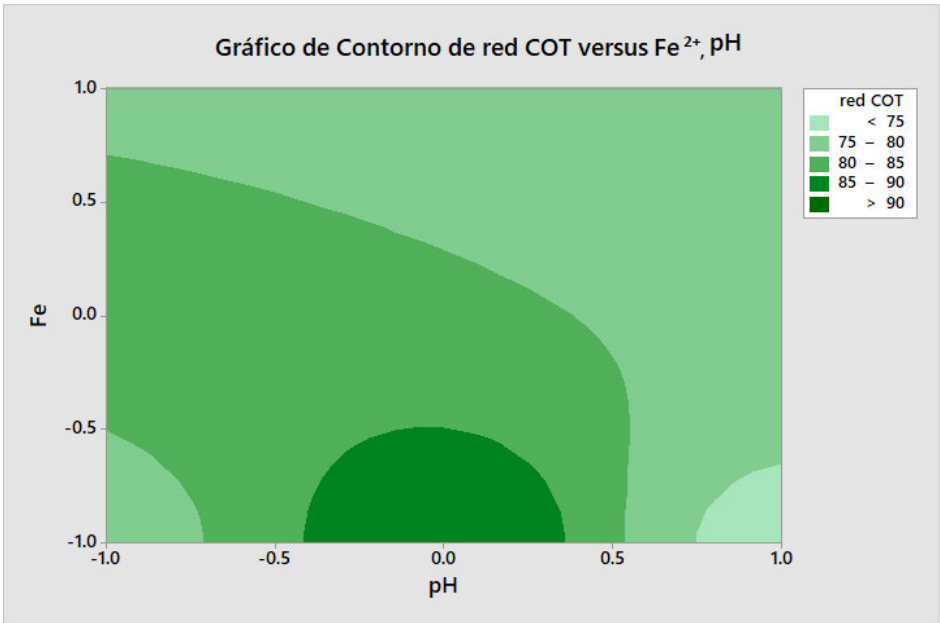
Fonte: Próprio autor.

Figura 85 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 60 % m/v.



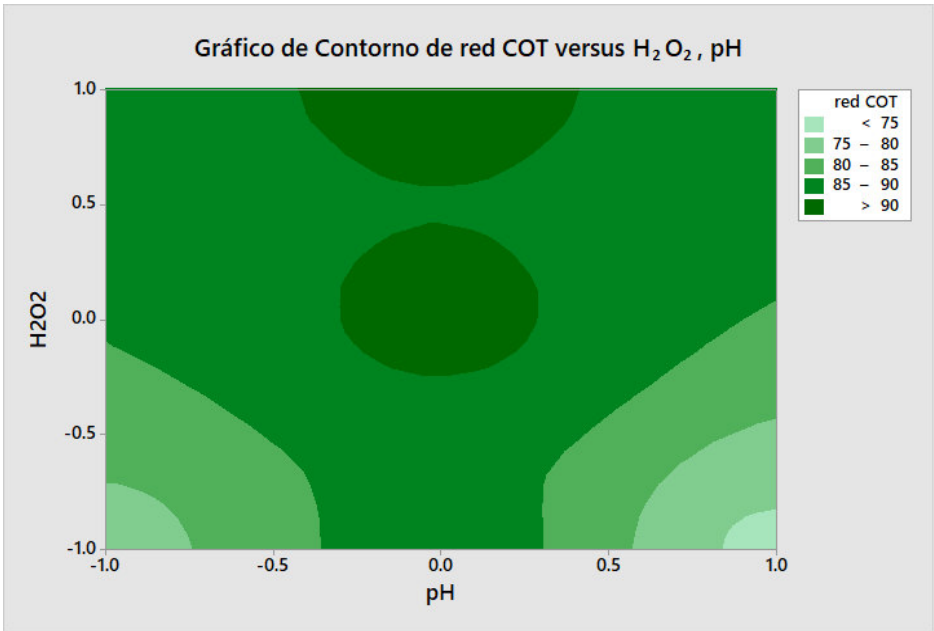
Fonte: Próprio autor.

Figura 86 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v.



Fonte: Próprio autor.

Figura 87 - Superfície de contorno de remoção percentual de COT em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v.

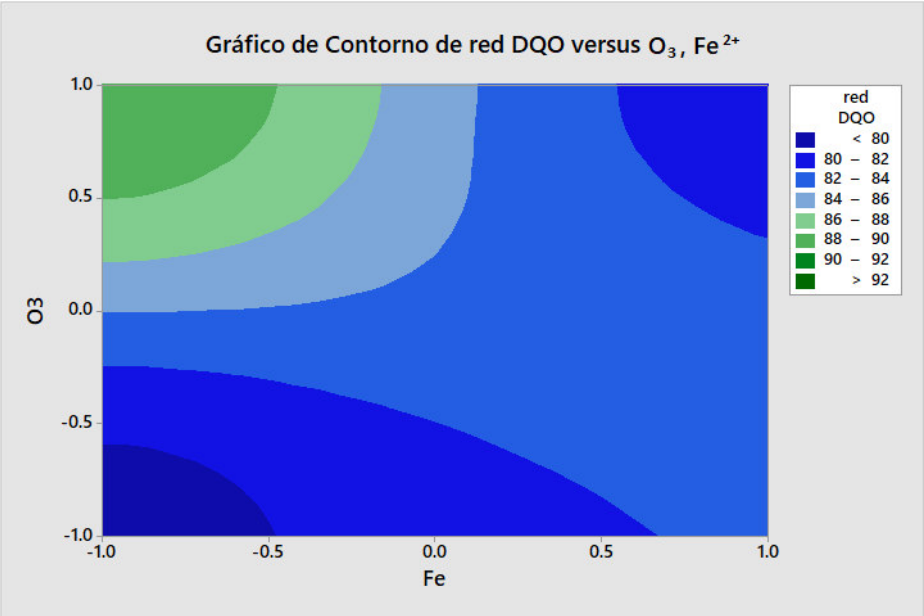


Fonte: Próprio autor.

Da mesma forma que os gráficos de contorno obtidos da variável resposta COT, os resultados para a variável DQO são similares, mostrando que foi

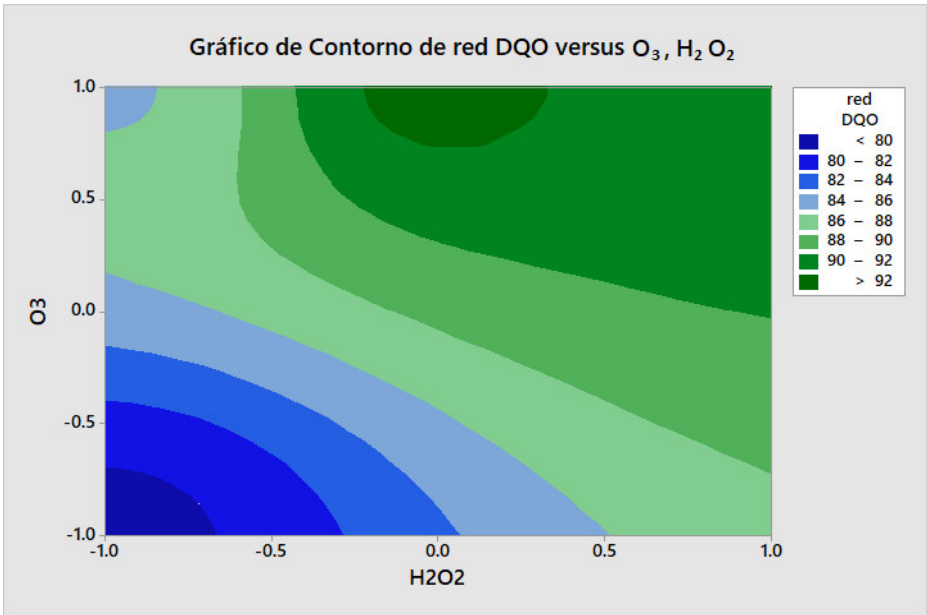
encontrado um ponto otimizado, onde o volume de peróxido de hidrogênio a 60 % m/v deve ser mantido no nível médio.

Figura 88 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e Concentração de Fe^{2+} (B) com H_2O_2 60 % m/v.



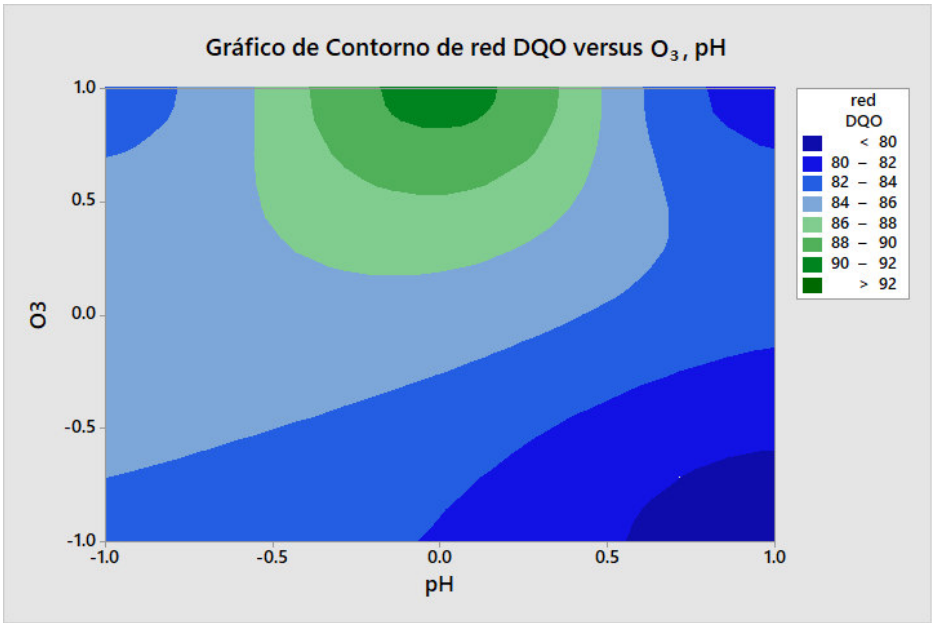
Fonte: Próprio autor.

Figura 89 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 60 % m/v.



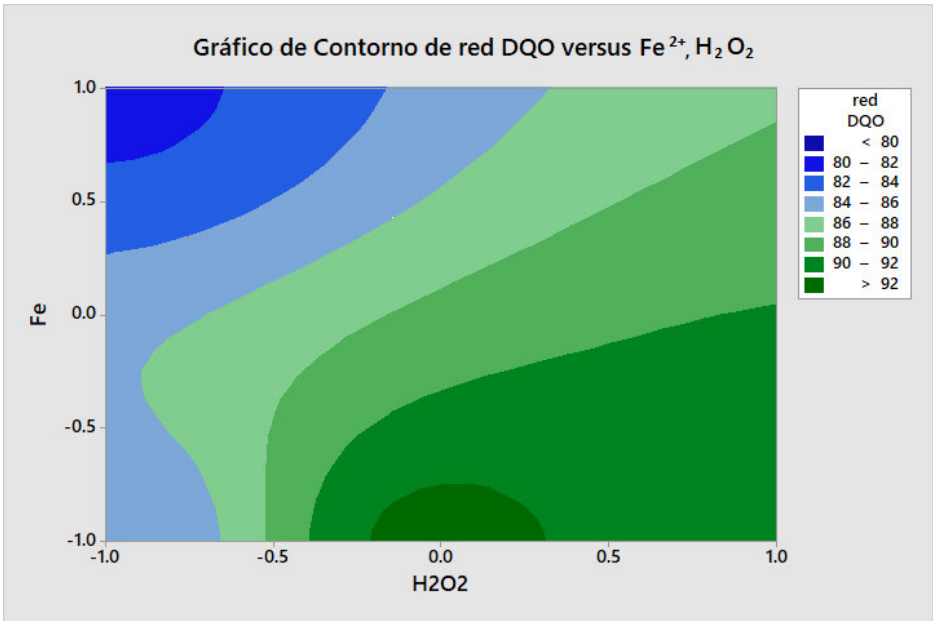
Fonte: Próprio autor.

Figura 90 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Potência de O_3 (A) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v.



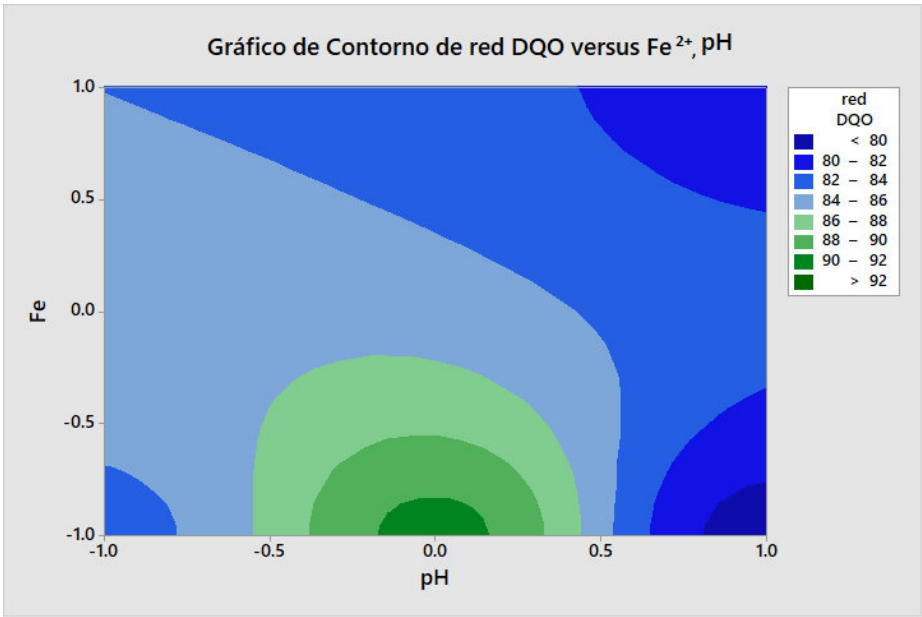
Fonte: Próprio autor.

Figura 91 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e Volume de H_2O_2 (C) com H_2O_2 60 % m/v.



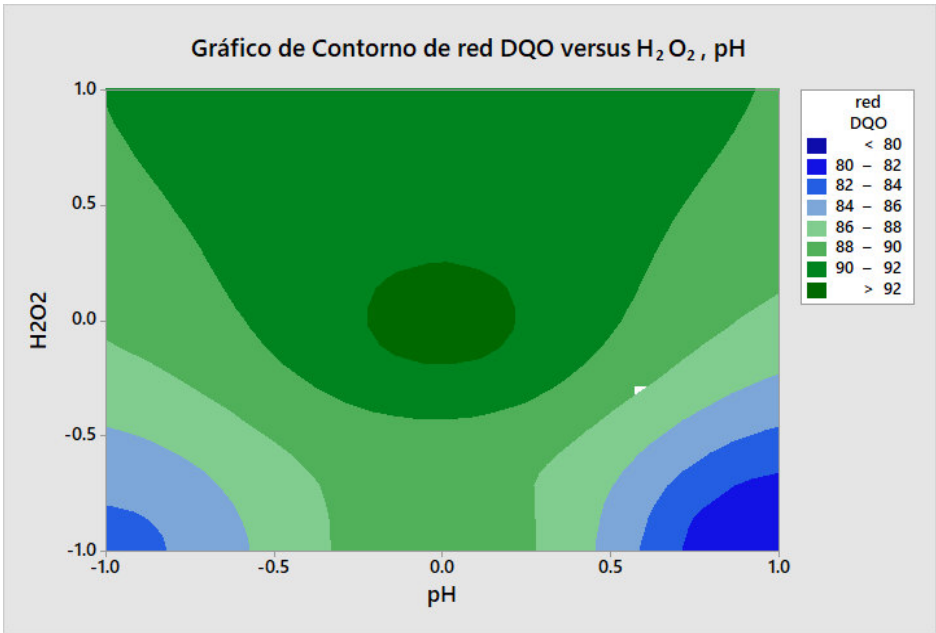
Fonte: Próprio autor.

Figura 92 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação à Concentração de Fe^{2+} (B) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v.



Fonte: Próprio autor.

Figura 93 - Superfície de contorno de remoção percentual de DQO em relação ao Volume de H_2O_2 (C) e pH (D) com H_2O_2 60 % m/v.



Fonte: Próprio autor.

5.11 Avaliação da variável Tempo de reação na primeira etapa do tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton

Os resultados foram ainda mais satisfatórios para degradação da carga orgânica no tratamento do efluente. Com o intuito de buscar uma redução ainda maior nas porcentagens de COT e DQO, variou-se apenas o Tempo de reação na primeira etapa do tratamento, mantendo o fator A (potência do ozonizador), dos experimentos anteriores, ajustado no nível alto: 86,0 W, o fator B (catalisador Fe^{2+}) foi ajustado no nível baixo: 1,0 g L^{-1}, para o fator C (volume de peróxido de hidrogênio) foi ajustado no nível médio: 7,5 mL, na concentração de 60 % m/v, e o fator D (pH) foi ajustado no nível médio: 3,5. Os valores de redução de COT e DQO podem ser observados na Tabela 51 e, na Figura 94, pode-se observar a significativa redução da coloração do efluente.

Tabela 51 - Percentuais de redução de COT e DQO da avaliação da variável Tempo na primeira etapa do tratamento por meio da ozonização catalítica combinada com Fenton, comparado com o efluente *in natura.*

Ensaio	Tempo 1ª etapa (min)	% Red. COT	% Red. DQO
1	30,0	94,9	95,3
2	40,0	97,5	98,1
3	50,0	97,4	97,9

Fonte: Próprio Autor

Figura 94 - Efluente de suinocultura após o processo de ozonização catalítica combinado com Fenton a partir do efluente pré-tratado com Cal + O_3

Fonte: Próprio Autor

Na Tabela 51, pode-se observar a redução máxima de 97,5 %, para COT, e 98,1 %, pra DQO, comparados com o efluente *in natura* (Tabela 26). Isso

demonstra a importância do tratamento na eficiência da remoção da matéria orgânica, apresentando resultados expressivos.

Para a remoção dos íons utilizados, devido ao caráter tóxico dos mesmos e/ou efeitos adversos não desejados, utilizou-se solução de NaOH 50 % m/m para a precipitação do catalisador Ferro e para o ajuste do pH. Após a completa precipitação dos íons Ferro, o efluente tratado foi filtrado com papel de filtro qualitativo.

Dessa forma, realizou-se o tratamento com as condições estipuladas para toda a amostra restante, totalizando aproximadamente 36 litros de efluente tratado. O sobrenadante foi reservado para posterior análise e o resíduo sólido, proveniente do tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton, foi seco e reservado para o teste do fertilizante de Ferro.

5.12 Caracterização analítica do efluente após a avaliação da variável Tempo de reação no tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton

Os parâmetros analisados na caracterização do efluente de suinocultura após o tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton estão na Tabela 52.

Tabela 52 - Características físico-químicas do efluente de suinocultura *in natura* e após o tratamento, com os valores permitidos pelas legislações para descarte.

Parâmetro	*In Natura*	Tratado com Fenton	CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	FEEMA NT-202. R-10	CONAMA 430/11 Artigo 16
Cor Aparente (mg Pt-Co L^{-1})	3751	<0,1	-	Ausente	-
COT (mg L^{-1})	380,1	9,4	-	-	-
DBO (mg O_2 L^{-1})	2049	15,22	60 ou Remoção de 80%	Remoção de 70% ou 90%	Remoção de 60%
DQO (mg O_2 L^{-1})	1588	30,70	-	-	-
Fenol (mg L^{-1})	6,7	ND	0,5	0,2	0,5
N-NH_3 (mg L^{-1})	1,2	<0,01	-	10	20
N-org (mg L^{-1})	293,6	1,21	-	-	-
Óleos e Graxas (mg L^{-1})	1101	12,3	100	50[2]	70[1]
Fósforo (mg L^{-1})	163,3	0,01	-	-	0,02
Coliformes Totais / 100mL (NMP)[3]	$>10^8$	<3,0	-	-	-

(Continua)

(Continuação)

Parâmetro	*In Natura*	Tratado com Fenton	CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18	FEEMA NT-202. R-10	CONAMA 430/11 Artigo 16
E. Coli / 100mL (NMP)[3]	$>10^8$	<3,0	-	-	-
pH	7,6	7,2	5,0-9,0	5,0-9,0	5,0-9,0
Sólidos Totais (mg L^{-1})	6549	3,62	-	-	-
Sólidos Totais Fixos (mg L^{-1})	1898	2,89	-	-	-
Sólidos Totais Voláteis (mg L^{-1})	4651	0,73	-	-	-
Surfactantes (mg L^{-1})	0,12	<0,01	-	-	-
Turbidez (NTU)	5380	1,35	-	-	-

(-) parâmetros não listados. [1] soma de óleos vegetais e gordura animal (50 mg L^{-1}) e óleos minerais (20 mg L^{-1}), [2] soma de óleos vegetais e gordura animal (30 mg L^{-1}) e óleos minerais (20 mg L^{-1}), [3] NMP - número mais provável.

Fonte: Próprio autor.

A combinação dos tratamentos do ozônio com a cal hidratada e posterior tratamento com ozônio e Fenton se mostrou eficiente para a remoção da cor e turbidez do efluente de suinocultura, eliminando praticamente 100 % de ambos parâmetros, comparado com o efluente *in natura* (Tabela 26).

Os Coliformes Totais e os Termotolerantes (*E. Coli*) apresentaram valores menores que 3,0 NMP em 100 mL, ou seja, uma redução de praticamente 100 %, uma vez que aquele valor expressa que não houve crescimento das bactérias em nenhum dos cinco tubos, conforme o método analítico empregado.

Especificamente, os resultados obtidos após o tratamento do efluente de suinocultura foram de 15,22 mg O_2 L^{-1} para DBO e 33,70 mg O_2 L^{-1} para a média da relação DBO_5/DQO foi de 0,45, podendo ser considerado biodegradável, pois a razão de biodegradabilidade alcança valores superiores a 0,3.

As reduções das concentrações de fósforo e nitrogênio também foram eficazes, com uma redução de 99,99 % para o fósforo e nitrogênio.

A presença de sólidos totais dissolvidos no efluente de suinocultura após este tratamento apresentou uma concentração de apenas 3,62 mg L^{-1}, sendo que cerca de 20,2 % destes sólidos correspondem à carga orgânica, enquanto apenas 79,8 % para a fração da carga inorgânica. Além disso, a concentração de óleos e graxas obteve redução de 98,9 %, estando em conformidade com a especificação.

Os elementos metálicos descritos na Tabela 53 são referentes ao Artigo 18 da CETESB, NT-202. R-10 da FEEMA e Artigo 16 do CONAMA, e se encontram

em níveis favoráveis aos tratamentos biológicos e para descartes em corpos receptores.

As baixas concentrações de metais encontradas no efluente tratado indicam um baixo potencial poluidor, comparado a estes parâmetros inorgânicos. O efluente está dentro dos limites estabelecidos pela CETESB, INEA e CONAMA, pois nenhum dos parâmetros da Tabela 53 excedeu os limites estabelecidos por esses órgãos legislativos.

Tabela 53 - Caracterização dos elementos metálicos no efluente de suinocultura *in natura* e após o tratamento com a ozonização catalítica combinada com Fenton.

Parâmetro	***In Natura***	**Valores Médios**	**CETESB D.E. 8.468/5 Artigo 18**	**FEEMA NT-202. R-10**	**CONAMA 430/11 Artigo 16**
Alumínio (mg L^{-1})	5,414	ND	-	3,0	-
Arsênio (mg L^{-1})	0,098	ND	0,20	0,1	0,50
Bário (mg L^{-1})	1,772	ND	5,00	5,0	5,00
Boro (mg L^{-1})	ND	ND	5,00	5,0	5,00
Cádmio (mg L^{-1})	ND	ND	0,20	0,1	0,20
Cálcio (mg L^{-1})	301,634	1,58	-	-	-
Chumbo (mg L^{-1})	0,197	ND	0,50	0,5	0,50
Cobalto (mg L^{-1})	ND	ND	-	1,0	-
Cobre (mg L^{-1})	4,233	ND	1,00	0,5	1,00
Cromo total (mg L^{-1})	ND	ND	5,00	0,5	1,10
Estanho (mg L^{-1})	ND	ND	4,00	4,0	4,00
Ferro Total (mg L^{-1})	17,523	0,02	15,0	15,0	15,0
Lítio (mg L^{-1})	0,098	ND	-	-	-
Magnésio (mg L^{-1})	42,134	ND	-	-	-
Manganês (mg L^{-1})	2,658	ND	1,00	1,0	1,00
Mercúrio (mg L^{-1})	ND	ND	0,01	0,01	0,01
Níquel (mg L^{-1})	ND	ND	2,00	1,0	2,00
Potássio (mg L^{-1})	303,5	0,92	-	-	-
Prata (mg L^{-1})	ND	ND	0,02	0,1	0,10
Selênio (mg L^{-1})	ND	ND	0,02	0,05	0,30
Sódio (mg L^{-1})	172,3	0,35	-	-	-
Zinco (mg L^{-1})	9,451	ND	5,00	1,0	5,00

(-) parâmetros não listados; ND – não detectado.

Fonte: Próprio autor.

5.13 Resíduos sólidos do efluente pré-tratado com cal hidratada e após o tratamento por meio da ozonização catalítica combinado com Fenton

Separadamente, os resíduos sólidos provenientes dos tratamentos com Cal e com Fenton, ambos ozonizados, foram filtrados, secos em estufa a 100 ºC, macerados, para obter homogeneidade, e reservados para serem testados como dois distintos resíduos para fertilizantes. As quantidades dos filtrados secos formados por litro de efluente tratado foram de aproximadamente 14,4 g L^{-1}, para o efluente pré-tratado com Cal, e 4,58 g L^{-1}, para o efluente tratado com Fenton. Dessa forma, dois fertilizantes distintos (fertilizante de Cal e fertilizante de Ferro) foram produzidos.

Os resíduos sólidos foram testados da seguinte forma: solo sem adição de fertilizante; solo somente com fertilizante de Cal; solo somente com fertilizante de Ferro e solo com ambos os fertilizantes.

Foram realizadas as caracterizações dos elementos metálicos, para verificar se os sólidos com fertilizantes possuem características ideais para o cultivo da espécie, como macro e micronutrientes (Tabela 54). A tabela apresenta, também, as concentrações máximas permitidas para os fertilizantes, segundo a Instrução Normativa 27 de Junho de 2006, que admite os seguintes teores máximos de metais pesados tóxicos em fertilizantes fornecedores de micronutrientes por ponto percentual da somatória de micronutrientes.

Tabela 54 - Caracterização dos elementos metálicos nos resíduos secos do efluente de suinocultura após o pré-tratamento com Cal e tratamento com Fenton.

Parâmetro	Pré-tratado com Cal	Tratado com Fenton	IN 27 / 2006
Alumínio (mg Kg^{-1})	482	ND	-
Arsênio (mg Kg^{-1})	ND	ND	500,0
Bário (mg Kg^{-1})	29,92	46,02	-
Boro (mg Kg^{-1})	20,27	24,70	-
Cádmio (mg Kg^{-1})	ND	ND	15,0
Cálcio (mg Kg^{-1})	422490	103095	-
Chumbo (mg Kg^{-1})	ND	ND	750,0
Cobalto (mg Kg^{-1})	ND	ND	-
Cobre (mg Kg^{-1})	121,62	31,85	-
Cromo total (mg Kg^{-1})	7,72	ND	500,0

(Continua)

(Continuação)

Parâmetro	Pré-tratado com Cal	Tratado com Fenton	IN 27 / 2006
Estanho (mg Kg^{-1})	ND	ND	-
Ferro Total (mg Kg^{-1})	1475,9	70293,09	-
Lítio (mg Kg^{-1})	1,93	ND	-
Magnésio (mg Kg^{-1})	146622	160,02	-
Manganês (mg Kg^{-1})	175,67	7,07	-
Mercúrio (mg Kg^{-1})	ND	ND	10,0
Nitrogênio (mg Kg^{-1})	51221	4117,4	-
Níquel (mg Kg^{-1})	ND	ND	-
Potássio (mg Kg^{-1})	106007,5	43025,4	-
Prata (mg Kg^{-1})	ND	ND	-
Selênio (mg Kg^{-1})	ND	ND	-
Sódio (mg Kg^{-1})	905,25	962,12	-
Zinco (mg Kg^{-1})	334,94	4,09	-
Fósforo (mg Kg^{-1})	90465,3	2200,1	-

(-) parâmetros não listados; ND – não detectado.

Fonte: Próprio autor.

Para ambos os resíduos sólidos, todos os parâmetros analisados encontram-se de acordo com os limites estabelecidos pela Instrução Normativa 27 de Junho de 2006, e, desta forma, podendo ser utilizado como fertilizante. A eficiência agronômica dos sólidos foi testada através de experimentos realizados com a espécie de planta *Schinus molle*, conhecida popularmente como aroeira-salsa.

5.14 Resultados dos ensaios ecotoxicológico com *Vibrio fischeri*

Os resultados das análises químicas, por si só, não retratam o impacto ambiental causado pelos poluentes, pois não demonstram os efeitos de uma forma abrangente sobre o ecossistema.

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

A Tabela 55 apresenta a diferença nos resultados obtidos nos testes de toxidade para os diferentes processos de tratamento estudados para a degradação do efluente em questão.

Tabela 55 - Valores de CE50 para *Vibrio fischeri* expostos aos diferentes tratamentos.

Efluente / Tratamento	**CE_{50} (%)**	**Toxicidade**
In natura	10,57	Muito tóxica
Pré-tratado com Cal + O_3	51,95	Pouco tóxica
Pré-Tratado com Cal + O_3 e Fenton	75,92	Não tóxica

Fonte: Próprio Autor

Através dos testes realizados, pode-se observar que o efluente *in natura* apresenta uma elevada toxicidade com CE_{50} de 10,57. Isso significa que uma concentração de 10,57 % de efluente de suinocultura é suficiente para causar efeito agudo (imobilidade ou morte) a 50 % da população de organismos-teste exposta à amostra. O efluente pré-tratado por meio da ozonização com cal hidratada apresenta pouca toxicidade com CE_{50} de 51,95. Apesar de apresentar pouca toxicidade, ainda foi possível eliminá-la através do tratamento com a ozonização catalítica combinada com Fenton, apresentando CE_{50} de 75,92.

Segundo Morales (2004), a toxidade dependerá tanto das propriedades químicas do composto, como da sua concentração, conforme a duração e frequência de exposição ao agente tóxico, e sua relação com o ciclo de vida do organismo.

Essa avaliação é importante para efluentes líquidos, pois são responsáveis por contaminarem os recursos hídricos. A alta quantidade de agentes químicos em ambientes aquáticos representa um risco aos seres vivos, não existindo, na prática, o que se possa dar maior segurança quanto à exposição dos organismos a esses agentes.

5.15 Avaliação do cultivo da espécie *Schinus molle* com a presença de fertilizantes provenientes dos resíduos sólidos dos tratamentos

Na Tabela 56, encontra-se a caracterização analítica dos fertilizantes, provenientes das duas etapas de tratamento, que possuem características específicas como alta quantidade de matéria orgânica (CO), pH em torno de 12,0 (para o fertilizante oriundo do tratamento com Cal) e 7,0, (para o fertilizante proveniente do tratamento com Fenton) e a presença de cátions básicos (Ca, Mg,

K) e nutrientes como N e P, que são fatores que contribuem para o crescimento da espécie e o tornam um fertilizante vantajoso para o meio agrícola.

Tabela 56 - Caracterização química e física do fertilizante.

Parâmetros	Unidade	Fertilizante de Cal	Fertilizante de Ferro
pH	-	12,0	7,0
Al	mg dm^{-3}	0,458	< 0,001
Ca	mg dm^{-3}	422,5 ± 0,01	103,1 ± 0,01
Mg	mg dm^{-3}	146,6 ± 0,02	0,160 ± 0,001
P	mg dm^{-3}	90,46 ± 0,01	2,2 ± 0,005
K	mg dm^{-3}	106,0 ± 0,01	43,02 ± 0,01
Na	mg dm^{-3}	0,905 ± 0,001	0,962 ± 0,001
N	mg dm^{-3}	51,22 ± 0,01	41,17 ± 0,01
CO	mg dm^{-3}	1710 ± 0,10	405 ± 0,10
Ds	kg dm^{-3}	0,997 ± 0,010	1,119 ± 0,010

CO (C Orgânico), Ds (densidade do solo). Média de 3 repetições.
Fonte: Próprio Autor.

Na Tabela 57, encontra-se a caracterização dos diferentes meios de cultivo utilizados, tanto na ausência como na presença dos fertilizantes.

Tabela 57 - Características químicas e físicas dos Solos utilizados como meio de cultivo.

Parâmetro	Unidade	Solo			
		Sem Fertilizante	Com Fertilizante de Cal	Com Fertilizante de Cal + Ferro	Com Fertilizante de Ferro
pH	-	5,0	5,7	5,8	5,3
Al	$cmol_c$ dm^{-3}	0,201 ± 0,01	0,198 ± 0,015	0,199 ± 0,015	0,200 ± 0,015
Ca	$cmol_c$ dm^{-3}	1,90 ± 0,001	10,80 ± 0,015	11,85 ± 0,015	4,40 ± 0,015
Mg	$cmol_c$ dm^{-3}	0,32 ± 0,001	3,53 ± 0,010	3,51 ± 0,010	1,12 ± 0,010
P	mg dm^{-3}	1,20 ± 0,011	5,92 ± 0,010	6,21 ± 0,010	4,53 ± 0,010
K	mg dm^{-3}	33,9 ± 0,015	58,00 ± 0,010	60,81 ± 0,010	55,22 ± 0,010
Na	mg dm^{-3}	1,90 ± 0,005	1,59 ± 0,003	1,41 ± 0,003	1,79 ± 0,003
V	%	41,0 ± 0,03	68,7 ± 0,05	68,1 ± 0,05	53,5 ± 0,03
N	g kg^{-1}	21,7 ± 0,010	30,05 ± 0,010	33,24 ± 0,010	22,65 ± 0,010
CO	g kg^{-1}	32,20 ± 0,01	65,84 ± 0,010	69,48 ± 0,010	35,95 ± 0,010
Ds	kg dm^{-3}	1,212 ± 0,02	1,146 ± 0,010	1,207 ± 0,01	1,211 ± 0,01

CO (C Orgânico), Ds (densidade do solo), V (saturação por bases). Média de 3 repetições.
Fonte: Próprio Autor.

Com a adição dos fertilizantes, foram detectados vários efeitos benéficos nos solos, principalmente tratados com os fertilizantes somente de Cal e o fertilizante de Cal + Ferro. Houve o aumento do pH, dos cátions trocáveis, na

redução no alumínio trocável (Al) e aumento na percentagem de saturação por bases (V %). O solo que apresenta a percentagem de saturação por bases (V %) maior que 50 % é considerado um solo fértil. Solos com V % menor que 50 % seriam os solos "distróficos" ou pouco férteis. Os solos distróficos podem apresentar pobreza de bases trocáveis (Ca) e um alto teor de Al^{3+} trocável.

Além disso, houve um considerável aumento no CO, que duplicou para os solos com fertilizante somente de Cal bem como o de Cal + Ferro. Os solos obtiveram, também, um aumento na disponibilidade de P e N para a planta depois da adição dos fertilizantes, principalmente nos solos que continham os fertilizantes de Cal. Do ponto de vista físico, houve uma pequena redução da Ds, o que também é favorável.

Na Tabela 58, encontra-se a caracterização das plantas com e sem os fertilizantes ao final do período de crescimento de 60 dias.

Tabela 58 - Caracterização das plantas com e sem fertilizantes após 60 dias de crescimento.

Característica	Unidade	Plantas			
		Sem Fertilizante	**Com Fertilizante de Cal**	**Com Fertilizante de Cal + Ferro**	**Com Fertilizante de Ferro**
Al	mg g^{-1}	0,018 ± 0,015	0,013 ± 0,005	0,013 ± 0,015	0,015 ± 0,008
Ca	mg g^{-1}	13,25 ± 0,011	74,35 ± 0,023	60,84 ± 0,021	50,84 ± 0,051
Mg	mg g^{-1}	4,345 ± 0,021	39,00 ± 0,021	35,14 ± 0,022	24,31 ± 0,012
P	mg g^{-1}	1,079 ± 0,009	35,25 ± 0,019	25,12 ± 0,012	9,12 ± 0,009
K	mg g^{-1}	13,09 ± 0,012	84,71 ± 0,015	70,01 ± 0,040	59,01 ± 0,025
Na	mg g^{-1}	8,24 ± 0,05	8,62 ± 0,02	9,16 ± 0,04	11,85 ± 0,06
N	mg g^{-1}	13,52 ± 0,02	28,12 ± 0,013	25,43 ± 0,014	15,31 ± 0,010
CO	mg g^{-1}	201,2 ± 0,011	597 ± 0,15	438,35 ± 0,22	388 ± 0,12
Compr.	mm	97,1 ± 0,13	262,5 ± 0,31	251,6 ± 0,20	151,6 ± 0,21
M. Seca	g	4,2 ± 0,012	7,1 ± 0,020	6,9 ± 0,010	5,2 ± 0,013

CO (carbono orgânico). Média de 3 repetições.

Fonte: Próprio autor

Na Figura 95, é mostrado o aspecto geral das plantas cultivadas no Argissolo, aos 15 e, 45 e 60 dias de cultivo.

Figura 95 - Desenvolvimento das plantas cultivadas no Argissolo aos 15, 45 e 60 dias de cultivo.

(A)

(B)

(C)

(D)

A - Sem aplicação de fertilizante. B - Com aplicação do fertilizante de Cal. C - Com aplicação do fertilizante de Cal + Ferro. D - Com aplicação do fertilizante de Ferro.

Fonte: Próprio Autor

Na figura 96, é mostrado o aspecto geral das plantas cultivadas no solo com os fertilizantes de Cal; Cal + Ferro e solo sem fertilizante, após 60 dias, podendo-se observar que plantas com os fertilizantes de Cal e Cal + Ferro obtiveram um crescimento maior em relação à planta sem o fertilizante. Possivelmente, devido à baixa fertilidade apresentada no solo sem fertilizante, as plantas cultivadas neste solo morreram após aproximadamente 65 dias de cultivo, mostrando, assim, que os fertilizantes foram muito eficazes.

Figura 96 - Desenvolvimento das plantas cultivadas no Argissolo após 90 dias, com a presença dos fertilizantes de Cal, Cal + Ferro e sem fertilizante.

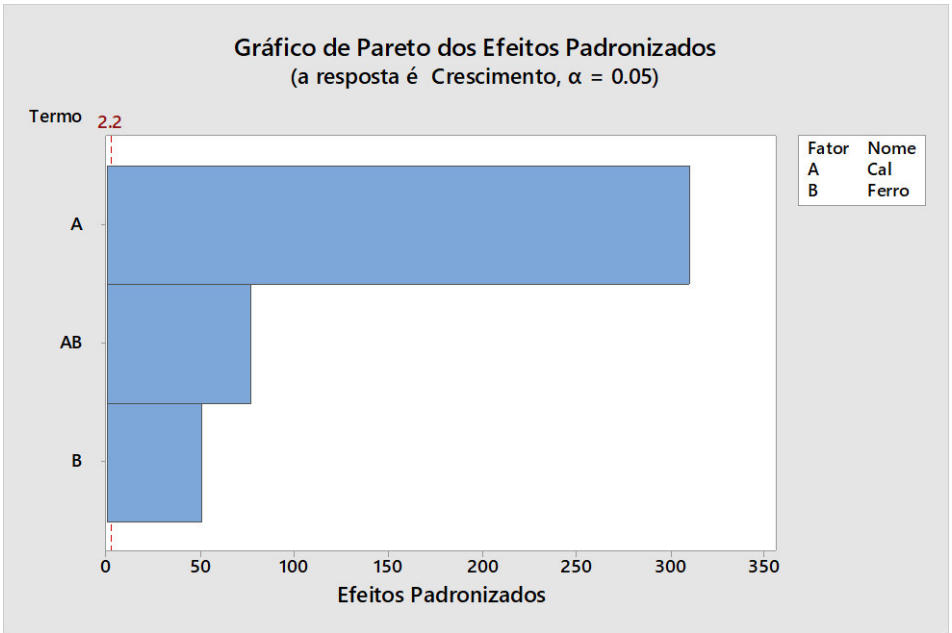
Fonte: Próprio Autor

As plantas absorveram os nutrientes disponíveis no solo, de modo que as plantas que foram cultivadas com a presença dos fertilizantes de Cal e Cal + Ferro apresentaram um resultado melhor em relação aos nutrientes encontrados nas outras plantas e, ainda, as plantas somente com o fertilizante de Ferro obtiveram maior crescimento que as plantadas sem nenhum fertilizante. Os parâmetros medidos foram C, N, P e K, sendo que esses nutrientes são importantes para o crescimento da espécie nesse período. De acordo com as análises, observa-se que, nas plantas com os fertilizantes, houve uma absorção de nutrientes mais elevada, além do comprimento final ser maior do que o das plantas sem fertilizante.

5.15.1 Significância dos fatores para o planejamento de experimentos referente ao cultivo da espécie *Schinus molle*

Os fatores são analisados quanto a sua significância por meio do gráfico de Pareto, onde os fatores que cruzam a linha de referência apresentam significância. Na Figura 97, (onde A é o fertilizante de Cal, B é o fertilizante de Ferro e AB é a mistura dos fertilizantes Cal + Ferro), é possível notar que todos os fatores são significativos para esse planejamento de experimento, mostrando que os fertilizantes foram eficazes para o crescimento das plantas, evidenciando, também, que o fertilizante mais eficaz foi o que continha apenas o resíduo proveniente do tratamento com Cal.

Figura 97 - Gráfico de Pareto para variável resposta porcentagem crescimento da espécie *Schinus molle.*



Fonte: Próprio autor

O planejamento de experimento para as plantas não é igual ao realizado para questões químicas, pois as plantas sofrem maior impacto por questões climáticas, além disso, por se tratar de um ser vivo, cada planta possui um crescimento único e um desenvolvimento distinto, dessa forma, utilizou-se uma média para as amostras estatísticas. A Tabela 59, apresenta a análise de variância para a porcentagem de crescimento da espécie *Schinus molle.*

Tabela 59 - Análise de variância para a variável resposta porcentagem de crescimento.

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	58253,5	14563,4	26498,79	0,000
Linear	2	54253,6	27126,8	49358,54	0,000
Cal	1	52827,9	52827,9	96122,91	0,000
Ferro	1	1425,7	1425,7	2594,17	0,000
Interações de 2 fatores	1	3207,9	3207,9	5836,88	0,000
Cal*Ferro	1	3207,9	3207,9	5836,88	0,000
Curvatura	1	792,1	792,1	1441,20	
Erro	10	5,5	0,5		
Total	14	58259,0			

Fonte: Próprio autor

A Tabela ANOVA indica que todos os fatores apresentam significância para o crescimento da espécie *Schinus molle,* assim como o gráfico de Pareto também indica que todos os fatores são significativos, entretanto o fator A (fertilizante de Cal) é o que mais apresenta significância. De acordo com o planejamento, foi proposto um modelo estatístico que mostre o comportamento do crescimento da espécie. A Equação 71 representa a modelagem codificada obtida, tendo como fator de resposta o percentual de crescimento da planta.

$$\% \text{ Crescimento} = 190,70 + 66,35\,A + 10,90\,B - 16,35\,A.B \quad (71)$$

Em que:

A: nível do fator A (Fertilizante de Cal);

B: nível do fator B (Fertilizante de Ferro).

Esse modelo matemático não demonstra indícios de falta de ajuste e apresenta um R^2 igual 99,3 % das variações em torno da média.

Desta forma, a otimização das variáveis é feita no nível alto (+1), para o fator A (concentração de fertilizante de Cal a 1,50 g Kg^{-1}) e nível baixo (-1), para o fator B (concentração de fertilizante Ferro a 0,0 g Kg^{-1}), obtendo-se, teoricamente, 262,5 mm de crescimento.

5.16 Avaliação econômica do processo de tratamento por meio da Ozonização com Cal Hidratada seguido da Ozonização Catalítica com Fenton

A avaliação econômica (consumo de energia e de reagentes) dos processos de tratamento para o efluente de suinocultura foi realizada levando em consideração o processo físico-químico o qual foi realizado com a ozonização com cal hidratada seguida da ozonização com Fenton.

No processo combinado (POA com Cal/POA com Fenton) foi contabilizado o preço dos reagentes descritos na Tabela 60.

Tabela 60 - Custo dos reagentes usados no processo combinado (POA com Cal/POA com Fenton), considerando-se um volume de 1L de efluente de suinocultura.

	Processos		**Custo Total**
	POA com Cal	**POA com Fenton**	
Reagentes	**R$**	**R$**	**R$**
H_2SO_4 (98 % m/m)	0,0	0,00640	0,00640
NaOH (98 % m/m)	0,0	0,0070	0,0070
Cal	0,0040	0,0	0,0040
Polímero	0,000004	0,0	0,000004
$FeSO_4$. 7 H_2O (99 % m/m)	0,0	0,000536	0,000536
H_2O_2 (60 % m/m)	0,0	0,000160	0,000160
Total			**0,0181**

Fonte: Próprio Autor

No processo combinado (POA com Cal/POA com Fenton) foram utilizados os equipamentos descritos na Tabela 60 os quais consomem energia. O valor do consumo de energia estimado dos equipamentos foi determinado de forma experimental, sendo considerado o tempo de 30 minutos de reação, para a ozonização com cal hidratada, e 1 hora e 50 minutos, para a ozonização com Fenton. Para a realização da medição experimental, foi utilizado o equipamento medidor de potência da marca ICEL, modelo ME-2500 (220V e 60 Hz), com Certificado de Conformidade m 201111011512.

A Tabela 61 apresenta os valores determinados de energia para os equipamentos, utilizados durante o tempo de reação, com seus respectivos custos para o processo de POA com Cal e POA com Fenton para 1 L de efluente.

Tabela 61 - Quantidade de energia consumida no combinado (POA com Cal/POA com Fenton), considerando-se um volume de 1L de efluente de suinocultura.

	Processos				Custo Total
	POA com Cal		POA com Fenton		
Equipamentos	**KWh**	**R$**	**KWh**	**R$**	**R$**
Compressor	0,1067	0,01620	0,28440	0,04320	0,05940
Ozonizador	0,0020	0,00467	0,05330	0,01240	0,01707
pHmetro	0,0	0,0	0,00130	0,00044	0,00044
Placa de agitação	0,00333	0,00180	0,00889	0,00480	0,00660
Total					**0,08351**

Fonte: Próprio Autor

Após essa análise, é possível observar que o compressor é o componente que consome maior quantidade de energia, visto que este é usado em todo o processo. O custo foi estimado para 30 minutos de reação, para a ozonização com cal hidratada, e 1 hora e 50 minutos, para a ozonização com Fenton. O custo total de R$ 0,08351 por litro de efluente tratado.

Ao analisar as Tabelas 60 e 61 observa-se que o processo combinado (POA com Cal/POA com Fenton) apresenta um baixo custo para o tratamento do efluente desde o processo de pré-tratamento até o tratamento de ozonização catalítica para o sobrenadante. O custo de todo o processo totalizou em R$ 0,1016 por litro de efluente tratado.

Em função do custo benefício do processo, aliado às qualidades do efluente final, o processo combinado (POA com Cal/POA com Fenton) tem viabilidade financeira e apresenta um efluente final que não degrada o meio ambiente, além de produzir um fertilizante rico em nutrientes, que se mostrou eficaz no crescimento da espécie *Schinus molle.*

6 CONCLUSÕES

O efluente de suinocultura possui uma composição muito concentrada de compostos orgânicos. Possui características biodegradáveis, o efluente apresenta em sua composição compostos qualitativos e quantitativos que possibilitam o tratamento biológico. Entretanto, para que este seja eficaz, é preciso uma grande área e um longo período de tempo (detenção hidráulica) e vazões controladas. Mas, ainda é um processo de tratamento impossibilitado in loco à Instituição de Ensino da geração do efluente em estudo.

Desta forma, o tratamento com a ozonização se torna iminente e relevante, pois demanda um curto período de tratamento (horas), comparado com os tratamentos biológicos (dias), e uma área também menor.

O primeiro planejamento proposto neste trabalho com a ozonização catalítica, se mostrou ineficiente para tratamento do efluente de suinocultura, demonstrando a necessidade de um pré-tratamento. Este, realizado por meio da ozonização com cal hidratada, apresentou resultados significativos na remoção da matéria orgânica do efluente apresentando, para o melhor experimento, remoção de aproximadamente 43 % de COT e DQO.

Os experimentos realizados por meio do processo de ozonização catalítica combinado com Fenton, partindo do efluente pré-tratado com POA com Cal, apresentou consideráveis resultados na remoção de COT e DQO, sendo respectivamente 97,5 % e 98,1 %, comparados ao efluente *in natura*.

Para análise de toxidade, após o tratamento híbrido (POA com Cal/POA com Fenton), apresentou baixa toxidade com CE_{50} de 75,92 % (acima de 50), porém essa análise apenas não é absoluta no sentido ao impacto ambiental, se descartado nas águas superficiais.

A significativa redução da concentração de COT e DQO, entre outras características físicas e químicas, faz com que o produto tratado tenha possibilidade de descarte e/ou reuso.

Após ser realizada a análise de custo, o tratamento híbrido obteve um custo de R$ 0,1016 por litro de efluente, onde comprovou-se a viabilidade financeira do mesmo.

Aliando-se ao ciclo completo de processo (“resíduo mínimo”), contemplando-se todos os conceitos de conscientização ambiental, testes realizados para o reuso

dos resíduos sólidos provenientes dos tratamentos de POA com Cal e POA com Fenton mostraram resultados significativos para serem usados como fertilizantes para a espécie *Schinus molle,* visto que, com a aplicação destes resíduos, os solos melhoraram aspectos qualitativos e quantitativos, na avaliação dos teores de C, N, P, K, dos cátions trocáveis (Mg^{2+}, Ca^{2+}), aumento do pH e redução no alumínio trocável (Al^{3+}). Além disso, houve um aumento na percentagem de saturação por bases (V %) de todos os solos que continham os fertilizantes, com V % maiores que 50 %, indicando, assim, que os solos se tornaram férteis.

Convém ressaltar a necessidade de que, diante da importância mundial da suinocultura, órgãos públicos imprimam à legislação normas e leis específicas para este setor para se controlar, de forma plena, o que é rejeitado em rios e mares e para que se possa dar a devida importância que esse setor merece e necessita.

REFERÊNCIAS

ALATON, I. A.; TEKSOY, S. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 31 - 39, 2007.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova,** v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ANDREOLI, C. V. **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final.** Rio de Janeiro: ABES, 2001, 282 p.

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

AQUARONE, E, BORZANI, W., LIMA, U.A. **Biotecnologia: tópicos de microbiologia industrial.** v. 2. São Paulo: E. Blücher, 1990.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica,** v. 26, p. 76-86, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR12713; **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda- Método de ensaio com Daphniaspp (Crustacea, Cladocera**), Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR10004; **Resíduos Sólidos – Classificação**, Rio de Janeiro, 2004.

AYOUB, G. M. A. A model for flocculation in a gravel reactor: development and assessment. **J. Water SRT – Aqua,** v. 45, n.2, p. 76-83, 1996.

BACARIM, G. **Degradação de formaldeído em efluentes de laboratório de anatomia humana através do método UV/O_3/TiO_2.** 2007. Dissertação (Mestrado) – UNISC, Santa Cruz do Sul, 2007.

BARKER, T. B. **Quality by experimental design.** New York, Marcel Dekker; Milwaukee: ASQC Quality Press. 1985. Cap. 1-2, p. 1-22.

BERTON, R. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, p.259-268, 2000.

BIDONE, R. F. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos.** 2007.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BILOTTA, P; DANIEL, L. A. Inativaçao de Indicadores Microbiológicos com Ozônio no Tratamento de Esgoto Sanitário Visando o Reuso de Água. **Revista AIDIS de Ingeniería y Clencias Ambientales,** v. 4, n. 2, p. 48-56, 2011.

BLEY JUNIOR, C. Instalações para tratamento de dejetos. In: CICLO DE PALESTRAS SOBRE DEJETOS DE SUÍNOS, MANEJO E UTILIZAÇÃO, DO SUDESTE GOIANO, 1, 1997, Rio Verde. **Anais.** Rio Verde: Fundação do Ensino Superior de Rio Verde, ESUCARV. 1997. p. 48-68.

BORBA, L. R. **Viabilidade do uso da moringa oleífera lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2001.

BRANDÃO, V. S. **Tratamento de água residuária de suinocultura utilizando filtros orgânicos.** 65p. 1999. Dissertação (mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1999.

BRANDÃO, V.S.; MATOS, A. T.; MARTINEZ, M.A.; FONTES, M. P. P. Tratamento de águas residuárias da suinocultura utilizando-se filtros orgânicos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 4, n. 3, p. 327-333, 2000.

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

CAMPOS, C. M. M.; MOCHIZUKI, E.T.; DAMASCENO, L. H. S.; BOTELHO, C. G. Avaliação do potencial de produção de biogás e da eficiência de tratamento do reator anaeróbico de manta de lodo (UASB) alimentado com dejetos suínos. **Ciência e Agrotecnologia,** v. 29 n. 4, p. 848-856, 2005.

CAOVILLA, F. A. et al. Características químicas de solo cultivado com soja e irrigado com água residuária da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, p. 692-697, 2010.

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

CARPINETTI, L. C. R. **Planejamento e análise de experimentos.** São Carlos: EESC-USP, 2000.

CAVALCANTI, S. S. **Produção de suínos.** Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1984.

CAVALCANTI, P. F. F. et al. **Pós-tratamento de efluentes em reatores anaeróbicos por lagoas de polimento.** Belo Horizonte: PROSAB, 2001, v.2, p.105-170.

CHATEAUBRIAND, A. D. **Efeito de esterco líquido de suínos aplicados em irrigação por sulcos na cultura do milho (Zea mays L.).** 1988. 61 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1988.

CHITOSE, N.; UETA, S.; SEINO, S.; YAMAMOTO, T. A. Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO_2 induced by UV, gamma-ray and electron beams. **Chemosphere**, v. 50, n. 8, p. 1007-1013, 2003.

CLAUBEY, I.; EDWARDS, D. R.; DANIEL, T. C.; MOORE Jr., P. A.; NICHOLS, D. J. Effectiveness of vegetative filter strips in retaining surface-applied swine manure constituents. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers,** St. Joseph, v. 37, n.3, p.845-850, 1994.

COLOMBARI, R. R. **Aplicação de delineamento de experimentos para o processo de solda à projeção. 2004. 106 f.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. CONAMA Nº 430: disposição das condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: www.mma.gov.br/pot/conama. Acesso em: 12 jul. 2017.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resoluções, 357. Brasília, 2005. Disponível em: www.mma.gov.br/pot/conama. Acesso em: 12 jul. 2016.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2005.

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

DEMAJORIVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos: as novas prioridades. **Revista de Administração de Empresas**, v. 35, p. 88-93, 1995.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials,** v. 146, p. 334-340, 2007.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research,** v. 40, n. 20, p. 3683-3694, 2006.

DEVOR, R. E.; CHANG, T.; SUTHERLAND, J. W. **Statistical Quality desing and control- Comtemporary concepts and methods.** New Jersey: Prentice Hall, Inc, 1992. cap. 15-20, p. 503-744.

DEZOTTI, M. C. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos.** Rio de Janeiro: E-papers. 2008. 360 p. (Série Escola Piloto de Engenharia Química, v. 5).

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2. ed. São Carlos: Rima. 2005. v. 1.

DIAS, J. A. F.; **Tratamento De Efluentes Da Indústria Farmacêutica Por Processos Avançados Oxidativos**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior De Tecnologia e Gestão Instituto Politécnico De Bragança. Bragança, 2011.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C. **Coletânea de Tecnologias sobre Dejetos Suínos.** Concórdia: EMBRAPA, CNPSA, 2002. 31p. (EMBRAPA, CNPSA. Boletim Informativo). 2002.

EDWARDS, D. R.; DANIEL, T. C. Runoff quality impacts of swine manure applied to fescue plots. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, St. Joseph, v.36, n.1, p.81-86, 1993.

EPA. Environmental Protection Agency. **Biosolids generation, use, and disposal in The United States.** Washington. 1999. (EPA 530-R-99-009).

FERREIRA, G. A. **Ozonização catalítica do chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP utilizando rejeito industrial de borra de fosfato como reagente em processo batelada.** 2015. 250 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

FERRER, I.; ESPOSITO, E.; DURÁN, N. Lignin peroxidase from Chrysonilia sitophila: Heat-denaturation Kinetics and pH Stability. **Enzyme Microbial Technology.** v. 14, n. 5, p. 402-406, 1992.

FEPAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIS ROESSLER-RS. Critérios técnicos para o licenciamento ambiental de novos empreendimentos destinados à suinocultura. **FEPAM: Norma técnica, de 06/04/2004.** Disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br. Acesso em: 15 jan. 2018.

FIESP / CIESP. FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO / CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Conservação e Reuso de Água - Manual de Orientações para o Setor Industrial**. São Paulo: Fiesp/Ciesp, 2004. v. 1.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais.** Rio de Janeiro: UERJ, 2011. 50 p. Apostila.

GOLUEKE, C. G. **Principles of Composting.** In: BIOCYCLE Guide to the Art & Science of Composting. Emmaus, Pennsylvania: J.G., 1991. p.14-37.

GOMES, A DA S. Qualidade do solo: conceito, importância e indicadores da qualidade. **Revista Cultivar Hortaliças e Frutas**, Grupo Cultivar Artigos Técnicos, 2010.

GOMES FILHO, R. R. **Tratamento de águas residuárias da suinocultura utilizando o cultivo hidropônico de braquiária (Brachiaria ruziziensis) e aveia forrageira (Avena strigosa).** 2000. 143 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.

GOMES, M. A. F.; FILIZOLA, H. F. **Indicadores físicos e químicos de qualidade de solo de interesse agrícola.** 1.ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. 2006. 8p.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water**, Weinheim: WILEY-VCH, 2000, p. 189.

GOUPY, J. **La méthode des plans d'expériences.** Paris: Dunod, 1988. 303p.

GRACIA, R.; ARAGUES, J. L.; OVELLEIRO, J. L. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their Ozonation by-products. **Ozone Sci. Eng.** v.18, p.195, 1996.

HASSEMER, M. E. N. **Tratamento de efluente têxtil – processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular.** 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2000.

HIGARASHI, M. M; KUNZ, A.; OLIVEIRA, P. A. V. Redução da carga poluente: sistemas de tratamento. In: SEGANFREDO, M. A. **Gestão ambiental na suinocultura.** Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. p. 119-148.

HILL, G. Kinetics, mechanism and activation energy of the cobaltous ion catalyzed decomposition of ozone. **Journal of the American Chemical Society**, v.70, n.4, p.1306-13-7, 1948.

HO, S.; BOYLE, C. W.; HAM, R. K. Chemical treatment of leachates from sanitary landfills. **Water Pollution Control Federation**, v. 46, n. 7, p. 1776-1791, 1974.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage.** v. 13, p. 361-377, 1993.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores IBGE: estatística da produção pecuária. 2016**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatística/indicadores/agropocuaria/producaoagropecuaria/default.shtm#animal. Acesso em: 13 out. 2017.

JURAN, J. M.; GRYNA JR, F. M.; BINGHAM JR, R. S. **Quality control handbook.** 3. ed. New York: McGraw-Hill. 1951. Cap. 27, p. 1-49.

KARRER, N. J.; RYHINER, G.; HINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Res.** v.1 31, p. 1013-1020. 1997.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 46, p. 639-669, 2003.

KAWAMURA, S. Optimization of basic water – treatment process- design and operation: coagulation and flocculation. **Aqua.** v.45, n.1, p.35-47, fev. 1997.

KEENAN, J. D.; STEINER, R. L.; FUNGAROLI, A. A. Chemical-physical leachate treatment. Journal **of Environmental Engineering,** v. 109, n. 6, p. 1371-1384, 1983.

KONZEN, E. A. **Avaliação quantitativa e qualitativa dos dejetos de suínos em crescimento e terminação manejados de forma líquida.** 56p. 1980. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 1980.

KONZEN, E. A. **Manejo e utilização de dejetos suínos.** Concórdia: EMBRAPA – CNPSA, 1983. 32p. (EMBRAPA, CNPSA. Circular Técnica, 6).

KONZEN, E. A. et al. **Utilização de esterco líquido de suínos na adubação de milho.** In: SEMINÁRIO MINEIRO SOBRE MANEJO E UTILIZAÇÃO DE DEJETOS DE SUÍNOS. Ponte Nova: EPAMIG/CRZM. p.88-110, 1995

KUNZ, A. et al. **Recomendações técnicas para uso de esterqueiras para a armazenagem de dejetos suínos.** Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 2004, p. 1-4. Comunicado Técnico n. 361.

KUNZ, A. Tratamento de dejetos: desafios da suinocultura tecnificada. **Suinocultura Industrial,** n.05, p 28-30, 2005.

KURNIAWAN, T. A., HUNG-LO, W., CHAN, G.Y.S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachat. **Chemical Engineering Journal,** v. 125, p.35-37, 2006.

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

L'VOVICH, M. I.; WHITE, G. F.; BELYAEV, A. V.; KINDLER, J.; KORONKEVIC, N. I.; LEE, T. R.; VOROPAEV, G.V. **Use and Transformation of Terrestrial Water Systems**. B.L. Turner. 2. ed. The Earth As Transformed by Human Action. Cambridge University Press, 1995, cap. 14.

LANGLAIS, B.; ROCKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Practical application of ozone: Principle and case study.** In: OZONE in Water Treatment. Chelsea: Lewis Publishers, 1991.

LAUFENBERG, G.; KUNZ, B.; NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (a) the upgrading concept; (b) practical implementations. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 167-198, 2003.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical process for water treatment. **Chemical Reviews,** v. 93, p. 671-698. ISSN 1520-6890, 1993.

LEGUBE, B.; LEITNER, N. K. V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today,** v. 53, p. 61-72, 1999.

MA, J.; GRAHAM, J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances. **Water Research,** v. 33, 1999.

MACEDO, J.A.B. As indústrias farmacêuticas e o sistema de gestão ambiental (SGA). **Revista Fármacos & Medicamentos**, p. 46-50, maio/jun. 2000.

MAFIA, R. G.; ALFENAS, A. C.; ANDRADE, G. G. G.; NEVES, D. A.; GRAÇA, R. N.; ALONSO, S. K. Incidência de Meliola rhoina como fator limitante à produção de mudas de Schinus molle para fins de arborização. **Fitopatologia Brasileira**, Viçosa, v. 29 n. 2, p. 224, 2004.

MAGALHÃES, M. A.; MATTOS, A. T.; DENÍCULI, W; TINOCO, I. F. F. Compostagem de bagaço de cana-de-açúcar triturado utilizado como material filtrante de águas residuárias da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,** v.10, n.2, p.466-471, 2006.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova,** v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin. **Chemosphere,** 2002.

MATOS, A. T.; SEDIYAMA, M. A. N.; VIDIGAL, S. M. **Compostos orgânicos contendo dejeto líquido de suíno como fonte de nitrogênio.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25. Viçosa: SBCS. P.663-665. 1998.

MAUSTELLER, J. W. **Ozone.** MSA Research Corporation, 1989.

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

MILLOT, N. **Les Lixiviats de décharges contrôlées: caractérisation analytique - dtude es filiéres de traitement.** 1986. 188f. Tese (Doutorado) - Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lyon, Lyon, 1986.

MINISTRY OF AGRICULTURE, LIVESTOCK AND FOOD SUPPLY. **Projections of Agribusiness Brazil 2014/2015 to 2024/2025, Long-Term Projections**. 2015.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analys of Experiments 4th Edition**, New York: John Wiley & Sons, 1997.

MONTGOMERY, D. C. **Diseño y analisis de experimentos.** Trad. Jaime Delgado Saldivar. México: Iberoamérica. 1991.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrado com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 2005. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NAMBOODIRI, N. K.; CARTER, L. F.; BLALOCK JR, H. M**. Applied multivariate analysis and experimental designs.** McGraw-Hill Book Company. 1975.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidat ion as anadvanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

NUNES, M. L. A. **Avaliação de procedimentos operacionais na compostagem de dejetos de suínos.** 2003. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2003.

OECD-FAO. **Agricultural Outlook 2016-2025**. Paris: OECD Publishing, 2016.

OLIVEIRA, P. A. V. **Manual de manejo e utilização dos dejetos suínos.** Concórdia: EMBRAPA, CNPSA, 1993. 188p. (EMBRAPA, CNPSA. Documentos, 27). 1993.

OLIVEIRA, P.A.V. Impacto ambiental causado pela suinocultura. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ZOOTECNIA, 5. CONGRESSO NACIONAL DE ZOOTECNIA, 12. 2003, Uberaba. **Anais...** Uberaba – MG, ZOOTEC, p.143-161, 2003.

OLIVEIRA, P. A. V.; NUNES, M. L. A. Suínos em cama sobreposta. **Suinocultura Industrial,** Porto Feliz, n. 161, p. 10-18, 2002.

OLIVEIRA, R. A. et al. Influência da aplicação de águas residuárias de suinocultura na capacidade de infiltração de um solo podzólico vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola.** Campina Grande, v.4, n.2, p.263-276, 2000.

PARDI, M. C.; SANTOS, I. F.; SOUZA, E. R.; PARDI, H. S. **Ciência, higiene e tecnologia da carne.** 2.ed. Goiânia: UFG, 2006. v.1, 624 p.

PEIXOTO, A. L. C. et al. Prediction of chemical oxygen demand in mature landfill leachate dopes with Fenton´s reagente using empirical mathematical model obtained by full factorial design. **Química Nova,** v. 31, n.7, 2008.

PEIXOTO, J. M. **Combinação dos processos de ozonização e Fenton no tratamento de efluente de lavanderia hospitalar.** 2016. 155p. (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA, P. A. V. O.; KUNZ, A. **Sistema de tratamento de dejetos de suínos: inventário tecnológico.** Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2003. 83 p. (Documentos, 85).

PEREIRA, E. Regina. **Qualidade da água residuária em sistema de produção e de tratamento de efluentes de suínos e seu reuso no ambiente agrícola.** 2006. 130 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – USP de Piracicaba, Piracicaba. 2006.

PINES, D.S., RECKHOW, D.A. Effect of dissolved Co (II) on the ozonation of oxalic acid. **Environmental Scientific Technology,** v. 36 n. 19, p. 4046-4051, 2002.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. **Biometrika,** n. 33, p. 305-325. 1946.

POLEZI, M. **Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H_2O_2/UV) no Efluente de uma ETE para fins de Reuso**. 2003. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2003.

PRADO, C. A., **Combinação dos processos de precipitação e ozonização no tratamento de efluente da indústria farmacêutica.** 2017. 158p. Trabalho de Qualificação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

RAD, L. R.; HARIRIAN, I.; DIVSAR, F. Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** v. 136, Part B, p. 423-428, 2015. ISSN 1386-1425.

RENOU, S. et al. Landfil leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

RENOU, S. et al. Treatment process adapted to stabilized leachates: lime precipitation – prefiltration – reverse osmosis. **Journal of Membrane Science,** v. 313, n. 1/2, p. 9-22, 2008.

RENOU, S. et al. Lime treatment of stabilized leachates. **Water Science & Technology,** v. 59, n. 4, p. 673 – 685, 2009.

RIBO, J. M.; Interlaboratory comparison studies of the luminescent bacteria toxicity bioassay. **Environmental toxicology and water quality,** Barcelona, v. 12, n. 1, p. 283-294, 1997.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico.** 2004. 79p. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

ROHLOFF, C. C. **Avaliação da situação dos hospitais do Rio Grande do Sul no que se refere ao licenciamento de estações de tratamento de efluentes.** 2011. 2v. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

ROSA, M. A. **Tratamento de Efluente de Industria Papeleira por Processo Combinado Químico (Ozonização) e Enzimático (Lacase).** 2004 Tese (Doutorado) - Instituto de Química Universidade de Campinas, Campinas, 2004.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Wat. Res.,** v.31, p.787-798, 1997.

SANTANNA-GRECO, J. A. **Avaliação da influência de alguns fatores nas propriedades mecânicas de misturas asfálticas densas, à luz da técnica de planejamento e analise de experimentos fatoriais racionados assimétricos.** 2004. 340p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

SCHERER, E. E.; BALDISSERA, I. T. **Aproveitamento dos dejetos de suínos como fertilizante.** In: Dia de campo sobre manejo de utilização de dejetos suínos. Concordia: EMBRAPA, CNPSA, p.33-38. (EMBRAPA – CNPSA, Documento 32). 1994.

SCHULTZ, G. **Boas práticas ambientais na suinocultura.** Porto Alegre: SEBRAE/RS. 44p. Porto Alegre. 2007.

SEGANFREDO, M. A. Os dejetos suínos são um fertilizante ou um poluente do solo? **Cadernos de Ciência e Tecnologia,** Brasília, v.16, p. 129-141, 1999.

SGANZERLA, E. **Biodigestor: uma solução.** Porto Alegre: Editora Agropecuária, 86p. 1983.

SHELDON, R.A., The E Factor: fifteen years on. **Green Chemistry**. v. 9, n. 12, p. 1261–1384, 2007.

SIDDIQUE, M. H. et at. Immobilized enzyme catalyzed removal of 4-chlorophenol from aqueous solution. **Water Res.** v. 27, n. 5, p. 883-890, 1993.

SIMONOVIC, S. P. Tools for Water Management One View of the Future. **Water International.** v. 25, n. 1, p. 76-88,2000.

SISTEMA OCEPAR. **Apostila do Curso de Reuso de Água**, Cascavel – PR, 2007.

SLATER, C. S.; AHLERT, R. C.; UCHRIN C. G. Treatment of landfill leachates by reverse osmosis. **Environmental Progress,** v. 2, n. 4, p. 251–256, 1983.

SOBRINHO, J. A. H.; THIEM, L. T.; ALKHATIB, E. A. Optimizing submerged jet flocculator performance. **Journal AWWA,** p.81-92, 1996.

SOUTO, G. D'A. B. **Lixiviado de aterros sanitários – estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping").** 2009. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUZA, B. M. de. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo.** 2010; 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, S. J. O. et al. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos,** v.4, n.7, p.59-67, 2010.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H_2O_2 no tratamento de efluentes provenientes de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Revista Ambiente & Água,** Taubaté, v. 4, n. 3, p. 169-180, 2009.

TAKEUTI, M. R. S. **Avaliação de desempenho de uma estação de tratamento de esgoto por lagoas de estabilização com chicanas.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). – Departamento em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, 2003.

TAVARES, Adenir Paulo; CHRISTMANN, Jonatan André. **Tratamento e reuso de água em abatedouro de suínos.** Medianeira: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

TAY, K. M.; BUTLER, C. Methodologies for experimental design: A survey, comparison, and future predictions. **Quality Engineering,** v.11, n.3, p.343-356. 1999.

THORNTON, R. J.; BLANC, F. C. Leachate treatment by coagulation and precipitation. **Journal of Environmental Engineering Division,** v. 99, n. 4, p. 535-544, 1973.

VIANCELLI, A. et al. **Pathogen Inactivation by Hydrated Lime Addition in Swine Wastewater For Reuse Purposes.** In: SIMPÓSIO INTERTACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 4. 2015, Rio de Janeiro.

VOGEL, A. I. **Química analítica quantitativa.** 5. ed. São Paulo: Guanabara Koogan, 1981.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, F.; ROHR, P. R. V. The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.

VON GURTEN, U. Ozonation of drinking water: part I – Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v.37, p.1443-1467, 2003.

VON SPERLING, M. **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. p. 452.

WARMAN, P. R. Effects of fertilizer, pig manure and sewage on timothy and soils. **Journal Environmental Quality,** Madison, v.15, n.2, p. 191-231. 1986.

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

ZOUBOULIS, A. I.; CHAI, X.; KATSOYIANNIS, I. A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. **Journal of Environmental Management,** v. 70, n. 1, p. 35-41, 2004.

ANEXO A
ARTIGO 18 CETESB

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

I - pH entre 5,0 e 9,0;

II - temperatura inferior a 40ºC;

III - materiais sedimentáveis até 1,0 mL/L, em teste de uma hora em "cone imhoff";

IV - substâncias solúveis em hexana até 100 mg/L;

V - DBO 5 dias, 20ºC no máximo de 60 mg/L. Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20°C do despejo em no mínimo 80%;

VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:

a) Arsênico - 0,2 mg/L;

b) Bário - 5,0 mg/L;

c) Boro - 5,0 mg/L;

d) Cádmio - 0,2 mg/L;

e) Chumbo - 0,5 mg/L;

f) Cianeto - 0,2 mg/L;

g) Cobre - 1,0 mg/L;

h) Cromo hexavalente - 0,1 mg/L;

i) Cromo total - 5,0 mg/L;

j) Estanho - 4,0 mg/L;

k) Fenol - 0,5 mg/L;

l) Ferro solúvel - (Fe^{2+}) - 15,0 mg/L;

m) Fluoretos - 10,0 mg/L;

n) Manganês solúvel - (Mn^{2+}) - 1,0 mg/L;

o) Mercúrio - 0,01 mg/L;

p) Níquel - 2,0 mg/L;

q) Prata - 0,02 mg/L;

r) Selênio - 0,02 mg/L;

s) Zinco - 5,0 mg/L.

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

VIII - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média diária.

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

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

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

§ 4º - Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, a CETESB poderá autorizar o lançamento com base em estudos de impacto ambiental, realizada pela entidade responsável pela emissão, fixando o tipo de tratamento e as condições desse lançamento.

ANEXO B
NORMA TÉCNICA-202.R-10 FEEMA

CRITERIOS E PADRÕES PARA LANÇAMENTO DE EFLEUNTE LÍQUIDOS

3. Critérios para Lançamento de Efluentes Líquidos

3.1. Os efluentes líquidos, além de obedecerem aos padrões gerais, não deverão conferir ao corpo receptor, características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade de água adequados aos diversos usos benefícios previstos para o corpo d'água. No caso de existência ou previsão de tais características, a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - FEEMA estabelecerá limites mais restritivos do que aqueles vigentes na lista de concentrações máximas desta Norma Técnica.

3.2. A fim de assegurar os padrões de qualidade previstos para o corpo d'água, todas as avaliações deverão ser feitas para as condições mais desfavoráveis.

3.2.1. No caso de lançamento em cursos d'água, considera-se condições mais desfavoráveis, para os cálculos de diluição ou de outros possíveis efeitos, aquelas de vazão máxima dos efluentes e vazão mínima dos cursos d'água.

3.2.2. Adota-se esta Norma Técnicas, vazão mínimas de um curso d'água como a mínima média de sete dias consecutivos com intervalos de recorrência de dez anos ou na inexistência desta informação, como a mínima média mensal com período de recorrência de um ano ou ainda na inexistência desta, a vazão mínima estimada em estudos baseados nos dados pluviométricos da região.

3.3. Não será permitida a diluição de efluentes industriais para atendimento aos padrões constantes desta Norma Técnica.

Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou lançamentos individualizados, as concentrações máximas vigentes nesta Norma Técnica aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto, após a mistura, a critérios da FEEMA.

3.4. O regime de lançamento deve ser tal que vazão máxima seja até uma vez e meia a vazão média do período de atividade diária do poluidor.

3.5. Nos casos em que os lançamentos que impliquem em infiltração e, consequentemente, contaminação de águas subterrâneas, a FEEMA estabelecerá condições especiais, inclusive valores mais restritivos.
3.6. A FEEMA poderá estabelecer exigências quanto à redução de toxidade dos efluentes líquidos, ainda que os mesmos estejam dentro dos padrões preconizados por esta Norma Técnica.
3.7. Os métodos de coleta e análise deverão ser aqueles aprovados pela Comissão Estadual de Controle Ambiental - CECA. Outros métodos poderão ser considerados, desde que previamente submetidos à aprovação da FEEMA.

4. Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos

Os efluentes líquidos poderão ser lançados desde que obedeçam aos seguintes padrões:
4.1. pH entre 5,0 e 9,0
4.2. Temperatura inferior a 40ºC
4.3. Materiais sedimentáveis até 1,0 mL/L, em este teste 1 hora em "Cone Imnhoff".
4.3.1. Ausência de materiais sedimentáveis em teste de 1 hora em "Cone Imnhoff" para lançamentos de lagoas, lagunas e reservatórios.
4.3.2. Em casos de lançamentos subaquáticos em mar aberto ou em rios estuários onde se possa assegurar o transporte dos sólidos o limite para materiais sedimentáveis será fixado em cada caso pela FEEMA.
4.4. Materiais flutuantes: virtualmente ausentes
4.5. Cor: virtualmente ausente
4.6. Óleos e graxas
4.6.1. Óleos minerais até 20 mg/L
4.6.2. Óleos vegetais e gorduras animais até 30 mg/L
4.7. Concentrações máxima das seguintes substâncias:

SUBSTANCIA CONCETRAÇAO MAXIMA
4.7.1. Alumínio total 3,0 mg/L Al
4.7.2. Arsênio total 0,1 mg/L As
4.7.3. Bário total 5,0 mg/L Ba
4.7.4. Boro total 5,0 mg/L B

4.7.5. Cádmio total 0,1 mg/L Cd

4.7.6. Chumbo total 0,5 mg/L Pb

4.7.7. Cobalto total 1,0 mg/L Co

4.7.8. Cobre total 0,5 mg/L Cu

4.7.9. Cromo total 0,5 mg/L Cr

4.7.10. Estanho total 4,0 mg/L Sn

4.7.11. Ferro solúvel 15,0 mg/L Fe

4.7.12. Manganês total 1,0 mg/L Mn

4.7.13. Mercúrio total 0,01 mg/L Hg

4.7.14. Níquel total 1,0 mg/L Ni

4.7.15. Prata total 0,1 mg/L Ag

4.7.16. Selênio total 0,05 mg/L Se

4.7.17. Vanádio total 4,0 mg/L V

4.7.18. Zinco total 1,0 mg/L Zn

4.7.19. Amônia 5,0 mg/L N

4.7.20. Cloro ativo 5,0 mg/L Cl

4.7.21. Cianetos 0,2 mg/L CN

4.7.22. Índices de fenóis 0,2 mg/L C_6H_5OH

4.7.23. Fluoretos 10,0 mg/L F

4.7.24. Sulfetos 1,0 mg/L S

4.7.25. Sulfitos 1,0 mg/L SO3

4.7.26. Pesticidas organofosforados e carbamatos 0,1 mg/L (por composto)

4.7.27. Pesticidas organofosforados e carbamatos totais (somatório dos pesticidas analisados individualmente) 1,0 mg/1

4.7.28. Hidrocarbonetos alifáticos halogenados voláteis, tais como: 1,1,1-tricloroetano; diclorometano; tricloroetileno e tetracloroetileno

4.7.29. Hidrocarbonetos alifáticos halogenados voláteis totais 1,0 mg/L Cl

4.7.30. Hidrocarbonetos halogenados não listados acima tais como: pesticidas e ftalo-ésteres 0,05 mg/L (por composto)

4.7.31. Hidrocarbonetos halogenados totais, excluindo os hidrocarbonetos alifáticos halogenados voláteis 0,5 mg/L Cl

4.7.32. Sulfeto de carbono 1,0 mg/L

4.7.33. Substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno 2,0 mg/L

4.7.34. Outras substâncias limites para cada caso específico a serem fixados pela CECA por indicação da FEEMA.

4.8. Nos lançamentos em trechos de corpos d'água contribuintes de lagoas, além dos itens enumerados, obedecidas as diretrizes específicas da CECA para cada bacia hidrográfica, serão observados os limites máximos para as seguintes substâncias:

Fósforo total 1,0 mg/L P

Nitrogênio total 10,0 mg/L N

ANEXO C

RESOLUÇÃO CONAMA 430/11

Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - condições de lançamento de efluentes:

a) pH entre 5 a 9;

b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Inmhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

e) óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg/L;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;

f) ausência de materiais flutuantes; e

g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60 % de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

II - Padrões de lançamento de efluentes: Parâmetros inorgânicos:

Arsênico - 0,5 mg/L;

Bário - 5,0 mg/L;

Boro - 5,0 mg/L;

Cádmio - 0,2 mg/L;

Chumbo - 0,5 mg/L;

Cianeto total - 1,0 mg/L;

Cianeto livre (destilável por ácidos fracos) - 0,2 mg/L;

Cobre - 1,0 mg/L;
Cromo hexavalente - 0,1 mg/L;
Cromo trivalente - 1,0 mg/L;
Estanho - 4,0 mg/L;
Ferro dissolvido - 15,0 mg/L;
Fluoreto - 10,0 mg/L;
Manganês solúvel - (Mn^{2+}) - 1,0 mg/L;
Mercúrio - 0,01 mg/L;
Níquel - 2,0 mg/L;
Nitrogênio amoniacal total - 20,0 mg/L;
Prata - 0,10 mg/L;
Selênio - 0,30 mg/L;
Sulfeto - 1,0 mg/L; Zinco - 5,0 mg/L.

Parâmetros orgânicos:
Benzeno – 1,2 mg/L;
Clorofórmio - 1,0 mg/L;
Dicloroeteno - 1,0 mg/L;
Estireno - 0,07 mg/L;
Etilbenzeno - 0,84 mg/L;
Fenóis (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) - 0,5 mg/L;
Tetracloreto de carbono - 1,0 mg/L;
Tricloroeteno - 1,0 mg/L;
Tolueno - 1,2 mg/L; Xileno - 1,6 mg/L.

§ 1º Os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender às condições e padrões definidos neste artigo.

§ 2º Os efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários devem atender às condições e padrões específicos definidos na Seção III desta Resolução.

§ 3º Os efluentes oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às exigências estabelecidas na Seção III desta Resolução, desde que atendidas as normas sanitárias específicas vigentes, podendo:

I - ser lançados em rede coletora de esgotos sanitários conectada a estação de tratamento, atendendo às normas e diretrizes da operadora do sistema de coleta e tratamento de esgoto sanitários;

II - ser lançados diretamente após tratamento especial.

ANEXO D

Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) Alto teor (200 – 2000 mg L^{-1} O_2) (Standart Methods)

Preparação dos reagentes:

Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103 ºC por 2 horas, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 4,9139 g, para o preparo de $K_2Cr_2O_7$ 1,0 eq L^{-1}. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 100 mL. As soluções foram homogeneizadas e estocadas em frasco âmbar, devido à fotodegradabilidade do dicromato.

Sulfato ácido de prata (H_2SO_4/Ag_2SO_4) – Em um béquer de 50 mL, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 6,8367 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4). A massa foi transferida para um frasco âmbar contendo 1,0 L ácido sulfúrico (H_2SO_4 98 % m/m) e, como a dissolução é lenta, convêm deixar em repouso por no mínimo 24 horas para que ocorra a solubilização total do sal de prata. A solução foi estocada em frasco âmbar.

Preparo da solução padrão:

Na determinação da curva de calibração do método, foi utilizada uma solução padrão de biftalato de potássio (BFK). A reação química e o cálculo da massa do padrão estão descritos a seguir:

$$2\ KC_8H_5O_4 + 10\ K_2Cr_2O_7 + 41\ H_2SO_4 \xrightarrow[\text{calor}]{Ag^+} 16\ Co_2 + 10Cr_2(SO_4)_3 + 46\ H_2O + 11\ K_2SO_4$$

$$KC_8H_5O_4 \equiv 8\ CO_2 \equiv 8\ O_2$$

$$204{,}22\ g \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 256\ g$$

$$x \ldots\ldots\ldots 2000\ \text{mg}\ L^{-1}\ O_2$$

$$x = (2000\ \text{mg}\ L^{-1}) * (204{,}22\ \text{g})/(256\ \text{g}) = 1595{,}46\ \text{mg}\ L^{-1}\ \text{de BFK}$$

Solução padrão de biftalato de potássio (BFK) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103ºC por 1 hora, em seguida, condicionou-o em

dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 1,5962 g do sal, proveniente do dessecador, para o padrão de 1596,2 mg L-1 de BFK. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

Controle de interferentes:

Sulfato de mercúrio – Os íons mercúrio (Hg^{2+}) proveniente do sal foi utilizado para o controle das interferências do cloreto. A interferência dos íons cloreto e a eliminação da mesma estão descritas nas reações a seguir:

$$6\ Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3Cl_2 + 2Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

$$2Cl^- + Hg^{2+} \rightarrow HgCl_2$$

Procedimento de digestão:

A metodologia analítica para padrões ou amostras é realizada por uma adição sequencial de reagentes. Aos tubos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$ PA), 2,5 mL da solução de sulfato ácido de prata (H_2SO_4/Ag_2SO_4), 0,5 mL da solução de dicromato de potássio 1,0 Eq L^{-1}, 0,3 mL de água deionizada e, por último, 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a 150 ºC por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas espectrofotométricas de cada tubo a 620 nm.

Dados para curva analítica:

Cálculo da diluição do BFK na amostra inserida ao tubo da DQO alto teor:

$$(CV)_{reagente} = (CV)_{amostra}$$

$$(2000,92\ mg\ L^{-1}\ O_2) * (0,0002\ L) = C_{amostra} * (0,002\ L)$$

$$C_{amostra} = 200,92\ mg\ L^{-1}\ O_2$$

Assim, foi possível determinar as concentrações de O_2 a ser expressas de acordo com os volumes adicionados efetuando o cálculo das respectivas diluições amostrais com água, conforme a Tabela C1.

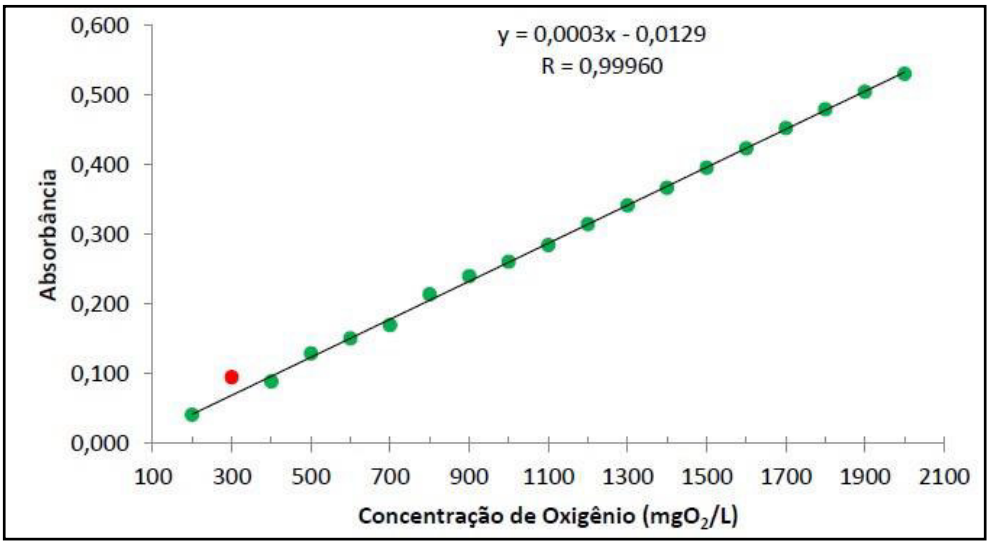
Tabela C1 - Volume adicionado de padrão de biftalato, concentração do padrão de biftalato de potássio e equivalência química de oxigênio utilizados na curva analítica.

Nº	Volume (mL) Biftalato de Potássio	H_2O	Concentração (mg L^{-1} O_2)	Absorbância	Diferença Absorbância
0	0,0	2,0	-	0,038	-
1	0,2	1,8	200,09	0,079	0,041
2	0,3	1,7	300,14	0,133	**0,095***
3	0,4	1,6	400,18	0,127	0,089
4	0,5	1,5	500,23	0,167	0,129
5	0,6	1,4	600,27	0,189	0,151
6	0,7	1,3	700,32	0,208	0,170
7	0,8	1,2	800,37	0,252	0,214
8	0,9	1,1	900,41	0,278	0,240
9	1,0	1,0	1000,46	0,299	0,261
10	1,1	0,9	1100,50	0,323	0,285
11	1,2	0,8	1200,55	0,353	0,315
12	1,3	0,7	1300,60	0,380	0,342
13	1,4	0,6	1400,64	0,405	0,367
14	1,5	0,5	1500,69	0,434	0,396
15	1,6	0,4	1600,73	0,462	0,424
16	1,7	0,3	1700,78	0,491	0,453
17	1,8	0,2	1800,82	0,518	0,480
18	1,9	0,1	1900,87	0,543	0,505
19	2,0	0,0	2000,92	0,569	0,531

(*) excluído.

Os dados da Tabela C1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura C1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

Figura C1 - Curva analítica de DQO alto teor compreendido entre 0 a 2000 mg L^{-1} de O_2.



ANEXO E

Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) Baixo teor (0 – 200 mg L^{-1} O_2)

(Standart Methods)

Preparação dos reagentes:

Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103ºC por 2 horas, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 0,4914 g, para o preparo de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 Eq L^{-1}. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 100 mL. As soluções foram homogeneizadas e estocadas em frasco âmbar, devido à fotodegradabilidade do dicromato.

Sulfato ácido de prata (H_2SO_4/Ag_2SO_4) – Em um béquer de 50 mL, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 6,8367 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4). A massa foi transferida para um frasco âmbar contendo 1,0 L ácido sulfúrico (H_2SO_4 98 % m/m) e, como a dissolução é lenta, convêm deixar em repouso por no mínimo 24 horas para que ocorra a solubilização total do sal de prata. A solução foi estocada em frasco âmbar.

Preparo da solução padrão:

Na determinação da curva de calibração do método, foi utilizada uma solução padrão de biftalato de potássio (BFK). A reação química e o cálculo da massa do padrão estão descritos a seguir:

$$2KC_8H_5O_4 + 10\ K_2Cr_2O_7 + 41\ H_2SO_4 \xrightarrow[\text{calor}]{Ag^+} 16\ CO_2 + 10\ Cr_2(SO_4)_3 + 46H_2O + 11\ K_2SO_4$$

$$KC_8H_5O_4 \equiv 8\ CO_2 \equiv 8\ O_2$$

$$204{,}22\ g \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 256\ g$$

$$x \ldots\ldots 200\ \text{mg}\ L^{-1}\ O_2$$

$$x = (200\ \text{mg}\ L^{-1}) * (204{,}22\ \text{g})/(256\ \text{g}) = 159{,}55\ \text{mg}\ L^{-1}\ \text{de BFK}$$

Solução padrão de biftalato de potássio (BFK) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103ºC por 1 hora, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 0,1596 g do sal, proveniente do dessecador, para o padrão de 159,62 mg L^{-1} de BFK. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

Controle de interferentes:

Sulfato de mercúrio – Os íons mercúrio (Hg^{2+}) proveniente do sal foi utilizado para o controle das interferências do cloreto. A interferência dos íons cloreto e a eliminação da mesma estão descritas nas reações a seguir:

$$6\ Cl^- + Cr_2O_7^{\ 2-} + 14\ H^+ \rightarrow 3\ Cl_2 + 2Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

$$2\ Cl^- + Hg^{2+} \rightarrow HgCl_2$$

Procedimento de digestão:

A metodologia analítica para padrões ou amostras é realizada por uma adição sequencial de reagentes. Aos tubos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$ PA), 2,5 mL da solução de sulfato ácido de prata (H_2SO_4/Ag_2SO_4), 0,5 mL da solução de dicromato de potássio 0,1 Eq L^{-1}, 0,3 mL de água deionizada e, por último, 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a 150 ºC por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas espectrofotométricas de cada tubo a 420 nm.

Dados para curva analítica:

Cálculo da diluição do BFK na amostra inserida ao tubo da DQO baixo teor:

$$(CV)_{reagente} = (CV)_{amostra}$$

$$(200{,}092\ mg\ L^{-1}\ O_2) * (0{,}0002\ L) = C_{amostra} * (0{,}002\ L)$$

$$C_{amostra} = 20{,}092\ mg\ L^{-1}\ O_2$$

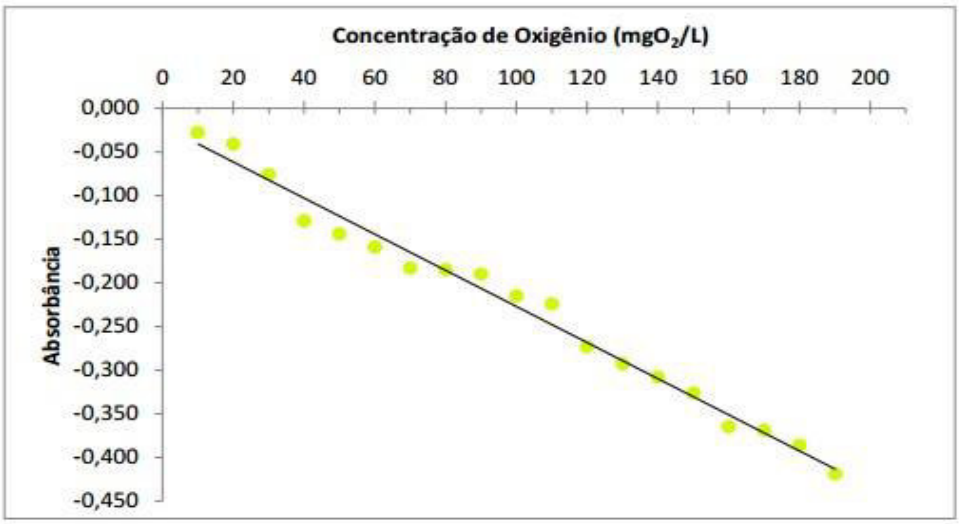
O comportamento da curva analítica de DQO baixo teor ocorre através de absorbâncias decrescentes, pois são determinadas as quantidades de íons cromatos restantes (Cr^{+6}) de cor laranja, onde a absorbância máxima situa-se em 420 nm. Como o ponto referencial (branco) possui uma absorbância maior que os demais pontos amostrais da curva, a absorbância obtida é negativa, por isso o gráfico no quarto quadrante conforme Figura D1.

Tabela D1 – Volume adicionado de padrão de biftalato, concentração do padrão de biftalato de potássio e equivalência química de oxigênio utilizados na curva analítica.

Nº	**Volume (mL) Biftalato de Potássio**	**H_2O**	**Concentração (mg L^{-1} O_2)**	**Absorbância**	**Diferença Absorbância**
0	0,0	2,0	-	0,497	0,497
1	0,1	1,9	10,00	0,469	-0,028
2	0,2	1,8	20,01	0,456	-0,041
3	0,3	1,7	30,01	0,421	-0,076
4	0,4	1,6	40,02	0,368	-0,129
5	0,5	1,5	50,02	0,353	-0,144
6	0,6	1,4	60,03	0,338	-0,159
7	0,7	1,3	70,03	0,314	-0,183
8	0,8	1,2	80,04	0,312	-0,185
9	0,9	1,1	90,04	0,307	-0,190
10	1,0	1,0	100,05	0,282	-0,215
11	1,1	0,9	110,05	0,273	-0,224
12	1,2	0,8	120,06	0,224	-0,273
13	1,3	0,7	130,06	0,204	-0,293
14	1,4	0,6	140,06	0,189	-0,308
15	1,5	0,5	150,07	0,171	-0,326
16	1,6	0,4	160,07	0,132	-0,365
17	1,7	0,3	170,08	0,128	-0,369
18	1,8	0,2	180,08	0,111	-0,386
19	1,9	0,1	190,09	0,078	-0,419
20	2,0	0,0	200,09	0,064	-0,433

Os dados da Tabela D1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura D1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

Figura D1 – Curva analítica de DQO baixo teor compreendido entre 0 a 200 mg L^{-1} de O_2.



ANEXO F

Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Aferição da solução padrão de $Na_2S_2O_3$ 0,025 Eq L^{-1}:

A padronização das soluções de tiossulfato pode ser feita 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 $Na_2S_2O_3$ 0,025 Eq L^{-1} foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário $K_2Cr_2O_7$ 1,00 Eq L^{-1}, segundo as reações por oxidação-redução, mostradas nas Equações a seguir (VOGEL, 1981).

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14\ HCl \rightarrow 8\ KCl + CrCl_3 + 7\ H_2O + 3I_2$$

$$2\ Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + NaI$$

Procedimento de Aferição pelo processo indireto:

Em um Erlenmeyer de vidro com boca esmerilhada e com tampa com capacidade para 500 mL, adicionou-se 20,0 mL da solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) – 1,0 Eq L^{-1}, medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro de mesma capacidade, devidamente rinçada com a solução a ser medida. Em seguida, adicionou 50 mL de solução de iodeto de potássio 6 % (m/v) e igual volume de solução de bicarbonato de sódio 4 % (m/v), ambos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro de 50 mL. Homogeneizou-se 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 $Na_2S_2O_3$ ~ 0,025 Eq L^{-1} e completou e aferiu o menisco.

Após o tempo necessário para processar a reação, completou o volume da solução resultante com água destilada até 300 mL, homogeneizando-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-escura, devido à formação do complexo solúvel [I_2/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 $Na_2S_2O_3$, como mostra a seguir.

$$(\mathrm{Ne})_{\mathrm{dicromato}} = (\mathrm{Ne})_{\mathrm{tiossulfato}}$$

$$(\mathrm{N.\,V.\,f})_{\mathrm{dicromato}} = (\mathrm{N.\,V.\,f})_{\mathrm{tiossulfato}}$$

Preparação e condicionamento da água de diluição:

Dez (10) litros de água deionizada em um barrilete 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 ºC (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^{-1}), cloreto de cálcio (36,42 mg L^{-1}), sulfato de magnésio (22,5 mg L^{-1}) e tampão fosfato pH 7,2 (KH_2PO_4 / K_2HPO_4 / Na_2HPO_4 / NH_4Cl) para cada litro de água. Para a homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada, também, para preparar a amostra em branco da determinação de
DBO_5.

Preparação da solução SEED (micro-organismo):

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

Procedimento para incubar o branco (sem amostra e sem SEED):

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO de 300 mL, minimizando a formação de bolhas de ar. Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 ºC (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 adicionadas 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 ºC 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 O_2 após 5 dias (Método Tickler Modificado):

Tanto no frasco sem incubar quanto os incubados de cada alíquota, retirava-se o selo d'água e adicionava 2,0 mL de soluções de MnSO4.H2O a 36,40 g/ L e 2,0 mL de azida sódica (NaOH / NaI / NaN_3, 50:14:1 proporção em massa), nesta

ordem. Tampavam-se os frascos e retirava-se o excesso na adição de cada reagente, promovendo-se a agitação manual do frasco, sempre com cuidado de não permitir a formação de bolhas no interior dos frascos. Após a adição dos dois reagentes, observou-se a formação de sedimento de cor marrom. Deixava-se o precipitado formado sedimentar e agitava-se por mais duas vezes. Por fim, adicionava-se 2,0 mL de H_2SO_4 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 tiossulfato de sódio 0,025 Eq L^{-1} e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200 mL das amostras contidas nos frascos, até que a solução atingisse coloração amarelada. Em seguida, adicionava-se 2 mL de goma de amido a 1 % m/v, onde a solução adquiria a coloração azul escuro. Por fim, continuou-se a titulação até que a solução ficasse incolor. Para o cálculo dos valores de DBO (mg L^{-1}) utilizou-se a expressão abaixo.

$$\mathrm{DBO_5} = \frac{[(\mathrm{V_0} - \mathrm{V_f}) - \mathrm{B_c}].\mathrm{V_{frasco}}\,.\,\mathrm{dil}}{\mathrm{V_{alíquota}}}$$

Onde:

DBO – demanda bioquímica de oxigênio (mg L^{-1});

V_0 – volume titulado correspondente ao frasco de DBO não incubado (mL);

V_f – volume médio titulado correspondente aos frascos de DBO incubados por 5 dias (mL);

B_c – volume de Seed a ser descontado, que representa a média de s2 e s3 subtraído de s1 (mL);

V_{frasco} – volume correspondente ao frasco de DBO (mL);
dil – fator de diluição;

$V_{alíquota}$ – volume de amostra utilizada para os testes (mL).

O teste com o branco é, de certa forma, investigativo, ou seja, verificar se a água de diluição contendo os nutrientes não era uma fonte de contaminação, que, neste caso, deve apresentar um resultado de até 0,2 mL de O_2 consumido (diferença da média de b2 e b3 entre b1). Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de seis repetições para cada diluição.

ANEXO G

Determinação de Nitrogênio Total (amoniacal e orgânico) (Standart Methods)

Preparo de reagentes:

Reagente de digestão: Em dois béqueres de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesaram-se 134 g de sulfato de potássio (K_2SO_4) e 7,3 g de sulfato de cobre ($CuSO_4$) ou 5,71 g para o sulfato de cobre hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Transferiram-se quantitativamente as massas pesadas para béquer de 1000 mL, até a graduação de 800 mL do próprio béquer, e com auxílio de bastão de vidro dissolveu-se totalmente os sais. Após a dissolução, foi adicionado 134 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 98 % m/m) com uso de proveta de 250 mL em constante agitação com bastão de vidro, pois a reação é muito exotérmica com liberação de gases. Após refrigeração do béquer à temperatura ambiente, foi adicionada água deionizada com quantidade suficiente para a graduação de 1000 mL do béquer com agitação continua.

Solução alcalina de hidróxido: em dois béqueres de polietileno, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesaram-se 250 g hidróxido de sódio (NaOH) e 12,5 g de tiossulfato de sódio hidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$). Em seguida, as massas foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de polietileno de 1000 mL.

Solução tampão de borato: em um béquer de polietileno, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 2,4 g de tetraborato de sódio decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Dissolveu-se com 250 mL de água deionizada e, em seguida, adicionou-se 44 mL de NaOH 0,1 Eq L^{-1} com o uso de proveta de polietileno de 250 mL. Após a completa reação, transferiu-se para balão volumétrico de polietileno de 500 mL.

Ácido bórico 2 % m/v (H_3BO_3): em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 10 g de ácido bórico.
Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 500 mL.

Preparo da solução padrão:

Na determinação da curva de calibração do método, foi utilizada uma solução padrão de cloreto de amônio. O cálculo da massa do padrão está descrito a seguir:

$$NH_4Cl \equiv N$$

$$53{,}49\ g \ldots\ldots\ldots 14\ \ g$$

$$x \ldots\ldots 100\ mg\ L^{-1}$$

$$x = (53{,}49\ g) * (100\ mg\ L^{-1})/(14\ \ g) = 0{,}3821\ mg\ L^{-1}$$

Solução padrão de cloreto de amônio (NH_4Cl) – não é possível secar o sal em estufa ou dessecador, devido à volatilidade do mesmo, portanto deve-se usar direto do frasco. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 0,3821 g de NH_4Cl, o qual corresponde um padrão de 100 mg L^{-1} de nitrogênio (N). A massa pesada foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

Dados da curva analítica:

A curva analítica foi realizada em um balão volumétrico de 50 mL, o qual adicionou-se 7,5 mL de ácido bórico com pipeta graduada e alíquota de padrão, depois de avolumado, foi adicionado

1 gota de NaOH e 2 mL de reagente Nesler, complexante responsável pela coloração alaranjada da amostra. Imediatamente após 15 minutos, as medidas de absorbância foram coletadas em 425 nm. A Tabela F1 contém os dados para a curva analítica.

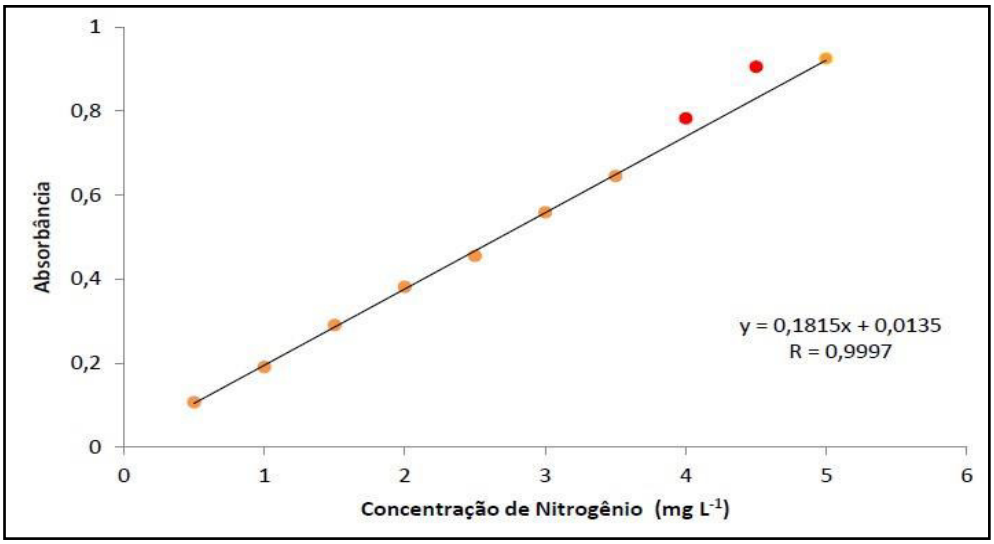
Tabela F1 – Volume adicionado de padrão de cloreto de amônio e a concentração do padrão equivalente com a respectiva absorbância.

Nº	Volume (mL) NH_4Cl	ml) Nesler	Concentração (mg L^{-1})	Absorbância
0	0,00	2,0	-	-
1	0,25	2,0	0,5	0,107
2	0,50	2,0	1,0	0,191
3	0,75	2,0	1,5	0,291
4	1,00	2,0	2,0	0,382
5	1,25	2,0	2,5	0,456
6	1,50	2,0	3,0	0,559
7	1,75	2,0	3,5	0,646
8	2,00	2,0	**4,0***	**0,783***
9	2,25	2,0	**4,5***	**0,906*** 0,925
10	2,50	2,0	5,0	

(*) excluído.

Os dados da Tabela F1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura F1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

Figura F1 – Curva analítica de nitrogênio compreendido entre 0,5 e 5,0 mg L^{-1} de N.



Limpeza do sistema de destilação:

Aos tubos de vidro de borossilicato já limpos e descontaminados, adicionaram-se 50 mL de água deionizada com uso de proveta e 5 mL de solução

tampão de borato com pipeta graduada de 5 mL. Os tubos foram acoplados aos condensadores de bola e introduzidos ao bloco digestor a 230 °C. Destilaram-se cerca de metade da solução de cada tubo apenas para garantir a devida limpeza do sistema, antes de iniciar o procedimento para a determinação de nitrogênio amoniacal e orgânico. Após o resfrio dos tubos, a solução restante do tubo foi descartada.

Procedimento para nitrogênio amoniacal:

Ao tubo de vidro, adicionou-se ao tubo 50 mL de amostra através de pipeta volumétrica, 5 mL de tampão de borato com pipeta graduada e ajustouse o pH para 9,5 através de soluções NaOH 1 ou 5 Eq L^{-1}, porém se muito alcalinas corrigidas com ácido sulfúrico H_2SO_4 1 ou 5 Eq L^{-1}. Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 15 mL de ácido bórico.

Em seguida, os tubos foram acoplados aos condensadores e as mangueiras de destilado, submersas no ácido bórico, pois é o agente responsável pela captura do nitrogênio destilado. Introduziu-se a mangueira de cada condensador ao seu respectivo balão volumétrico e certifique-se de que esteja submersa pelo ácido bórico, pois é o agente responsável pela captura do nitrogênio no destilado. Após realizada a digestão a 230 °C, uma solução residual ao tubo (cerca de 5 mL) é reservada para a determinação do nitrogênio orgânico, enquanto o balão volumétrico de 100 mL foi reservado para determinação espectrofotométrica.

Procedimento para nitrogênio orgânico:

Após o devido resfriamento da solução de destilação restante do procedimento de nitrogênio amoniacal, ao tubo adicionou-se 10 mL de reagente de digestão (sulfato ácido de cobre-potássio) através de pipeta graduada e foi introduzido ao bloco digestor a 230 °C em sistema aberto. Após a fervura, manter aquecimento durante cerca de 10 minutos, até a formação de fumos brancos (SO_3), responsável pela degradação da matéria orgânica pelo ácido sulfúrico.

Em seguida, foram retirados do bloco e, após o resfrio, adicionou-se 50 mL de água através de proveta e uma gota de fenolftaleína. Então depois efetuou-se uma neutralização pela adição da solução alcalina com pipeta graduada de 5 mL, em agitação constante dos tubos, com um gasto em cerca de 3,8 mL, onde a

coloração passa de azul claro até a coloração violácea e com mais uma gota torna-se rosa. É possível notar a formação de precipitados marrons que representam a matéria orgânica queimada, pela presença do ácido sulfúrico.

Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 15 mL de ácido bórico, então os tubos foram acoplados digeridos a 230 °C com a mangueira do condensador submersa no ácido do balão volumétrico, até cerca de 10 mL de solução restante. A solução residual foi descartada, enquanto o balão volumétrico foi reservado para determinação espectrofotométrica.

Desenvolvimento de cor:

Ao balão volumétrico de 100 mL reservado com destilado retirou-se uma alíquota para um balão volumétrico de 50 mL, depois de avolumado, adicionou se 1 gota de NaOH e 2 mL de Nesler (reagente complexante), em seguida, foi realizada medida em 425 nm imediatamente após 15 minutos.