

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RODRIGO FERNANDO DOS SANTOS SALAZAR

**Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de  
efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**

Lorena – SP  
2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

RODRIGO FERNANDO DOS SANTOS SALAZAR

**Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-  
tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento  
biológico**

Dissertação apresentada para o programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química  
da Escola de Engenharia de Lorena da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do título de Mestre em Engenharia Química

Área de Concentração: Novos Materiais e  
Química Fina  
Orientador: Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho

Lorena – SP  
2009

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

**Ficha Catalográfica**

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais  
USP/EEL

Salazar, Rodrigo Fernando dos Santos

Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. / Rodrigo Fernando dos Santos Salazar; orientador Hélcio José Izário Filho. -- Lorena, 2009.

210 f.: il.

Dissertação ( Mestrado em Engenharia Química ) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Processos Oxidativos Avançados 2. Fotocatálise 3. Dióxido de Titânio 4. Efluente Lácteo 5. Otimização Metodológica  
I. Título.

CDU 66.094.3

## DEDICATÓRIA

A Maria Elvira dos Santos Salazar, minha mãe e exemplo de perseverança, otimismo, carinho, zelo e motivação. Ao meu irmão Ramon Eduardo dos Santos Salazar e Juan Salazar Inzunza, meu pai. A minha namorada Simone dos Santos Afonso pelo amor compartilhado e compreensão. A Carlos Alberto Cordeiro Afonso e Hércio José Izário Filho, pelos exemplos do homem de bem. A todos que amo dedico, pela colaboração, inspiração e afeto.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força de vontade e engajamento para superar as dificuldades.

Ao Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho, que nos últimos quatro anos de convivência (iniciação científica e mestrado) muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento pessoal e científico.

À Profª. Drª. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva e Daniela Mullinari, pelos primeiros passos no meio científico.

À Profª. Drª. Maria da Rosa Capri pela amizade, apoio e atenção ao longo deste projeto e da iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Carlos R. O. Almeida (Carlão) por ter sido fundamental para a realização deste projeto.

À Profª. Drª. Neusa Paes Leme e grupo de trabalho do Laboratório de Ozônio do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pelo fornecimento de planilhas contendo o fluxo diário de UV-A+B.

À Profª. Drª. Raquel P. Nogueira e Prof. Dr. Antônio Carlos S. C. Teixeira pela contribuição científica neste projeto.

Aos amigos e companheiros de trabalho do Laboratório de Absorção Atômica e do Laboratório de Análises Químicas da Estação de Tratamento de Efluente da Escola de Engenharia de Lorena (Ademir, Amanda, André, Brandão, Douglas, Eduardo, Juliana Carroci, Renata, Rodrigo e Tiemi).

Ao Departamento Básico, especialmente ao Prof. Dr. Oswaldo L. C. Guimarães, Profª. Drª. Wilma L. C. D. Cardoso e Profª. Drª. Graziela Zamponi.

Ao Departamento de Biotecnologia por colocar a disposição a área experimental e laboratórios, em especial à Prof<sup>ª</sup> Dra. Teresa C. B. Paiva, Prof. Dr. Marco A. K. Alcântara, Prof. Dr. Adilson R. Gonçalves e técnicos Felipe, Jussara, Bárbara, Fabrício e Lucinha.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais, especialmente ao Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr, Prof. Dr. Bento Ferreira, Prof. Dr. Durval Rodrigues Jr e técnico Leandro, Jorge Rosa e Mateus.

Ao Departamento de Engenharia Química, especialmente a prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup>. Heizir Ferreira de Castro pelos conselhos, dicas e amadurecimento. Ao Prof. Dr. Gilberto Marques, Prof. Dr. Luiz Cláudio, Prof. Dr. Luis F. Figueiredo pelo apoio e motivação nos últimos meses.

A Antônio Rodriguez de Lima, engenheiro responsável pela estação de tratamento de efluentes da DANONE, unidade Guaratinguetá, pelo fornecimento da amostra empregada neste projeto.

Ao Prof. Msc. Gerônimo V. Tagliaferro, pelo fornecimento de amostras de efluente lácteo da Yakult.

Ao Dr. Marcos Fernandes de Oliveira, químico de Pesquisa e Desenvolvimento da DuPont do Brasil e estagiárias Ludmyla V. Kaminsky, Michele G. Rocha e Rachel V. Anunciato pela atenção, preparo e elaboração das placas metálicas contendo o leito catalítico.

Ao corpo médico do ambulatório de neurologia da Universidade Estadual de Campinas, pelo restabelecimento e manutenção de minha saúde nestes últimos seis anos.

À Simone dos Santos Afonso, pelo carinho, compreensão, respeito e pelos bons e maus momentos que passamos juntos.

À família de minha namorada, especialmente à Rita Ornellas dos Santos (sogra), Carlos A. C. Afonso (sogro), Rafael, Delmiro (vô) e Isabel (vó).

Aos amigos e irmãos Mattosinho (Thiago, Felipe e Isabella), irmãos Ventura (André, Fábio e Léo), Alex Ventura, Thiago Imamura, Márcia Morita, Gustavo Ferreira (Tião Macaco), Flávio

Karan, Márcio (Cabelo), Kátia, Peterson (Peco), Melina (Mel) e Jefferson (Irmão) pelo convívio e motivação.

Aos amigos e companheiros da Méd 42 (Unicamp) “Cascata” (Thiago), Camila, “Cone” (Rafael), “Milho” (Adriano), “Ervilha” (Guilherme), “Leco” (Jarbas), Lívia, “Nati” (Nathália), ”Pança” (Sylvio), “PH” (PhilLipe), “Pri” (Priscila Collier), “Strobo” (Alan Nobuyuki), “Tião” (Gustavo), “Timóteo” (Felipe) e “Zé” (José Carlos) pelo apoio, camaradagem e estima.

Aos meus amigos e companheiros de república GPS (José Eduardo Góes Antunes), Luis Ricardo Sousa, Alex Matos (Lecão), Tiago, Felipe, Carlos Eduardo (Cacá), Renan e Júlio pela camaradagem e vivência.

Aos meus amigos de RPG pelas piadas e ‘apelações’: André, Eduardo (Garfo), Jorge (Cabeção) e Márcio.

Aos amigos de ontem, hoje e sempre pelo afeto, exemplo e estima.

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

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

A todos que tornaram possível a realização desta empreitada.



## EPÍGRAFE

No fear, no pain  
Nobody left to blame  
I'll try alone  
Make destiny my own  
I learn to free my mind  
Myself I now must find  
Once more  
Once more

If I could fly  
Like the king of the sky  
Could not tumble nor fall  
I would picture it all  
If I could fly  
See the world through my eyes  
Would not stumble nor fail  
To the heavens I sail  
If I could fly

So here I am  
In solitude I stand  
I've got dreams inside I need to realize  
My faith has grown  
No fear of the unknown  
No more  
No more

If I could fly  
Like the king of the sky  
Could not tumble nor fall

I would picture it all  
If I could fly  
See the world through my eyes  
Would not stumble nor fail  
I could ravage my jail  
If I could fly

If I could, if I could, fly  
If I could, if I could, fly  
If I could,

If I could fly  
Like the king of the sky  
Could not tumble nor fall  
I would picture it all  
If I could fly  
See the world through my eyes  
Would not stumble nor fail  
To the heavens I sail  
If I could fly  
Like the king of the sky  
Could not tumble nor fall  
I would picture it all  
If I could fly  
See the world through my eyes  
Would not stumble nor fail  
I could ravage my jail  
If I could fly

[“If I Could Fly”. **Álbum:** The Dark Hide (2000). **Banda:** Helloween]

## RESUMO

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico.** 2009. 210f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

O foco deste trabalho foi desenvolver um sistema de tratamento híbrido, constituído por um pré-tratamento fotocatalítico heterogêneo (POA) e posterior tratamento biológico por lodo ativado (SLA), para a redução da carga orgânica de efluentes laticinista oriundos do processamento de lácteos líquidos, como por exemplos, cremes, iogurte e beneficiamento de leite. Para a caracterização analítica do efluente in natura e tratado empregaram-se as metodologias Standard Methods, validadas em função do tipo e da complexidade da amostra (DQO, DBO,  $N_{\text{orgânico}}$ ,  $N\text{-NH}_4^+$ ,  $P_{\text{Total}}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , O&G, ST, STF, STV, SS, SD, Al, As, Ca, Fe, Mg e Pb). Através de planejamentos fatoriais determinaram-se as melhores condições entre as variáveis estudadas para as etapas de tratamentos com POA e lodo ativado, tendo como fator de resposta a redução da DQO. Para a etapa de POA empregou-se a fotocatalise, utilizando como semicondutor o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) finamente distribuído e fixado com tinta poliuretânica sobre uma chapa metálica plana, onde o efluente foi percolado sobre o respectivo leito catalítico posicionado em um ângulo fixo de  $23^\circ$ , recebendo a radiação solar direta. Os dois tipos de estrutura de  $\text{TiO}_2$  (rutilo ou anatase) foram avaliados morfológicamente (DRX, BET, MEV-EDS) e cineticamente, como uma variável do processo fotocatalítico: a fase anatase apresentou maior eficiência de degradação da matéria orgânica, em pH 5. Posteriormente à degradação da carga orgânica por reação fotoquímica, as amostras foram tratadas biologicamente por lodo ativado e, conseqüentemente, pode-se analisar e otimizar um sistema híbrido (POA – SLA) que apresentasse maior eficiência de degradação da matéria orgânica do efluente lácteo utilizado. Ensaio de biodegradação sem o pré-tratamento com POA apresentou uma redução de  $26,01 \pm 5,23 \%$  em 72 h de tratamento. O sistema (POA – SLA) que apresentou maior eficiência de degradação da matéria orgânica, em 72 h de tratamento, foi de  $93,70 \pm 0,10 \%$  caracterizado por uma DQO de entrada em  $3782,5 \pm 37,6 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  e uma DQO de saída (efluente tratado) em  $236,8 \pm 0,1 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados; Fotocatálise; Dióxido de Titânio; Efluente Lácteo; Otimização Metodológica.

## ABSTRACT

SALAZAR, R. F. S. **Application of Advanced Oxidative Process (AOP) as pretreatment of dairy wastewater for subsequent biologic treatment.** 2009. 210f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

The aim of this work is at developing a hybrid system in order to treat dairy wastewater. The hybrid system was composed by two modules. The first one is based in advanced oxidative process (AOP) and the second in activated sludge system (SLA). Methodologies from Standard Methods were adapted and validated (BOD, COD,  $N_{\text{organic}}$ ,  $N - NH_4^+$ ,  $P_{\text{total}}$ ,  $Fe^{2+}$ , G&O, TS, TFS, VSS, TSS, TDS, Al, As, Ca, Fe, Mg and Pb) for dairy effluent characterization. The best conditions for AOP and SLA processes had been determined through Designs of Experiments (DOE). The efficiency of both processes was evaluated by COD. AOP treatment based on photocatalysis was applied. Titanium dioxide ( $TiO_2$ ) was used as semiconductor. This  $TiO_2$  was finely distributed and settled with polyurethane ink on a plain metallic plate where the effluent was circulated on the respective located catalytic stream bed in fixed angle of  $23^\circ$ . This process (AOP) received direct solar radiation. Two types of crystalline structure of  $TiO_2$  (rutile or anatase) had been evaluated morphologically (XRD, BET, SEM-EDS) and kinetically, as a variable of photocatalysis process: the anatase crystalline phase in pH 5 have shown better degradation of dairy wastewater. The samples had been treated by SLA later photochemical reaction. The hybrid system (AOP – SLA) was then analyzed and optimized. 72 hours of biodegradation tests without AOP pretreatment had been shown  $26,01 \pm 5,23$  % of COD reduction. Over optimized conditions the hybrid system showed  $93,70 \pm 0,10$  % of COD reduction with a initial organic load of  $3782,5 \pm 37,6$   $mg\ O_2\ L^{-1}$  and final COD of  $236,8 \pm 0,1$   $mg\ O_2\ L^{-1}$  (treated effluent).

Keywords: Advanced Oxidative Process; Photocatalysis; Titanium Dioxide; Dairy Effluent; Methodological Optimization.

## Lista de Ilustrações

Figura 1 - Evolução da produção de leite no Brasil, 1991 – 2007 (Fonte: IBGE, 2008).....	33
Figura 2 - Evolução das exportações brasileiras de produtos lácteos, 1997 – 2006 (Embrapa/Gado de Leite, 2008).....	33
Figura 3 - Fluxograma das leis e órgãos gestores e fiscalizadores que regulam o uso dos recursos hídricos no Brasil. (Fonte: JUCHEN, 2001).....	36
Figura 4 - Esquema eletrônico do processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea, sobre a nuvem eletrônica do TiO <sub>2</sub> (NOGUEIRA ; JARDIM, 1998).....	54
Figura 5 - Posição relativa das bandas de condução e de valência de alguns semicondutores (RODRÍGUEZ et al, [2006]).....	56
Figura 6 – Processos fotoinduzidos por TiO <sub>2</sub> (Fonte: CARP et al, 2004).....	59
Figura 7 – Estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> : anatase (a), rutilo (b) e brookita (c).....	60
Figura 8 - Dados cartográficos da região compreendida entre as cidades Guaratinguetá e Lorena e da unidade da DANONE (MAPLINK/TELE ATLAS, 2008; DANONE, 2008).....	65
Figura 9 - Espectrômetro de absorção atômica, com módulos de atomização por chama e por forno de grafite, utilizado na determinação de elementos metálicos.....	67
Figura 10 - Forno de aquecimento resistivo e termocontrolado utilizado na digestão dos tubos de DQO.....	68
Figura 11 - Reator Solar com placa metálica revestida com TiO <sub>2</sub> .....	69
Figura 12 - Esquema de um reator solar com TiO <sub>2</sub> fixado em placa.....	71
Figura 13 - Lodo ativado previamente condicionado com lactose utilizado para os ensaios de efeito da carga orgânica (planejamento multi-variado) e avaliação das variáveis do SLA (fatorial completo).....	72
Figura 14 – Microscopia do lodo ativado empregado nos ensaios de efeito da carga orgânica e avaliação das variáveis do SLA (aumento de 20x).....	72
Figura 15 – Ensaios para avaliação do efeito de diferentes concentrações das cargas orgânicas e da aeração no meio, sobre a eficiência de degradação da matéria orgânica.....	72
Figura 16 - Valores médios da DBO do efluente lácteo em função das alíquotas (n = 6).....	89
Figura 17 - Espectro de absorção do íon Cr <sup>3+</sup> empregando-se biftalato de potássio (2000 mg L <sup>-1</sup> ) como amostra.....	92
Figura 18 - Espectro de absorção do íon Cr <sup>6+</sup> empregando-se biftalato de potássio (850 mg L <sup>-1</sup> ) como amostra.....	93

Figura 19 - Perfil entre os valores de DQO para baixo teor com a média das replicatas (n=4), para determinação da faixa de linearidade.....	94
Figura 20 - Perfil entre os valores de DQO para alto teor com a média das replicatas (n=4), para determinação da faixa de linearidade.....	94
Figura 21 - Curva analítica para alto teor de DQO, compreendido entre 0 a 2000 mg L <sup>-1</sup> de O <sub>2</sub> .....	96
Figura 22 - Curva analítica para baixo teor de DQO, compreendido entre 0 a 200 mg L <sup>-1</sup> de O <sub>2</sub> .....	96
Figura 23 - Curva analítica para a determinação espectrofotométrica de nitrogênio amoniacal e orgânico no efluente laticinista.....	107
Figura 24. Efeitos de interação dos principais fatores para As, via EAA–FG.....	113
Figura 25 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do As, via EAA–FG.....	114
Figura 26 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de As, via EAA-FG.....	115
Figura 27 - Efeitos de interação dos principais fatores para Al, via ICP OES.....	116
Figura 28 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Al, via ICP OES.....	117
Figura 29 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Al, via ICP OES.....	118
Figura 30 - Efeitos de interação dos principais fatores para Ca, via EAA-Chama.....	119
Figura 31 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Ca, via EAA-Chama.....	119
Figura 32 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Ca, via EAA - Chama.....	120
Figura 33 - Efeitos de interação dos principais fatores para Cd, via EAA–FG.....	121
Figura 34 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Cd, via EAA–FG.....	122
Figura 35 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Cd, via EAA–FG.....	123
Figura 36 - Efeitos de interação dos principais fatores para Fe, via ICP OES.....	124
Figura 37 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Fe, via ICP OES.....	124

Figura 38 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Fe, via ICP OES.....	125
Figura 39 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Mg, via EAA-Chama.....	126
Figura 40 - Efeito de interação dos principais fatores para Mg, via EAA – Chama.....	127
Figura 41 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Mg, via EAA–Chama.....	127
Figura 42 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Pb, via EAA–FG.....	129
Figura 43 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Pb, via EAA–FG.....	129
Figura 44 - Efeitos de interação dos principais fatores para Pb, via EAA–FG.....	130
Figura 45 - Espectro de absorção do complexo ferro - fenantrolina.....	132
Figura 46 - Análise cromatográfica do efluente lácteo (amostra 1).....	136
Figura 47 - Análise cromatográfica do efluente lácteo (amostra 2).....	136
Figura 48 - Análise cromatográfica do efluente lácteo (amostra 3).....	136
Figura 49 - Análise cromatográfica do efluente lácteo (amostra 4).....	136
Figura 50 - Esquema Geral de um filme de tinta seco (DuPont).....	141
Figura 51 - Micrografia da camada do filme com TiO <sub>2</sub> do tipo anatase (ampliação de 50x). 142	
Figura 52 - Micrografia da camada do filme com TiO <sub>2</sub> do tipo rutilo (ampliação de 50x)....	142
Figura 53 - Características físicas visuais - (a) Anatase (b) Rutilo.....	143
Figura 54 - Micrografia da superfície do filme com TiO <sub>2</sub> Anatase (5000 x).....	143
Figura 55 - Micrografia da superfície do filme com TiO <sub>2</sub> rutilo (5000 x).....	144
Figura 56 - Análise de difração de Raio-X (DRX) para TiO <sub>2</sub> - rutilo.....	144
Figura 57 - Intensidade de irradiação UV-A+B na região durante o periodo de 25 a 27 de março de 2008. (Fonte: Laboratório de Ozônio - INPE).....	146
Figura 58. Perfil do efluente lácteo (DANONE) em função da variação de pH.....	147
Figura 59 - Variação da temperatura em função do tempo de reação no teste branco (180 min).....	150
Figura 60 – Variação do pH em função do tempo de reação no teste branco (180 min).....	150
Figura 61 - Análise residual dos valores obtidos do planejamento fatorial (2 <sup>4-1</sup> ) para a avaliação dos fatores do POA (TiO <sub>2</sub> - UV <sub>solar</sub> ).....	152
Figura 62 - Efeitos de 1 <sup>a</sup> ordem sobre % DQO <sub>reduzido</sub> obtidos do planejamento fatorial fracionado 2 <sup>4-1</sup> do POA.....	153

Figura 63 - Avaliação das interações de 2ª ordem sobre o sinal de resposta (% DQO <sub>reduzido</sub> ) no POA investigado.....	154
Figura 64 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciaram o POA.....	155
Figura 65 - Avaliação do modelo estatístico em comparação aos dados obtidos durante a fotodegradação.....	156
Figura 66 - Efeitos de 1ª ordem sobre % DQO <sub>reduzido</sub> na biodegradação do efluente lácteo, segundo planejamento fatorial multivariado (2x3).....	158
Figura 67 - Efeitos de 2ª ordem sobre % DQO <sub>reduzido</sub> na biodegradação do efluente lácteo, segundo planejamento fatorial multivariado (2x3).....	159
Figura 68 - Flora empregada para a inoculação dos sistemas de tratamento biológicos (400x).....	160
Figura 69 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento aeróbico de efluente <i>In natura</i> (400x).....	160
Figura 70 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento anaeróbico de efluente <i>In natura</i> (400x).....	160
Figura 71 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento aeróbico de efluente diluído 1:1 (400x).....	160
Figura 72 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento anaeróbico de efluente diluído 1:1 (400x).....	161
Figura 73 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento aeróbico de efluente diluído 1:3 (400x).....	161
Figura 74 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento anaeróbico de efluente diluído 1:3 (400x).....	161
Figura 75 - Análise de Pareto dos efeitos sobre a otimização do SLA.....	163
Figura 76 - Análise residual dos valores obtidos do planejamento fatorial (2 <sup>3</sup> ) para avaliação dos fatores do SLA.....	164
Figura 77 - Efeitos de 1ª ordem sobre % DQO <sub>reduzido</sub> na biodegradação do efluente lácteo bruto, segundo planejamento fatorial completo (2 <sup>3</sup> ).....	165
Figura 78 - Efeitos de 2ª ordem sobre % DQO <sub>reduzido</sub> na biodegradação do efluente lácteo bruto, segundo planejamento fatorial completo (2 <sup>3</sup> ).....	165
Figura 79 - Avaliação do modelo estatístico em comparação às médias de resultados obtidos durante os ensaios de biodegradação para o efluente bruto.....	166

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.....	42
Tabela 2 - Espectro eletromagnético da região Violeta – UV-Vácuo (KAMOGAWA, 2008).....	48
Tabela 3 - Sistemas mais explorados para a produção de hidroxila (MORAIS, 2005).....	50
Tabela 4 - Potencial redox de algumas espécies oxidantes (SAUER, 2002).....	51
Tabela 5 - Constantes de velocidade (k em L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) do radical hidroxila em comparação com o ozônio para alguns compostos orgânicos (DOMÈNECH et al, 2001).....	52
Tabela 6 - Principais aplicações do POA fotocatalisado com TiO <sub>2</sub> (CARP et al, 2004).....	53
Tabela 7 – Principais diferenças entre óxido de titânio rutilo e anatase (FERNANDES, 2005).....	60
Tabela 8 - Composição do esmalte antes da preparação para pintura.....	69
Tabela 9 - Fatores e Níveis para otimização do tratamento do efluente lácteo por POA.....	74
Tabela 10 - Planejamento experimental multivariável (2x3) para a análise da influência da concentração da carga orgânica e aeração sobre o tratamento biológico.....	74
Tabela 11 – Condições experimentais adotados no planejamento de experimentos multivariado (2x3) – Avaliação da carga orgânica e aeração sobre a eficiência do tratamento biológico.....	74
Tabela 12 - Avaliação dos fatores ‘nutriente’, ‘concentração inicial do lodo’ e ‘condicionamento prévio’ para a otimização do SLA para o tratamento do efluente lácteo.....	75
Tabela 13 – Condições experimentais empregadas no planejamento experimental fatorial completo (2 <sup>3</sup> ) – para avaliação e otimização dos fatores empregados no SLA para o tratamento do efluente lácteo.....	75
Tabela 14 - Parâmetros para a determinação elementar via EAA - Chama.....	81
Tabela 15 - Condições experimentais para determinação de metais em espectrometria de absorção atômica com atomização por chama e forno de grafite.....	81
Tabela 16 - Programação do forno de grafite HGA para a determinação dos elementos As, Cd e Pb nas amostras de efluente lácteo.....	82
Tabela 17 - Condições experimentais para a determinação elementar por emissão atômica...	82
Tabela 18 - Fatores estudados para a digestão da amostra láctea.....	83
Tabela 19 - Planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> para a digestão da amostra láctea e posterior determinação de Al, As, Ca, Cd, Fe, Mg e Pb.....	84



Tabela 20 - Resultados de DBO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) em função das alíquotas de uma amostra diluída cem vezes ( $n=6$ ).....	89
Tabela 21 - Valores obtidos da titulação do efluente com tiosulfato de sódio.....	90
Tabela 22 - Análise de variância para os dados de DBO.....	90
Tabela 23 – Análise de Variância dos resultados das curvas analíticas de DQO alto teor.....	97
Tabela 24 - Resultados da Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados das curvas analíticas de DQO alto teor.....	97
Tabela 25 – Análise de Variância dos resultados das curvas analíticas de DQO baixo teor....	98
Tabela 26 - Resultados da Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados das curvas analíticas de DQO baixo teor.....	99
Tabela 27 – Concentrações de sólidos totais no efluente lácteo.....	100
Tabela 28 – Concentrações de sólidos totais fixos no efluente lácteo.....	102
Tabela 29 – Concentrações de sólidos totais voláteis no efluente lácteo.....	103
Tabela 30 - Concentração de sólidos suspensos no efluente lácteo.....	104
Tabela 31 - Concentração de sólidos dissolvidos no efluente lácteo.....	105
Tabela 32 – Concentrações dos sólidos no efluente lácteo oriundo da DANONE e da Yakult.....	106
Tabela 33 – Valores médios de absorvância para cada padrão, na determinação espectrofotométrica de $\text{N-NH}_3$ em 420 nm ( $n=2$ ).....	107
Tabela 34 - Resultados da Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados obtidos para as curvas analíticas, para a determinação espectrofotométrica de fósforo em efluente lácteo.....	109
Tabela 35 - Análise de Variância dos resultados das curvas analíticas para a determinação de fósforo em efluente lácteo.....	109
Tabela 36 – Análise estatística empregando-se o teste-t nos resultados obtidos para as determinações de óleos e graxas ( $n=8$ ).....	110
Tabela 37 – Concentrações analíticas das determinações espectrométrica de As, Ca, Cd, Mg e Pb, segundo planejamento fatorial completo de $2^4$ aplicado na digestão da amostra láctea ( $n=2$ ).....	111
Tabela 38 – Concentrações analíticas das determinações por ICP OES de Al, Ca, Fe e Mg, segundo planejamento fatorial completo de $2^4$ aplicado na digestão da amostra láctea ( $n=2$ ).....	112
Tabela 39 - Otimização dos parâmetros metodológicos para determinação de As, via EAA–Forno de Grafite.....	115

Tabela 40 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Al, via ICP OES.....	117
Tabela 41 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Ca, via EAA – Chama.....	120
Tabela 42 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Cd, via EAA – Forno de Grafite.....	123
Tabela 43 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Fe, via ICP OES.....	126
Tabela 44 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Mg, via EAA – Chama.....	128
Tabela 45 - Otimização dos parâmetros metodológicos para determinação espectrométrica de Pb.....	130
Tabela 46 - Análise de Variância dos resultados das curvas analíticas para a determinação espectrofotométrica do íon ferroso em efluente lácteo.....	133
Tabela 47 - Resultados da Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados obtidos para as curvas analíticas, para a determinação espectrofotométrica do íon ferroso em efluente lácteo.....	133
Tabela 48 - Curva analítica de glicose.....	134
Tabela 49 - Curva analítica de xilose.....	134
Tabela 50 - Curva analítica de arabinose.....	135
Tabela 51 - Curva analítica de ácido acético.....	135
Tabela 52 - Concentrações de alguns açúcares e de ácido acético presentes no efluente lácteo (n = 4).....	135
Tabela 53 - Caracterização físico-química dos efluentes <i>in natura</i> investigados neste projeto e valores de literatura para comparação.....	137
Tabela 54 – Concentração dos elementos metálicos no efluente lácteo da DANONE, caracterizados por técnicas espectrométricas.....	139
Tabela 55 - Caracterização do TiO <sub>2</sub> por BET (n=4) (Fonte: Dema – UFSCar).....	140
Tabela 56 – Valores de temperatura e pH medidos ao longo das reações de branco (n = 2).	149
Tabela 57 - Resultados de DQO e TOC ao longo dos testes de branco de reação por POA (n = 2).....	150
Tabela 58 - Condições ambientais e experimentais da reação de branco conduzida no dia 17/07/2008 e 18/07/2008 empregando-se POA.....	151
Tabela 59 – Resultados (% DQO <sub>reduzido</sub> ) do planejamento fracionado (2 <sup>4-1</sup> ) para avaliação dos fatores do POA (TiO <sub>2</sub> - UV <sub>solar</sub> ) (n = 2).....	151

Tabela 60 - Análise de variância dos resultados obtidos em função planejamento fatorial ( $2^{4-1}$ ) para avaliação do POA.....	154
Tabela 61 - Condições empregadas para o tratamento do efluente lácteo, via POA, conforme planejamento experimental ( $2^{4-1}$ ).....	156
Tabela 62 - Fatores ambientais observados durante a condução do experimento 7 do planejamento fatorial fracionado ( $2^{4-1}$ ) conduzida no dia 15/09/2008.....	157
Tabela 63 - Resultados, em termos de (%) DQO <sub>reduzido</sub> , da biodegradação do efluente lácteo, segundo planejamento fatorial multivariado (2x3) (n = 2).....	157
Tabela 64 - Análise de Variância para % DQO <sub>reduzido</sub> , empregando-se a soma dos ajustes dos quadrados para os dados obtidos na biodegradação do efluente lácteo, segundo planejamento fatorial multivariado (2x3).....	159
Tabela 65 – Resultados, em % DQO <sub>reduzido</sub> , do planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) para avaliação dos fatores do SLA .....	162
Tabela 66 - Análise de variância dos resultados obtidos em função planejamento fatorial utilizado ( $2^3$ ) para avaliação do SLA.....	163
Tabela 67 - Parâmetros empregados para a condução do processo de biodegração por SLA.....	167
Tabela 68 – Resultados de DQO, COT e %DQO <sub>reduzido</sub> para o tratamento do efluente lácteo no sistema híbrido sem leito catalítico de TiO <sub>2</sub> (n = 2).....	167
Tabela 69 – Percentagem de DQO reduzida no efluente lácteo pré-tratado conforme condições do planejamento fatorial fracionado ( $2^{4-1}$ ) e posterior tratamento biológico em SLA otimizado (n=2).....	168
Tabela 70 - Seqüência analítica observada durante o tratamento do efluente lácteo – pré-tratado por POA – sob as melhores condições de processo biológico.....	169
Tabela 71 - Resultados de DQO, COT e %DQO <sub>reduzido</sub> para o tratamento do efluente lácteo no sistema híbrido com maior eficiência de degradação da carga orgânica (n=2)....	169
Tabela 72 - relação de reagentes para o preparo dos frascos para análise de DQO.....	187
Tabela 73 - Absorbância do complexo ferroso em função da massa de Fe <sup>2+</sup> adicionado.....	194
Tabela 74 - Valores adotados para a elaboração da curva de calibração do nitrogênio amoniacal e orgânico.....	200
Tabela 75 - Valores de DQO adotados em função da concentração de biftalato para estimar a faixa de linearidade das curvas analíticas.....	203
Tabela 76 - Seqüência analítica para os brancos de reação, via POA, realizado no dia 17/07/2008.....	209

Tabela 77 - Medidas de temperatura do efluente sobre a placa metálica (leito catalítico sem TiO <sub>2</sub> ) ao longo da fotocatalise.....	209
Tabela 78 - Sequência analítica para degradação do efluente lácteo, via POA.....	210

## Lista de siglas

<i>AAS</i>	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
<i>AOP</i>	<i>Advanced Oxidative Process</i>
<i>APHA</i>	<i>American Public Health Association</i>
<i>ARS - ED</i>	<i>Agricultural Research Service – Eastern Division</i>
ANOVA	Análise de variância
<i>AWWA</i>	<i>American Water Works Association</i>
BC	Banda de condução
<i>BET</i>	<i>Brauner Emmett &amp; Teller</i>
<i>BOD</i>	<i>Biochemical Oxygen Demand</i>
BV	Banda de valência
CETEC	Fundação Centro Tecnológica
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CI	Carbono Inorgânico
<i>CIP</i>	<i>Clear in Place</i>
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CMC	Carboxi-metil-celulose
<i>COD</i>	<i>Chemical Oxygen Demand</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio para 5 dias de incubação
DEBIQ	Departamento de Biotecnologia
DQO	Demanda Química de Oxigênio
<i>EDL</i>	<i>Electrodeless Discharge Lamp</i>
<i>EDS</i>	<i>Electronic Detection Scanning</i>
EAA - Chama	Espectrometria de Absorção Atômica Chama
EAA - FG	Espectrometria de Absorção Atômica Forno de Grafite
<i>ETAAS</i>	<i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
<i>FAAS</i>	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>

FAO	Food and Agriculture Organization
FAPEMIG	Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais
<i>HCL</i>	<i>Hollow Cathode Lamp</i>
<i>HPLC</i>	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
<i>ICP OES</i>	<i>Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IEA	Instituto de Economia Agrícola
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IQ - USP	Instituto de Química – USP
LDI	Limite de detecção instrumental
LEEAA	Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>MeVVA</i>	<i>Metal vapor vacuum arc</i>
<i>MSD</i>	<i>Magnetron sputtering deposition</i>
<i>NPN</i>	<i>Nonprotein Nitrogen</i>
<i>NIST</i>	<i>National Institute of Standards and Technologies</i>
ONG's	Organizações não-governamentais
PES	Preparado enzimático sólido
<i>PIII</i>	<i>Plasma ion implantation</i>
P.A.	<i>Pro Analysis</i>
POAs	Processo(s) Oxidativo(s) Avançado(s)
Sc	Semicondutor
SD	Sólidos dissolvidos
<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SET	Sistema Ecológico de Tratamento
<i>SLA</i>	<i>Activated Sludge System</i>
SS	Sólidos em suspensão
<i>SPTF</i>	<i>Standard Platform Temperature Furnace</i>
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos

STV	Sólidos totais voláteis
TBX	Mistura de tolueno, benzeno, xileno
TOA	Tecnologia Oxidativa Avançada
THM	Trihalometano
<i>TDS</i>	<i>Total Dissolved Solids</i>
<i>TFS</i>	<i>Total Fixed Solids</i>
<i>TS</i>	<i>Total Solids</i>
<i>TSS</i>	<i>Total Suspended Solids</i>
<i>USDA</i>	<i>United States Department of Agriculture</i>
<i>USEPA</i>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
<i>VSS</i>	<i>Volatile Suspended Solids</i>

## Lista de símbolo

•OH	Radical Hidroxila
$E^{\circ}_{\text{HO}\cdot/\text{HO}^-}$	Potencial REDOX do radical hidroxila
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
H <sub>2</sub> O	Água
UV	Ultra-Violeta
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
O <sub>3</sub>	Ozônio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
mg	Miligrama
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
°F	Grau Fahrenheit
°C	Grau Celsius
CH <sub>4</sub>	Metano
Fe <sup>2+</sup>	Íon ferroso
nm	Nanômetro
UV-Vácuo	Ultra Violeta – Vácuo
UV-C	Ultra Violeta – C
UV-B	Ultra Violeta – B
UV-A	Ultra Violeta – A
ppb	Parte por bilhão
TiO <sub>2</sub>	Óxido de Titânio
$E^0$ (V, 25 °C)	Potencial REDOX da espécie oxidante a 25 °C
pK <sub>a</sub>	Constante de solubilidade
kcal mol <sup>-1</sup>	Quilocaloria por mol
Φ	Rendimento quântico unitário
λ	Comprimento de onda
hν	
mmol L <sup>-1</sup>	Milimol por litro
$E_g$	Energia da banda de abertura
$h^+_{vb}$	Elétrons da banda de valência
$\bar{e}_{cb}$	Elétrons da banda de condução



eV	Eletro-volt
$\bullet\text{O}_2^-$	Ânion superóxido
L	Litro
mL	Mililitro
cm	Centímetro
$\text{cm}^2$	Centímetro quadrado
COT	Carbono orgânico total
% m/v	Percentagem massa volume
% m/m	Percentagem massa massa
eq L <sup>-1</sup>	Equivalente por litro
mol L <sup>-1</sup>	Mol por litro
min	Minuto
Å	Angstrom
$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Metro quadrado por grama
$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Centímetro cúbico por grama

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA & JUSTIFICATIVAS .....	32
2.1 INDÚSTRIA LATICINISTA.....	32
2.2 EFLUENTE LÁCTEO .....	34
2.3 LEGISLAÇÃO E QUALIDADE DAS ÁGUAS .....	35
2.3.1 Legislação estadual (CETESB) .....	37
2.3.2 Legislação municipal.....	37
2.3.3 Parâmetros de controle para a qualidade da águas .....	38
2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES LÁCTEOS: MÉTODOS CONSAGRADOS E NOVAS TENDÊNCIAS .....	40
2.4.1 Sistemas de tratamentos biológicos.....	42
2.4.2 Sistemas de tratamento tipo terra úmida.....	43
2.4.3 Sistemas ecológicos de tratamento .....	44
2.4.4 Sistemas físicos de tratamento.....	45
2.4.5 Tecnologias emergentes.....	46
2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	47
2.5.1 Vantagens dos POAs .....	48
2.5.2 Desvantagens dos processos oxidativos avançados.....	49
2.5.3 Aplicações das tecnologias oxidativas avançadas (TOAs) .....	50
2.5.4 Processos oxidativos avançados não fotoquímicos .....	51
2.5.5 Processos oxidativos avançados fotoquímicos.....	52
2.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	54
2.6.1 Semicondutores.....	55
2.6.2 Dióxido de Titânio - $TiO_2$ .....	58
2.6.3 Sistema UV / $TiO_2$ .....	61
2.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E QUIMIOMETRIA .....	63
3 OBJETIVOS.....	64
4 MATERIAL E MÉTODO .....	65
4.1 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO .....	65
4.2 REAGENTES.....	66
4.3 EQUIPAMENTOS .....	66

4.4 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICO (POA) E BIOLÓGICO (SLA)	68
4.4.1 Técnicas estatística para o planejamento, condução, análise e interpretação dos testes	73
4.5 CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA E VALIDAÇÃO QUIMIOMÉTRICA	76
4.5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	76
4.5.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	76
4.5.3 Determinação de sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis, sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos	77
4.5.3.1 Sólidos Totais	77
4.5.3.2 Sólidos Totais Fixos	78
4.5.3.3 Sólidos Totais Voláteis	78
4.5.3.4 Sólidos em suspensão	79
4.5.3.5 Sólidos dissolvidos	79
4.5.4 Determinação de íon ferroso ( $Fe^{2+}$ )	80
4.5.5 Determinação de elementos metálicos	80
4.5.5.1 Preparo da amostra para determinação por EAA e EEA	83
4.5.6 Determinação de fósforo total	84
4.5.7 Determinação de nitrogênio	85
4.5.8 Carbono orgânico total (COT), inorgânico (CI) e total (CT)	85
4.5.9 Óleos e graxas	86
4.5.10 Determinação de açúcares e ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	87
4.5.11 Determinação de turbidez	87
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
5.1 CARACTERIZAÇÕES ANALÍTICAS	88
5.1.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $DBO_5$ )	88
5.1.2 Demanda química de oxigênio (DQO)	91
5.1.2.1 Seleção dos comprimentos de onda para as determinações de DQO	92
5.1.2.2 Determinação das faixas de linearidade das curvas de calibração para DQO alto e baixo teor	93
5.1.2.3 Otimização e Validação das metodologias por Análise de Medição – Variável Cruzada	97
5.1.2.3.1 Validação da metodologia para DQO alto teor (200 a 2000 mg $L^{-1}$ )	97

5.1.2.3.2 Validação de metodologia para DQO baixo teor (0 a 200 mg L <sup>-1</sup> ) .....	98
5.1.2.4 Determinação da DQO em amostra real (efluente lácteo).....	99
<b>5.1.3 Análise de sólidos</b> .....	100
5.1.3.1 Sólidos totais (ST) .....	100
5.1.3.2 Sólidos totais fixos (STF) .....	101
5.1.3.3 Sólidos totais voláteis (STV).....	102
5.1.3.4 Sólidos em suspensão (SS).....	104
5.1.3.5 Sólidos dissolvidos (SD) .....	104
5.1.3.6 Determinação de sólidos para a caracterização do efluente lácteo da DANONE e Yakult .....	105
<b>5.1.4 Nitrogênio amoniacal e orgânico</b> .....	106
<b>5.1.5 Fósforo Total</b> .....	108
5.1.5.1 Otimização e Validação da metodologia para determinação de fósforo em efluente lácteo.....	108
<b>5.1.6 Óleos e graxas</b> .....	110
<b>5.1.7 Análise elementar via espectrometria de absorção atômica (AAS) e emissão atômica ICP OES</b> .....	110
5.1.7.1 Otimização metodológica para determinação de As .....	113
5.1.7.2 Otimização metodológica para determinação de Al.....	116
5.1.7.3 Otimização metodológica para determinação de Ca .....	118
5.1.7.4 Otimização metodológica para determinação de Cd.....	121
5.1.7.5 Otimização metodológica para determinação de Fe.....	123
5.1.7.6 Otimização metodológica para determinação de Mg .....	126
5.1.7.7 Otimização metodológica para determinação de Pb.....	128
<b>5.1.8 Íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>)</b> .....	131
5.1.8.1 Determinação do comprimento de onda na determinação espectrofotométrica.....	131
5.1.8.2 Determinação da repetibilidade do método espectrofotométrico .....	132
<b>5.1.9 Determinação de açúcares e ácidos orgânicos por (CLAE)</b> .....	134
<b>5.1.10 Caracterização do efluente bruto</b> .....	137
<b>5.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO: CARACTERIZAÇÕES DO PÓ E DO LEITO CATALÍTICO</b> .....	140
<b>5.2.1 Caracterização do TiO<sub>2</sub></b> .....	140
<b>5.3 OTIMIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO</b> .....	145
<b>5.3.1 Avaliação dos parâmetros do processo fotocatalítico</b> .....	145

5.3.1.1 Taxa de irradiância solar ao longo do dia.....	145
5.3.1.2 Comportamento do efluente em função do pH.....	146
5.3.1.3 Determinação da taxa de evaporação .....	147
5.3.1.4 Efeitos de diluição e fotólise sobre a eficiência de degradação do efluente.....	148
5.3.2 <b>Avaliação do sistema de tratamento POA – Reação Fotoquímica</b> .....	151
5.3.3 <b>Avaliação dos parâmetros do sistema de tratamento biológico</b> .....	157
5.3.4 <b>Avaliação dos parâmetros no tratamento do efluente bruto com o sistema lodo ativado (SLA)</b> .....	162
5.3.5 <b>Avaliação do sistema híbrido (POA – SLA)</b> .....	167
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	170
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	173
<b>ANEXOS</b> .....	184

## 1 INTRODUÇÃO

O Setor laticinista está entre as indústrias de alimentos mais poluentes que há em termos de volume de resíduos líquido gerado e pelo alto consumo de volume de água (VOURCH et al, 2008). O Brasil é um dos maiores produtores de leite, ocupando o sexto lugar no contexto mundial, com uma produção de 21,0 bilhões de litros de leite em 1996, segundo fontes da USDA (*United States Department of Agriculture*) (GOMES, 1999). Deste total, por volta de 6,1 bilhões de litros são compradas pelas principais indústrias de laticínios do país (GOMES, 1999). Com isto a geração de efluentes em laticínios e derivados está em constante aumento e o gerenciamento, reaproveitamento e tratamento destes resíduos têm se tornado uma preocupação cada vez maior no Brasil e no mundo (MARWAHA; SETHI, 2003; GUTIÉRREZ et al, 2003; DEMIREL, et al, 2005; LEAL et al, 2006).

Conseqüentemente, nos últimos anos tem havido uma crescente busca por parte da sociedade, em seus diversos setores, de soluções para a descontaminação de solos, águas e ar. Esta preocupação tem repercussão: 1) por parte do legislativo, no surgimento de novas normas e decretos cada vez mais restritos e severos quanto ao gerenciamento e tratamento de resíduos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998); 2) por parte da sociedade com a formação de organizações não governamentais (ONGs), parcerias público/privada, e iniciativas privadas que desenvolvem projetos e programas de conscientização ambiental, no que tange ao uso racional de recursos hídricos e minerais, e sobre a disposição de rejeitos (coleta seletiva e reciclagem) (BARBOSA, 1998); e 3) por parte de centros de estudos, institutos de pesquisas e universidade como um todo que, na última década, têm desenvolvido novas tecnologias de purificação e processos de produção menos impactantes ao meio ambiente (DOMÈNECH et al, 2001).

Em relação ao tratamento dos resíduos líquidos, oriundos do processamento ou beneficiamento do leite, observam-se diversos trabalhos na literatura que propõem o tratamento deste rejeito com emprego de: 1) sistemas ecológicos de tratamento (SETs), constituído por reatores aeróbios, anaeróbios, clarificadores e terras úmidas (LANSING; MARTIN, 2006; MORGAN; MARTIN, 2008); 2) sistemas de tratamento físicos, tais como, o emprego de membranas de ultrafiltração e osmose reversa que, na maioria dos casos, buscam o reaproveitamento das águas empregadas no processo (BAE et al, 2003; VOURCH et al, 2008); e 3) sistemas de tratamento baseados em hidrólise enzimática empregando-se lípases para elevar a razão DBO/DQO e, conseqüentemente, elevar a eficiência de degradação do

efluente pré-tratado em um posterior tratamento biológico (MENDES, 2004; LEAL et al, 2006; MENDES et al, 2006). Dos sistemas apresentados, a degradação biológica continua sendo uma das opções mais promissoras para a remoção da matéria orgânica dos efluentes lácteos (ALTURKMANI, 2007). Entretanto, estes sistemas apresentam como limitação a faixa estreita para operar com grande eficiência de degradação, devido a fatores como: faixa de  $pH_{\text{ótimo}}$  restrita, variações bruscas da carga orgânica, bem como, as características físico-químicas do efluente, que podem levar à sobrecarga do sistema de tratamento e intumescimento do lodo (JANCZUKOWICZ et al, 2008). De qualquer modo, os sistemas de tratamento biológico, em especial àqueles conduzidos por lodo ativado, têm grande potencial de serem combinados a outros processos de biodegradação, físico-químicos, entre outros (ALTURKMANI, 2007).

Dentre as novas tecnologias de purificação e processos desenvolvidos, com o objetivo de tratar efluentes complexos, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), empregados com eficientes resultados na remediação de espécies químicas, principalmente espécies químicas recalcitrantes (DOMÈNECH et al, 2001; GABARDO FILHO, 2005; FERREIRA ; DANIEL, 2004; MORAIS, 2005; MEIRA, 2003; SAUER, 2002). Os POAs foram definidos por Glaze (1987) (DOMÈNECH et al, 2001) como processos físico-químicos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais se destaca o radical hidroxila ( $\bullet OH$ ). Este radical possui alto poder oxidante ( $E_{PH_{HO\bullet}/HO^-} \sim +2,8V, 25\text{ }^\circ C$ ), e pode ser gerado por meios fotoquímicos (inclusive luz solar) ou por outras formas de energia, sendo capaz de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas como  $CO_2$  e  $H_2O$  (FERREIRE; DANIEL, 2004; MORAES, 2005). Alguns POAs, como a fotocatalise heterogênea, a radiólise e outras técnicas avançadas, permitem realizar transformações em contaminantes tóxicos pouco suscetíveis a oxidação, como íons metálicos e compostos halogenados (DOMÈNECH et al, 2001; PAN et al; 2006). Entre os POAs mais estudados, a fotocatalise heterogênea empregando  $TiO_2$  pode apresentar importante papel com relação às tecnologias emergentes para o tratamento de águas, devido ao grande número de investigações sobre o tema frente a outros POAs estudados (MARTÍN et al, 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; FUJISHIMA et al, 2000; DOMÈNECH et al, 2001; CARP et al, 2004).

Em função do que foi exposto, neste trabalho objetivou-se o desenvolvimento de um sistema híbrido, composto por um pré-tratamento fotocatalítico heterogêneo ( $TiO_2 / UV_{\text{solar}}$ ), que aumentasse a razão de biodegradabilidade do efluente lácteo, para posterior tratamento

com sistema por lodo ativado, buscando-se reduzir o tempo de retenção hidráulica do tratamento biológico e uma melhor qualidade de descarte para este recalcitrante efluente.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA & JUSTIFICATIVAS

### 2.1 INDÚSTRIA LATICINISTA

A indústria de laticínios constitui uma parcela importante da indústria alimentícia (BRAILE; CAVALCANTE, 1993). O agronegócio do leite no Brasil obteve um faturamento da ordem de US\$ 8 bilhões em 2001 que, em termos de produção, representou mais de 20 bilhões de litros de leite comercializado (VILELA et al, 2002; FARIA et al 2004; EMBRAPA/Gado de Leite, 2008). Segundo o Instituto de Economia Agrícola (IEA), dentre os grupos de commodities mais negociados no mundo no período de 2000 até março de 2008, verificou-se que o grupo dos lácteos cresceu a uma taxa superior a 150 % em volume de produção e negócios, o que conferiu a este grupo o status de 3º em importância, ficando atrás somente do grupo de cereais (1º em importância) e do grupo de óleos e gorduras comestíveis (2º em importância) (IEA, 2008). Neste contexto, o crescimento da participação brasileira no mercado mundial de produtos lácteos saiu de menos de 3 % em 1990 para acima de 4 % até 2006 (IEA, 2008), o que representou a exportação de 42,08 milhões de litros no ano de 2000 com um valor superior a 600 milhões de litro em 2006 (EMBRAPA / Gado de Leite, 2008). Em termos de volume de negócio, o setor laticinista brasileiro obteve um acumulado entre os anos de 2000 a 2007 superiores a US\$ 300 milhões de dólares, tendo como principais compradores a Angola, Filipinas e Venezuela (EMBRAPA/Gado de Leite, 2008; IEA, 2008). Nos dois últimos anos observa-se um salto no volume de negócios no setor laticinista. O saldo da balança comercial brasileira de lácteos em 2007 foi de US\$ 147,4 milhões, com exportações atingindo o recorde de US\$ 298,9 milhões. Minas Gerais foi o Estado que mais contribuiu para este resultado, exportando US\$ 141 milhões e um saldo de US\$ 132,7 milhões (CARVALHO; VIEIRA, 2008). Em 2008, no período de janeiro a maio, o valor em exportação ficou em US\$ 227,0 milhões, o que demonstra a franca expansão deste segmento agroindustrial (Figuras 1 e 2) (EMBRAPA/Gado de Leite, 2008; IEA, 2008).

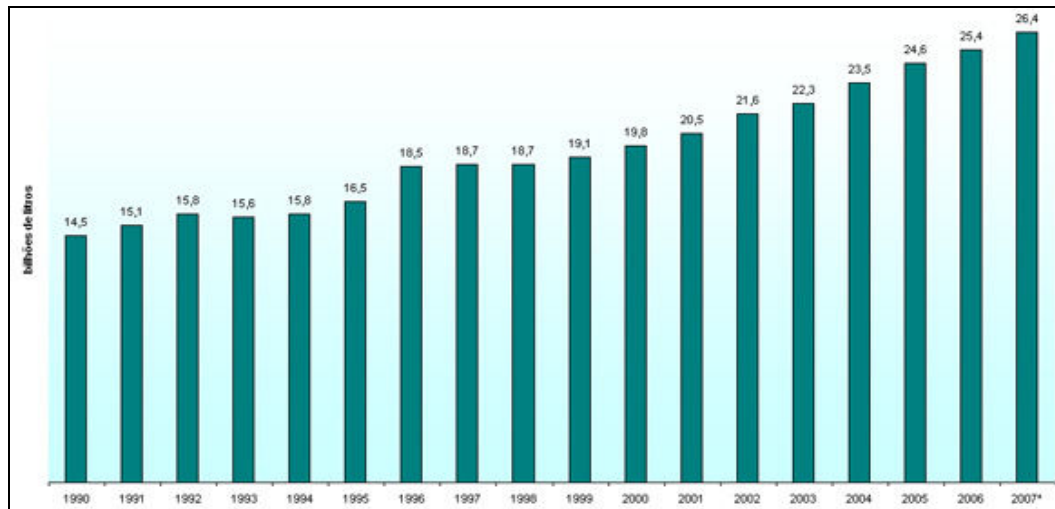


Figura 1 - Evolução da produção de leite no Brasil, 1991 – 2007 (Fonte: IBGE, 2008<sup>1</sup>).

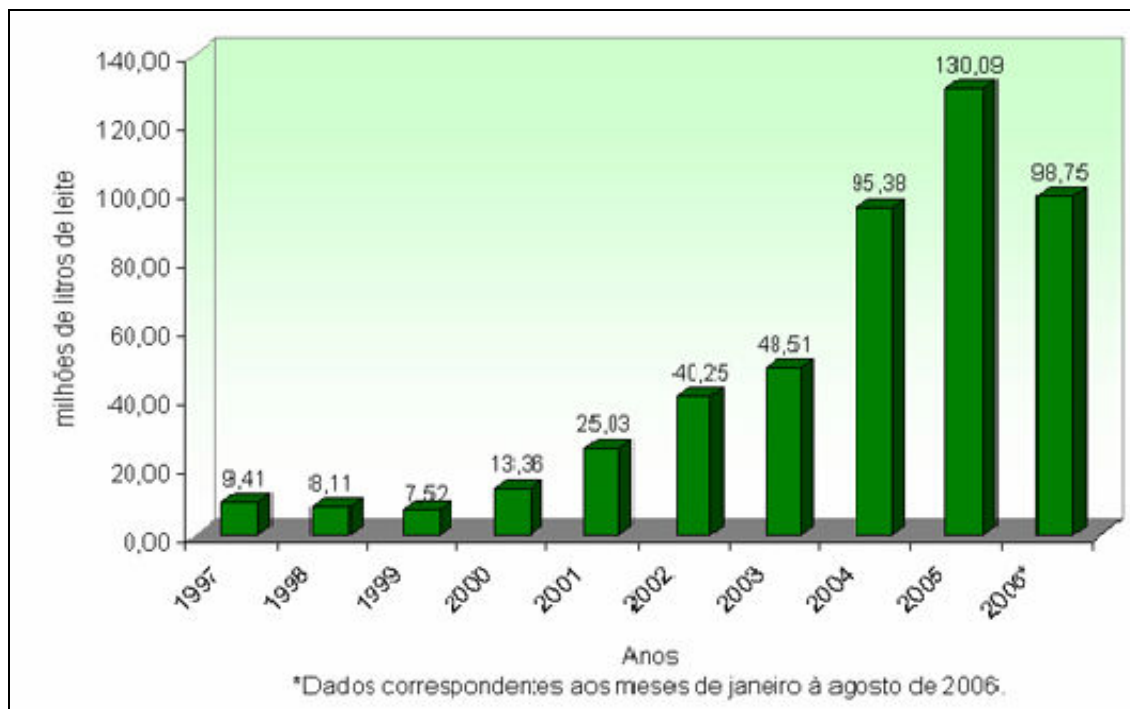


Figura 2 - Evolução das exportações brasileiras de produtos lácteos, 1997 – 2006 (Embrapa/Gado de Leite, 2008).

Neste cenário o Brasil ocupa o 6º lugar com produção superior aos 26,411 bilhões de litros de leite em 2007, onde 97,6 % foram para o abastecimento do mercado interno (EMBRAPA/Gado de Leite, 2008; IEA, 2008), sendo que 8,3 bilhões de litros foram destinados ao processamento nas maiores empresas de laticínios no Brasil (EMBRAPA/Gado de Leite, 2008). Conseqüentemente, a contribuição material em termos de poluição de águas receptoras é significativa, devido ao volume de resíduos líquidos gerados e pelo alto consumo

<sup>1</sup> IBGE - Pesquisa Pecuária Municipal, elaboração: R. ZOCCAL – Embrapa Gado de Leite, 2008. Disponível em: <http://www.cnpqgl.embrapa.br/nova/principal.php> Acesso em: 05 dez. 2008.

de volume de água (BRAILE; CAVALCANTE, 1993). Portanto, torna-se necessário e obrigatório o tratamento prévio de seus despejos líquidos antes do lançamento (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; FARIA et al 2004; VOURCH et al, 2008).

## 2.2 EFLUENTE LÁCTEO

O efluente dessas indústrias consiste, principalmente, de quantidades variáveis de leite diluído, materiais sólidos flutuantes (principalmente substâncias graxas) de uma variedade de fontes, detergentes, lubrificantes e esgotos domésticos (BRAILE; CAVALCANTE, 1993). A quantidade e a carga poluente das águas residuárias destas indústrias variam bastante, dependendo; 1) da água utilizada para o processamento e/ou beneficiamento adotados, bem como, 2) do controle exercido sobre as várias descargas de resíduos (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; FARIA et al 2004; ALTURKMANI, 2007).

No processo de beneficiamento do leite e seus derivados surgem resíduos do processo como:

- Soro: subproduto da fabricação de queijos e outros produtos de leite acidificado. A composição do soro varia de acordo com a qualidade do leite trabalhado, bem como, do tipo de queijo processado e as perdas ocorridas neste processo. O soro possui os mesmos componentes solúveis do leite, tais como: lactose, proteínas, sais minerais, dentre outros (GILLIES, 1974; FARIA et al, 2004; PANESAR et al, 2007);
- Leitelho: corresponde ao subproduto da fabricação de manteiga, com alto teor de fosfolipídios (FARIA et al, 2004);
- Leite ácido: oriundo da contaminação durante o manejo que altera a acidez do leite (FARIA et al, 2004).

Desses o mais importante é o soro devido ao 1) volume produzido; 2) à característica de ser matéria-prima de qualidade na produção de derivados lácteos e 3) ao seu alto poder poluente (FARIA et al, 2004; PANESAR et al, 2007). A disposição do soro é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria leiteira em muitas partes do mundo (TAWFIK et al, 2006; PANESAR et al, 2007; PATTNAK et al, 2008; VOURCH et al, 2008).

No Brasil a comercialização e reaproveitamento deste componente ainda são pequenos. No 1º semestre de 2006, dos 52786 toneladas de produtos lácteos exportados, somente 5149 toneladas corresponderam à comercialização do soro, representando menos de 10 % do total exportado e menos de 0,1 % do que é gerado e aproveitado para o abastecimento do mercado interno (EMBRAPA/Gado de Leite, 2008). Como o soro é muito pouco reaproveitado, uma parcela inexpressiva se torna complemento de ração animal e, a maior parte do resíduo gerado, torna-se um grande problema para os laticínios em termos de tratamento (MINAS AMBIENTE/CETEC, 1998<sup>2</sup> apud FARIA et al, 2004, p. 38). Janczukowicz et al (2008) avaliaram a eficiência da biodegradabilidade deste efluente obtido de diferentes seções da linha de processamento. Os resultados confirmaram que todos os efluentes advindos da linha de produção podem ser tratados juntos, num único sistema de degradação biológico, com exceção do soro. A complexa biodegradação deste pode causar muitas sobrecargas para qualquer sistema tecnológico de tratamento de resíduos líquidos e, deste modo, é necessário o monitoramento e tratamento com uma instalação a parte (JANCZUKOWICZ et al, 2008).

### 2.3 LEGISLAÇÃO E QUALIDADE DAS ÁGUAS

A ONU redigiu um documento em 22 de março de 1992 - intitulado "Declaração Universal dos Direitos da Água". O texto contempla sobre a importância da água em que é considerado um patrimônio do planeta. Sendo essencial para vida, deve ser manipulada com racionalidade, precaução e parcimônia. Conforme item 6 deste decreto, “a água não é uma doação gratuita da natureza; ela tem um valor econômico: precisa-se saber que ela é, algumas vezes, rara e dispendiosa e que pode muito bem escassear em qualquer região do mundo” (CETESB, 2008). O Brasil vem produzindo, desde o início do século passado, legislação e políticas que buscam paulatinamente consolidar uma forma de valorização de seus recursos hídricos. Neste contexto sócio-econômico foi publicado o Decreto 24.643 em 10 de Julho de 1934, que aprovou o Código de Águas Brasileiro.

Permanecendo fiel a seus princípios de valorização e valoração da água, encontra-se no Código de 34 os primeiros dispositivos legais que vem possibilitar que, na atualidade, o Brasil trabalhe com instrumentos de gestão que possibilitam a cobrança pelo uso da água, dos quais

---

<sup>2</sup> MINAS AMBIENTE/CETEC. Pesquisa tecnológica para controle ambiental em pequenos e médios laticínios de Minas Gerais: estado da arte. Belo Horizonte: Minas Ambiente/CETEC, 1998. v.2 – **Processo Industrial**

destacam-se: 1) do aproveitamento das águas; 2) da derivização das águas e 3) da fiscalização (CETESB, 2008).

Um dos principais pontos para o sucesso ecológico de uma nação fundamenta-se na elaboração e cumprimento das leis que regularizam o uso do meio. Para determinar qual será o nível de tratamento desejado para uma estação de tratamento de esgoto, deve-se obedecer à resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (2005), e decretos e normas de órgãos estaduais (CETESB, 2007) e municipais (Lorena, Lei N° 9695, 12 de fevereiro de 1998) de controle, no qual se situa o “empreendimento poluidor” (JUCHEN; 2001). Na figura 3 é apresentado um fluxograma das leis e órgãos gestores e fiscalizadores que regulam o uso dos recursos hídricos no Brasil.

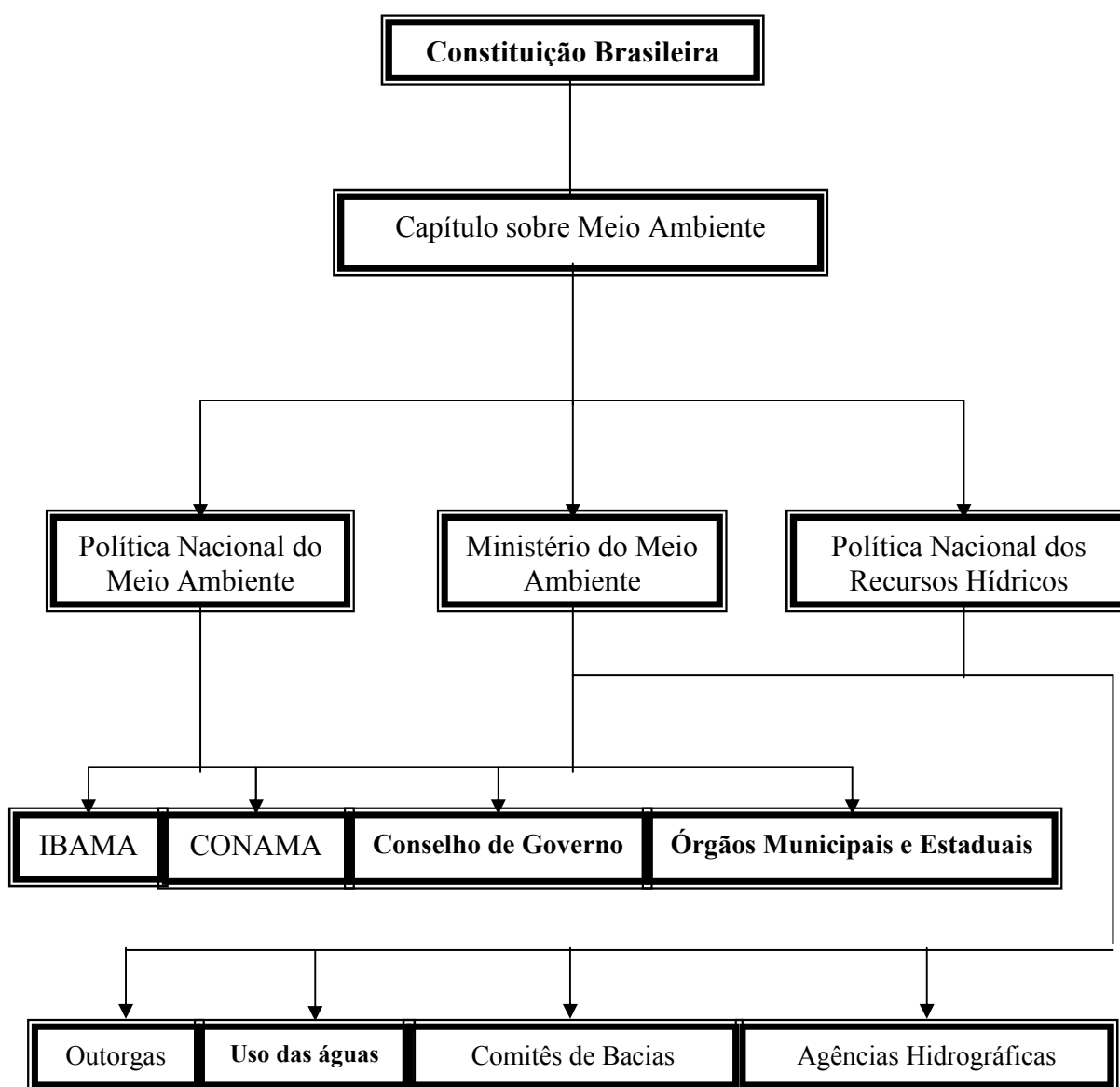


Figura 3 - Fluxograma das leis e órgãos gestores e fiscalizadores que regulam o uso dos recursos hídricos no Brasil. (Fonte: JUCHEN, 2001).

A Agência Nacional de Águas (ANA), criada em julho de 2000, tem como missão básica a implantação do sistema nacional de recursos hídricos, no sentido de fornecer subsídio técnico na implantação das políticas hídricas (ANA, 2004; CETESB; 2008).

### **2.3.1 Legislação estadual (CETESB)**

Em 30 de dezembro de 1991, o Estado de São Paulo instituiu a Política Estadual de Recursos Hídricos e o Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos por meio da Lei Estadual Nº. 7663. Inspirado no modelo francês, a legislação brasileira sobre recursos hídricos é um modelo ambicioso de gestão do uso dos rios e, de acordo com esta Lei, as decisões sobre os usos dos rios em todo o País serão tomadas pelos Comitês de Bacias Hidrográficas, que são constituídos por representantes da sociedade civil (1/3), do estado (1/3) e dos municípios (1/3) (CETESB, 2008).

O decreto estadual nº 8468, de 8 de setembro de 1976, aprovou o regulamento de lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre prevenção e o controle da poluição do meio, estabelecendo padrões de emissão para efluentes oriundos de atividades diversas (Anexo A)

### **2.3.2 Legislação municipal**

A Prefeitura Municipal de Guaratinguetá decretou e sancionou a Lei Nº 3933, de 18 de junho de 2007 sobre saneamento básico no município de Guaratinguetá e atribui à Agência Reguladora e Fiscalizadora dos Serviços de Água, Esgoto e Resíduos de Guaratinguetá (ARSAEG), o compromisso de fiscalizar e fazer cumprir as legislações específicas, estaduais e federais, para a tratabilidade e gerenciamento de resíduos no município do Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Guaratinguetá (SAAEG).

A Prefeitura Municipal de Lorena, através da Secretaria do Meio Ambiente, Agricultura e Desenvolvimento Rural dispõe sobre sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente através do decreto Lei Nº 9605, de 12 de fevereiro de

1998, e estabelece, através da resolução 357 do CONAMA, os padrões de emissão de efluentes em corpos d'água no município.

### 2.3.3 Parâmetros de controle para a qualidade da águas

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

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada juntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos (HU; GRASSO, 2005). Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que a que resulta mediante a ação de microrganismos, exceto, raríssimos casos, como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Desta forma, os resultados da DQO de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO, significa que mais facilmente biodegradável será o efluente (PIVELI; MORITA, 1996; HU; GRASSO, 2005; AQUINO et al, 2006).

Nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, as determinações das concentrações das diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral da distribuição das partículas, com relação ao tamanho (sólidos em suspensão e dissolvidos) e com relação à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos). No controle operacional de sistemas de tratamento de esgotos, algumas frações de sólidos assumem grande importância. Em processos biológicos aeróbios, como os sistemas de lodos ativados e de lagoas aeradas, bem como em processos anaeróbios, os sólidos em suspensão voláteis são utilizados para se estimar a concentração de microrganismos decompositores da matéria orgânica. Isto porque as células vivas são, em última análise, compostos orgânicos e estão presentes em grandes quantidades relativamente às células inativas nos tanques de aeração. (PIVELI; MORITA, 1998).

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

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica, incluindo-se os metais pesados, são previstos em lei; principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte, conforme o CONAMA 357 e pelo que prevê o artigo 18 da CETESB. Muitos estudos e metodologias foram desenvolvidos, padronizados e tomados como referência para a análise de águas residuárias e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 1998). Pequenas concentrações de contaminantes inorgânicos nas águas trazem efeitos adversos à saúde. Suas concentrações em águas potáveis são limitadas pela Portaria 36 do Ministério da Saúde. Devido aos prejuízos que podem causar aos ecossistemas aquáticos naturais ou de sistemas de tratamento biológicos de esgotos, são também padrões de classificação das águas naturais e de emissão de esgotos, tanto na legislação federal quanto na do Estado. Nas águas naturais os metais podem se apresentar na forma de íons solubilizados e de partículas inorgânicas formando precipitados. As águas que recebem efluentes contendo contaminantes inorgânicos apresentam concentrações elevadas destes no sedimento de fundo. Quando lamas insolúveis contendo metais são lançadas em grandes quantidades, estes podem sofrer transformações químicas, inclusive sob ações biológicas, sendo lançados lentamente na corrente líquida. (PIVELI; MORITA, 1996).

Em fábricas de produção de polpa celulósica e alimentos em conserva não são toleráveis quaisquer vestígios de ferro (BRAILE; CAVALCANTE, 1993). Conforme a Environmental Protection Agency (EPA), o teor de ferro em água potável padrão não deve ser superior a 0,3 mg L<sup>-1</sup>, enquanto a United Nation for Food and Agriculture Organization (FAO) recomenda teor de ferro em água de irrigação por volta de 5,0 mg L<sup>-1</sup>. No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece, através da resolução N° 357, que os níveis de ferro dissolvido não devam ser superiores a 0,3 mg L<sup>-1</sup> em águas doce, salina e salobra (todas



Classe 1), e para descarte de efluente não deve ultrapassar a concentração de  $15,0 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAMA, 2005).

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

Alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, apresentam fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais. Assim como o nitrogênio, o fósforo constitui-se em um dos principais nutrientes para os processos biológicos, ou seja, é um dos chamados macro-nutrientes, por ser exigido também em grandes quantidades pelas células. Nesta qualidade, torna-se parâmetro imprescindível em programas de caracterização de efluentes industriais que se pretende tratar por processo biológico. Em processos aeróbios, como informado anteriormente, exige-se uma relação  $\text{DBO}_5:\text{N}:\text{P}$  mínima de 100:5:1, enquanto que em processos anaeróbios tem-se exigido a relação  $\text{DQO}:\text{N}:\text{P}$  mínima de 350:7:1 (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; PIVELI; MORITA, 1996; ROUSSEAU et al, 2004).

Outras espécies de compostos tóxicos (orgânicos e inorgânicos) são previstos nas legislações que controlam e gerenciam os descartes dos efluentes em corpos d'água, mas não serão considerados neste trabalho.

## 2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES LÁCTEOS: MÉTODOS CONSAGRADOS E NOVAS TENDÊNCIAS

Os processos de degradação de matéria orgânica baseados em sistemas biológicos continuam sendo uma das opções mais promissoras para a redução da carga orgânica dos efluentes lácteos (ALTURKMANI, 2007). Entretanto fatores como: 1) restrita faixa de pH; 2) variações bruscas de carga orgânica e 3) características físico-químicas do efluente que podem levar ao entumescimento do lodo estão entre os principais fatores que podem levar à sobrecarga dos sistemas biológicos de tratamento (JANCZUKOWICZ et al, 2008). De qualquer modo, estes sistemas de tratamento têm grande potencial de serem combinados a outros processos de degradação (ALTURKMANI, 2007).

Neste sentido tem-se observado, nos últimos anos, um crescente volume de pesquisas que busquem viabilizar novos processos ou melhorar a eficiência de processos de tratamento dos resíduos líquidos provenientes da atividade do setor laticinista (HARRIS et al, 2007; PAN et al, 2006). Há estudos que buscam a implementação de projetos que visam o aproveitamento deste resíduo para a produção de bens com alto valor agregado (PANESAR et al, 2007; MARWAHA e SETHI, 2003), e aqueles que visam adequar e aperfeiçoar processos de tratamento do que deverá ser descartado (MORGAN; MARTIN, 2008; LANSING; MARTIN, 2006; DEMIREL et al, 2005; BAE et al, 2003). Em geral são feitos análises e estudos sobre as características do que é descartado como resíduo e, em alguns casos, a tecnologia de tratamento a ser aplicada depende das condições ambientais e geográficas, no qual esteja inserida determinada planta laticinista (PATTNAIK et al., 2007; RODGERS et al., 2008; VOURCH et al., 2008).

Os tratamentos de efluentes lácteos requerem cuidados técnicos e considerações científicas, bem como, empregar os serviços de um especialista qualificado neste ramo para se fazer o levantamento dos custos de instalação e operação (CLARK, 1962). As bases de um bom planejamento consistem em fazer um banco de dados sobre o volume produzido, carga orgânica e composição do rejeito, incluindo variações sazonais e de processo, bem como, definir as características que o efluente deva atender, tanto para descarte quanto para reúso (CLARK, 1962; VOURCH et al., 2008). Dentre as técnicas de tratamento de efluentes consagradas no setor laticinista, pode-se destacar àquelas baseadas em sistemas de tratamento biológicos (DEMIREL et al, 2005; LANSING; MARTIN, 2006; VYMAZAL, 2008) e daquelas baseadas em processos físicos de separação, desde gradeamento a membrana de osmose reversa (BALANNEC et al, 2002; AKOUM et al, 2004; VOURCH et al., 2008). Dentre as tecnologias classificadas como “emergentes” e promissoras para o tratamento de efluentes lácteos, observa-se àquelas baseadas em processos enzimáticos (MENDES, 2004; RIBEIRO et al, 2005; LEAL et al, 2006; MENDES et al, 2006) e procedimentos de

tratamento físico-químico classificado como processos oxidativos avançados (POAs) (ALMEIDA et al, 2004; PAN et al, 2006; VILLA et al, 2007; BANU et al, 2008).

#### 2.4.1 Sistemas de tratamentos biológicos

Nos processo aeróbios a estabilização dos despejos é realizada por microorganismos aeróbios e facultativos, enquanto que nos processos anaeróbios os microorganismos atuantes são facultativos e anaeróbios (MENDES, 2004). Os reatores aeróbios podem ser: lodos ativados, filtro biológico e lagoa de estabilização aeróbia (CLARK, 1962; MENDES, 2004). O sucesso da aplicação de cada um deles está relacionado com o conhecimento prévio sobre as características físico-químicas do efluente. Na tabela 1 são mostrados sistemas biológicos tradicionais, normalmente adotados com finalidade de estabilização da matéria a ser tratada.

Tabela 1 - Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.

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

Fonte: COOKSON JR. (1995)<sup>3</sup> (Apud Mendes, 2004a, p.6)

<sup>3</sup> COOKSON Jr, J. T. **Biodegradation Engineering – Design and Application**. USA: McGraw – Hill, 1995. 134p.

Conforme MENDES (2004a), “os processos anaeróbios são conduzidos, principalmente, por bactérias e *arqueas* (classe de bactérias que sobrevivem em condições ambientais extremas)”. A eficiência global de conversão da matéria orgânica em produtos estabilizados e/ou mineralizados depende da eficiência de cada reação, e o equilíbrio entre as espécies e entre os grupos de bactérias presentes no sistema anaeróbio (LEMA et al, 1991 Apud MENDES<sup>4</sup>, 2004a, p. 5). Contrário aos processos aeróbios, os processos anaeróbios não necessitam de equipamentos de aeração artificial e há geração de biogás (CH<sub>4</sub>), que pode ser aproveitado na indústria como fonte de energia.

Recentes trabalhos têm reportado o uso de sistemas híbridos para o tratamento de efluente lácteo, onde um dos módulos se baseia na biodegradação da matéria orgânica (LANSING; MARTIN, 2006; TAWFIK et al, 2006). Neste segmento, Tawfik et al (2006) propuseram um sistema híbrido de tratamento composto por um reator anaeróbico de fluxo ascendente (RAFA), com tempo de retenção de 24 h, seguido de um sistema de lodo ativado, para o tratamento de resíduos domésticos e lácteos simultaneamente. As cargas iniciais variaram 1,9 a 4,4 kg DQO / m<sup>3</sup>. Foi observado a redução da DQO<sub>total</sub> e DBO<sub>total</sub> de 69 % e 79 %, respectivamente. Bae et al (2003) propuseram um sistema híbrido composto por um reator batelada, baseado em sistema biológico acoplado com uma membrana de osmose reversa seqüencial, para a remoção de nutriente. Quando se adaptou o sistema de aeração foi possível manter as condições de operação em regime permanente por mais de 110 dias, operando-se com uma única membrana. A remoção da DBO foi de 97 a 99 % e, quando o sistema foi otimizado, obteve-se um fluxo de remoção da DQO e eficiência de processo próximos a 80 %.

#### 2.4.2 Sistemas de tratamento tipo terra úmida

Os sistemas de terras úmidas de leito horizontal, onde a alimentação é feita em camadas internas do solo, vem sendo usado por mais de 30 anos, sendo empregado, em muitos casos, para o tratamento de resíduos líquidos de alimentos processados (VYMAZAL, 2008). Pattnak et al (2008) empregaram o sistema de terras úmidas, baseado em dois tipos de solo (Leilehua e Perlite) para avaliar a eficiência de remoção de N<sub>inorgânico</sub> e fosfato de efluente lácteo. Os resultados revelaram que a remoção do N<sub>inorgânico</sub> foi similar para ambos os solos analisados,

---

<sup>4</sup> LEMA, J. M.; MÉNDEZ, R.; IZA, J. POLANCO, F. F. Chemical reactor engineering concepts in design and operation of treatment processes. *Water Science and Technology*, v. 24, n. 8, p. 79 – 86, 1991

oscilando em 22 a 93 % em solo Leilehua, e 21 a 96 % em solo Perlite. Entretanto, para a remoção de fosfato verificou maior eficiência de remoção no sistema de solo Leilehua (64 a 99 %), quando comparado ao sistema de solo Perlite (9 a 97 %). Em 2004, Rousseau et al avaliaram a eficiência de mais de 100 construções de terras úmidas, compostos de leito de junco e feno na região de Flanders (Bélgica), e constataram que o sistema que operava com maior eficiência era aquele que apresentava fluxo ascendente, com eficiência de remoção de 94 % de DQO, 98 % de sólidos suspensos, 52 % de nitrogênio total e 70 % de fósforo total. Apesar de significativas capacidades de remoção já alcançados, a concentração final de muitos sistemas permanece muito alta, oferecendo grandes riscos de eutrofização dos corpos de água receptores (ROUSSEAU et al, 2004).

### 2.4.3 Sistemas ecológicos de tratamento

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

Apesar dos STE apresentarem boa eficiência de remoção de nutrientes, ainda não é sabido qual a capacidade ideal para o tratamento de efluente lácteo. Morgan e Martin (2008) investigaram o efeito de diluição e o impacto da carga orgânica para o tratamento de efluente lácteo. Empregou-se 3 razões de diluição (efluente lácteo/efluente doméstico): 1:3, 1:1 e 2:1 v/v. Verificou-se que quanto maior a carga orgânica, maior o tempo de retenção hidráulica no módulo aeróbico para que se fosse observado redução do  $N_{\text{inorgânico}}$  e DBO. Lansing e Martin (2006) obtiveram um sistema de tratamento contínuo com capacidade de tratar 1310 L/dia de efluente lácteo, porém com o tempo de retenção hidráulica superior a 20 dias e os efeitos da sazonalidade sobre o sistema ecológico de tratamento ainda não foram bem investigados.

#### 2.4.4 Sistemas físicos de tratamento

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

Akoum et al (2004) desenvolveram um sistema em escala de bancada, constituído de membranas de nanofiltração e osmose reversa de eixo rotativo. Neste experimento foi estudada a influência da temperatura, do tipo de membrana empregado e da pressão de bombeamento de uma amostra de efluente lácteo de uma indústria de beneficiamento de leite UHT, com DQO inicial de  $36000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . Conseqüentemente, pode-se desenvolver um processo capaz de determinar as melhores condições de trabalho de cada uma das membranas estudadas e otimizar o processo, reduzindo a carga orgânica do meio e o valor de DQO. Balannec et al (2002) verificaram o desempenho de membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa para o tratamento da água de reúso, com o objetivo de aumentar o grau de pureza desta água, bem como, recuperar e aproveitar os constituintes sólidos que se perde na “água de lavagem”. Os resultados demonstraram a eficiência de um sistema que contivesse uma membrana de ultrafiltração para a retenção de sólidos advindos do leite, não sendo, porém, eficiente para garantir um padrão aceitável para o reúso desta água de lavagem. Entretanto, Vourch et al (2008) ao tratar as águas de lavagens de indústrias laticinistas na França, com membranas de osmose reversa, obtiveram uma recuperação de 95 % da água de reúso, quando se trabalhou com uma vazão de tratamento de  $100 \text{ m}^3/\text{dia}$ . Os sistemas de tratamento por membranas apresentaram bons resultados para a redução da carga orgânica de efluente lácteo, entretanto, os volumes de torta gerada por dia de produção conduzem a problemas ambientais, devido ao gerenciamento e possível utilização da torta gerada.

#### 2.4.5 Tecnologias emergentes

Dentre as novas propostas de processos e tecnologias para o tratamento integral ou parcial de efluentes de origem lácteo, podem-se destacar as linhas de pesquisa baseadas no emprego de enzimas (RIBEIRO et al., 2007; MENDES, 2004; MENDES et al., 2006).

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

Outro segmento que faz investigações com efluente lácteo busca possíveis utilizações de parte ou de todos os constituintes que compõem este resíduo. Pan et al (2006) verificaram a eficiência de um pré-tratamento em efluente da indústria laticinista, assistido em tratamento por microondas associado a um POA ( $H_2O_2$ /microondas), obtendo-se uma recuperação de 80 % do fósforo contido em uma solução láctea, que foi tratada por 5 min a 170 °C. Assim como Pan et al (2006), Harris et al (2007) buscaram estudar e viabilizar um processo de recuperação de fósforo contido no efluente da indústria laticinista, através da adição de sais de  $MgSO_4$  e  $CaCO_3$  em meio básico. O processo foi conduzido em reator tipo batelada em escala de bancada, e deste estudo pode-se verificar maior eficiência na recuperação de sais de fósforo em pH alcalino. Dentre os trabalhos e projetos de pesquisas com o objetivo de solucionar as questões pertinentes ao descarte e aproveitamento dos resíduos advindos da produção deste setor, muitos poucos trabalhos são conduzidos empregando-se POAs (ALMEIDA et al, 2004; PAN et al, 2006; GUERRA FILHO; 2007; VILLA et al, 2007; BANU et al, 2008).

Conforme Carp et al (2004), o uso de radiação solar como suprimento de energia para iniciar reações químicas é, hoje em dia, uma idéia bem estabelecida. Recentemente Villa et al (2007) avaliaram a eficiência do processo foto-Fenton/solar na redução da carga orgânica do efluente lácteo oriundos de um laticínio em São Carlos, visando sua aplicação como etapa de pré-tratamento ou de tratamento emergencial. Ao analisar a eficiência do processo para diferentes cargas orgânicas (COT de 350, 2500 e 5000 mg  $L^{-1}$ ) observou a redução do COT

em 90, 86 e 50 %, respectivamente, para um tempo de radiação de 3,5 horas. Em outro estudo, Banu et al (2008) avaliaram a eficiência de um sistema híbrido, constituído por um tratamento primário anaeróbio (RAFA) e um pós-tratamento por POA fotocatalisado por  $\text{TiO}_2$ /solar. Banu et al (2008) otimizaram um sistema de tratamento capaz de tratar  $19,2 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}$  de uma planta laticinista com 95 % de remoção da DQO. Estes trabalhos são um dos pioneiros na aplicação de POA para o tratamento de efluente lácteo e estimulam os novos estudos que possam aumentar ainda mais sua eficiência em diferentes cargas orgânicas e incentivar suas aplicações.

## 2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Segundo Domènech et al (2001), os processos oxidativos avançados podem ser divididos em fotoquímicos e não fotoquímicos, conforme descritos a seguir:

- **Processos não fotoquímicos:** como, por exemplo, a ozonização em meio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ ), a ozonização com peróxido de hidrogênio ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ), o processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e similares, a oxidação eletroquímica, a radiólise, o plasma não térmico, entre outros;
- **Processos fotoquímicos:** a fotólise da água em ultravioleta vácuo (UV-Vácuo), o ultravioleta com peróxido de hidrogênio (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ), o ultravioleta com Ozônio (UV/ $\text{O}_3$ ), o foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) e relacionados, a fotocatalise heterogênea, e outros.

De uma maneira bastante geral, a faixa do espectro de radiação utilizado em fotoquímica varia de 170 até 600 nm, onde os fótons com comprimento de onda muito alto possuem baixa energia e os fótons com baixos comprimentos de onda possuem energia maior. A radiação ultravioleta é a radiação eletromagnética compreendida entre os comprimentos de onda de 40 a 400 nm. O espectro eletromagnético da região Violeta – UV no vácuo (Tabela 2) são apresentados a seguir (KAMOGAWA, 2008).



Tabela 2 - Espectro eletromagnético da região Violeta – UV-Vácuo (KAMOGAWA, 2008).

<b>Comprimento de onda <math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Regiões do Espectro</b>	<b>Frequência (<math>10^{14}</math> Hz)</b>	<b>Energia por fóton (eV)</b>	<b>Energia correspondente (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>
400	Violeta	7,49	3,10	299
320	UV-A	9,37	3,88	374
290	UV-B	10,34	4,28	413
220	UV-C	13,63	5,64	544
190	UV distante	15,78	6,53	630
40	UV no vácuo	74,95	31,00	2991

### 2.5.1 Vantagens dos POAs

Gabardo Filho (2005) e Domènech et al (2001) relacionam algumas das principais vantagens dos Processos Oxidativos Avançados, conforme descritos a seguir:

- Não proporcionam somente a troca de fase do contaminante, como ocorre em processos de absorção ou no tratamento com carvão ativo (ou outro meio absorvente ou adsorvente), e sim promovem sua transformação química;
- São capazes de promover a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos;
- Geralmente se consegue a mineralização completa dos contaminantes, em comparação com as tecnologias convencionais, que utilizam espécies fortemente oxidantes e não alcançam a total oxidação;
- São muito úteis para destruição de contaminantes refratários, que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico, entrando e saindo do sistema sem sofrer qualquer transformação;
- Aplicáveis a efluente com alto grau de toxicidade que podem causar indesejáveis dificuldades na operação de sistemas biológicos, levando a operação com altos tempos de residência ou podendo ocasionar até a morte dos microorganismos;

- Servem para tratar contaminantes em ampla faixa de concentração. Verificou-se a eficácia de alguns sistemas para a remoção de contaminantes que estivessem presentes em nível traço ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) a faixas de maior amplitude ( $\text{g L}^{-1}$ );
- Nem sempre se forma subprodutos de reação. Em casos estudados que se observou a formação de algum subproduto foi verificado que estes permanecem em baixa concentração;
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamento alternativo, como a desinfecção;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Os processos de destruição térmica (incineração) de compostos específicos a altas temperaturas têm sido aplicados com sucesso no tratamento de resíduos sólidos. No entanto, para líquidos eles apresentam muitas limitações, tanto de custo quanto de quantidade. Assim, em muitos casos, os POA consomem menos energia que esses sistemas;
- Em alguns casos permite a conversão de compostos recalcitrantes e contaminantes refratários em produtos degradáveis e biodegradáveis;
- Elimina efeitos de desinfetantes e oxidantes residuais sobre a saúde, como o cloro;

### 2.5.2 Desvantagens dos processos oxidativos avançados

Como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente no tratamento de qualquer tipo de resíduo (FUJISHIMA; XINTONG, 2009). Existem condições que limitam a sua aplicabilidade, dentre as quais é possível destacar (DOMÉNECH et al, 2001; MORAIS, 2005):

- (1) Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- (2) Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- (3) Em raros casos (CARP et al, 2004), quando há formação de subprodutos de reação, estes podem ser tóxicos;
- (4) Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes.

Embora nem todos os POAs estejam disponíveis em escalas apropriadas, grandes avanços tecnológicos nos últimos anos têm permitido o desenvolvimento de vários sistemas comerciais de tratamento. Dentro deste contexto, destacam os sistemas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, foto-Fenton e UV/TiO<sub>2</sub> (DOMÉNECH et al., 2001; ALMEIDA et al, 2004; CARP et al, 2004; MORAIS, 2005; PAN et al, 2006; VILLA et al, 2007).

### 2.5.3 Aplicações das tecnologias oxidativas avançadas (TOAs)

As aplicações de TOA (ou POA) são as mais diversas, e já foram estudadas por vários pesquisadores na degradação de diferentes tipos de compostos, bem como, na otimização de processos (“*scale-up*”) e associação a outras técnicas de tratamentos já consolidadas, para sua aplicação em escala piloto e industrial (GABARDO FILHO, 2005; CARP et al, 2004; HÖRSCH et al, 2003; SEISS et al, 2000).

Conseqüentemente, o volume de informação e pesquisas relacionadas ao conhecimento de base e aplicadas tem se difundido de forma não homogênea para todas as tecnologias oxidativas avançadas, onde os principais avanços tecnológicos obtidos foram para os sistemas fotocatalíticos heterogêneos utilizando TiO<sub>2</sub> como catalisador (CARP et al, 2004; NORMAN et al, 2008; FUJISHIMA; XINTONG, 2009). De qualquer forma, MORAIS (2005) classificou os POAs mais investigados atualmente, conforme descritos na tabela 3.

Tabela 3 - Sistemas mais explorados para a produção de hidroxila (MORAIS, 2005).

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-1</sup>	Sc/O <sub>3</sub> /UV	Eletro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sc/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>		

Sc: semicondutor (ZnO, TiO<sub>2</sub>, por exemplo)

#### 2.5.4 Processos oxidativos avançados não fotoquímicos

Estes POAs originam espécies reativas potentes, principalmente radical hidroxila, através da transformação de espécies químicas ou mediante a utilização de energia das mais variadas fontes, com exceção da irradiação luminosa. Dentre estes processos podem ser destacados: a) ozonização em meio alcalino; b) ozônio/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; c) reação de Fenton; d) ultrassom com descarga elétrica (DOMÈNECH et al, 2001; NAFFRECHOUX et al, 2000; MURUGANANDHAM ; SWAMINATHAN, 2005). A tabela 4 apresenta potenciais de oxidação de algumas espécies. Observa-se que, depois do flúor, o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) é o oxidante mais energético (SAUER, 2002). Na tabela 5 pode-se observar a grande diferença nas constantes de velocidade de reação de compostos distintos, como o radical hidroxila e o ozônio. De toda maneira, deve-se destacar que, para serem eficientes, os POA's devem gerar altas concentrações de radicais hidroxila em estado estacionário (DOMÈNECH et al, 2001).

Tabela 4 - Potencial redox de algumas espécies oxidantes (SAUER, 2002).

Espécie	E <sup>0</sup> (V, 25 °C) <sup>1</sup>
Flúor (F <sub>2</sub> )	3,03
Radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ )	2,80
Oxigênio atômico (O <sub>2</sub> )	2,42
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,78
Radical perhidroxila (HO <sub>2</sub> $\cdot$ )	1,70
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Bromo (Br <sub>2</sub> )	1,09
Iodo (I <sub>2</sub> )	0,54

<sup>1</sup> Os potenciais referem-se ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Tabela 5 - Constantes de velocidade ( $k$  em  $L mol^{-1} s^{-1}$ ) do radical hidroxila em comparação com o ozônio para alguns compostos orgânicos (DOMÈNECH et al, 2001).

Compostos	$\bullet OH$	$O_3$
Alquenos clorados	$10^9 - 10^{11}$	$10^{-1} - 10^3$
Fenóis	$10^9 - 10^{10}$	$10^3$
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$	1
Álcoois	$10^8 - 10^9$	$10^{-2} - 1$
Alcanos	$10^6 - 10^9$	$10^{-2}$

### 2.5.5 Processos oxidativos avançados fotoquímicos

A excelente capacidade dos radicais hidroxilas de oxidar compostos orgânicos sugere também explorar sua geração a partir de uma rota fotoquímica. O uso de uma fonte luminosa proporciona certas vantagens no tratamento de águas e efluentes no que diz respeito ao aproveitamento do  $HO^\bullet$  como oxidante. A seguir são descritas algumas vantagens dos processos fotoquímicos (DOMÈNECH et al, 2001).

- Em alguns casos é possível utilizar os processos fotolíticos diretamente, sem a adição de um reagente químico algum. Este processo é importante para compostos que reagem lentamente com  $HO^\bullet$ . A destruição de compostos orgânicos clorados, tais como, os trihalometanos (THM), os clorometanos e os cloroetanos, e também alguns aromáticos e fenóis, mediante o uso de irradiação a 254 nm, se dão com eficiência (TIBURTIUS et al, 2005; NAFFRECHOUX et al, 2000);
- Evita o uso de  $O_3$  ou reduz sua proporção, conseqüentemente, há a redução de custos operacionais, riscos à saúde e preocupações ambientais;
- Aumenta a velocidade de reação em comparação com a mesma técnica em ausência de radiação (TIBURTIUS et al, 2005). Isto evita o uso de tanques grandes, compactando os sistemas de tratamento;
- Aumenta a autonomia do sistema, uma vez que permite o uso de uma variedade de oxidantes e condições de operação.

A eficiência da destruição fotoquímica de um determinado composto pode mudar drasticamente em função do projeto do reator (tipo de lâmpada, geometria, hidrodinâmica

etc.), o que incide diretamente quanto ao consumo de energia elétrica e outros custos. Dentre os POAs fotoquímicos existentes, os mais investigados são os processos: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foto-Fenton e, principalmente, o fotocatalítico heterogêneo (MARTÍN et al, 1993; DOMÈNECH et al, 2001; CARP et al, 2004; FUJISHIMA; XINTONG, 2009). Carp et al (2004) listou as principais aplicações dos POAs fotocatalisados por TiO<sub>2</sub> (Tabela 6).

Tabela 6 - Principais aplicações do POA fotocatalisado com TiO<sub>2</sub> (CARP et al, 2004).

<b>Aplicações</b>	<b>Especificações</b>
Síntese seletiva de compostos orgânicos	Formação de alcanos, alcenos, álcoois, compostos aromáticos e nitrosos e aminas.
Purificação de água	Aplicado para a redução de íons metálicos e degradação de compostos organoclorados e derivados de fenóis e ácidos benzóicos
Limpeza de ar	A aplicação de TiO <sub>2</sub> irradiado artificialmente em sistemas de purificação de ar tem promovido a degradação de compostos orgânicos voláteis, óxidos nitrosos e sulfurosos.
Desinfecção e atividade antitumoral	Aplicado em algumas plantas de tratamento europeu de água para a degradação bacteriana no lugar de cloro e, em poucos casos, para a apoptose induzida de células tumorais e vírus pelo contato com TiO <sub>2</sub> nanoparticulado
Materiais fotoativos	Desenvolvimento de cerâmicas e novos materiais capazes de formar superfícies autolimpante e desinfectantes para aplicação indoor e outdoor.

Em função da proposta deste trabalho, o POA fotocatalítico heterogêneo será melhor fundamentado dentre os POAs apresentados.

## 2.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O processo heterogêneo  $O_2/UV/cat$  utiliza um sólido semicondutor como catalisador, tal como, ZnO,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ , ZnS ou  $SrTiO_3$ . A vantagem deste processo está relacionada com o baixo custo dos insumos (SAUER, 2002). A fotocatalise heterogênea é um processo baseado na absorção de radiação (UV-visível) por um condutor semi-sólido. Na zona de interface entre a solução e o sólido eletricamente excitados, ocorrem as reações de degradação ou transformação dos agentes poluidores, sem que ocorra a mudança na estrutura química do semicondutor (CUSTO *et al*, 2006). Um semicondutor é eletronicamente caracterizado por bandas de valência (onde vacâncias são geradas), por bandas de condução (geradora de elétrons) e uma região entre elas chamada de *band gap*, banda proibida ou largura de banda ótica (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; RODRÍGUEZ *et al*, [2006]). Ao ser irradiado, as partículas do semicondutor absorvem fótons que podem excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando assim, elétrons de vacância. Uma vez formado o par de elétrons/vacância, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores (MARTÍN *et al*, 1993; FUJISHIMA *et al*, 2000; SAUER, 2002; CARP *et al*, 2004). O mecanismo de excitação do semicondutor pode ser observado na figura 4.

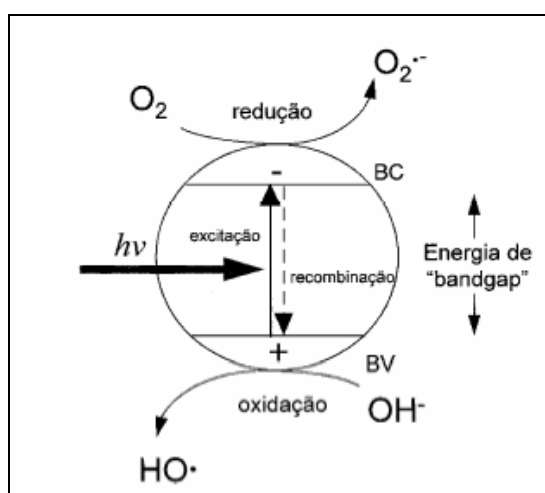


Figura 4 - Esquema eletrônico do processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea, sobre a nuvem eletrônica do  $TiO_2$  (NOGUEIRA ; JARDIM, 1998).

### 2.6.1 Semicondutores

Semicondutores são sólidos que possuem condutividade elétrica compreendida entre os sólidos condutores e aqueles que são isolantes. Os semicondutores são por duas bandas de valência separadas: uma banda de valência de baixa energia e uma banda de condução de alta energia. Cada banda consiste de um nível de energia do espectro no qual o elétron pode residir. A separação entre os níveis energéticos entre cada banda é pequena (OPPELT, 1998). O valor desta largura de banda óptica depende das características eletrônicas do material: se for maior que 4 eV é denominado dielétrico, e se é próximo ou igual a zero se denomina metal; em qualquer outra circunstância se denomina semicondutor (RODRÍGUEZ et al, [2006]; RANADE et al, 2002; NAVROTSKY, 2004). A separação entre as bandas é chamada de *band gap* no qual o elétron não pode residir (OPPELT, 1998).

Existem diversos materiais com propriedades de semicondutor que podem atuar como catalisadores e iniciar reações fotoquímica, como, por exemplo, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, óxidos de ferro, WO<sub>3</sub>, ZnS, etc. Estes materiais citados são economicamente viáveis e muitos deles participam de processos químicos na natureza, como foi demonstrado nos estudos de Senayake e Idriss (2006), que verificaram a importância e participação de semicondutores, principalmente TiO<sub>2</sub>, na formação precursores de bases nitrogenadas, nucleotídeos e alguns compostos orgânicos simples (ácido fórmico), em condições ambientais consideradas extremas (ambiente com baixa umidade e próximo ao vácuo) (SENANAYAKE; IDRIS, 2006; DOMÈNECH et al, 2001). A maioria destes materiais pode excitar-se com a luz em uma determinada faixa do espectro eletromagnético, absorvendo parte da radiação do espectro solar que incide sobre a superfície terrestre ( $\lambda > 310$  nm), o que desperta o interesse para possível aproveitamento da luz solar. Na figura 5 são apresentados esquematicamente o potencial redox correspondente à banda de valência e a banda de condução para os principais semicondutores, que pode ser expressa em eV (escala esquerda) ou em volts em relação ao potencial padrão do eletrodo de hidrogênio.



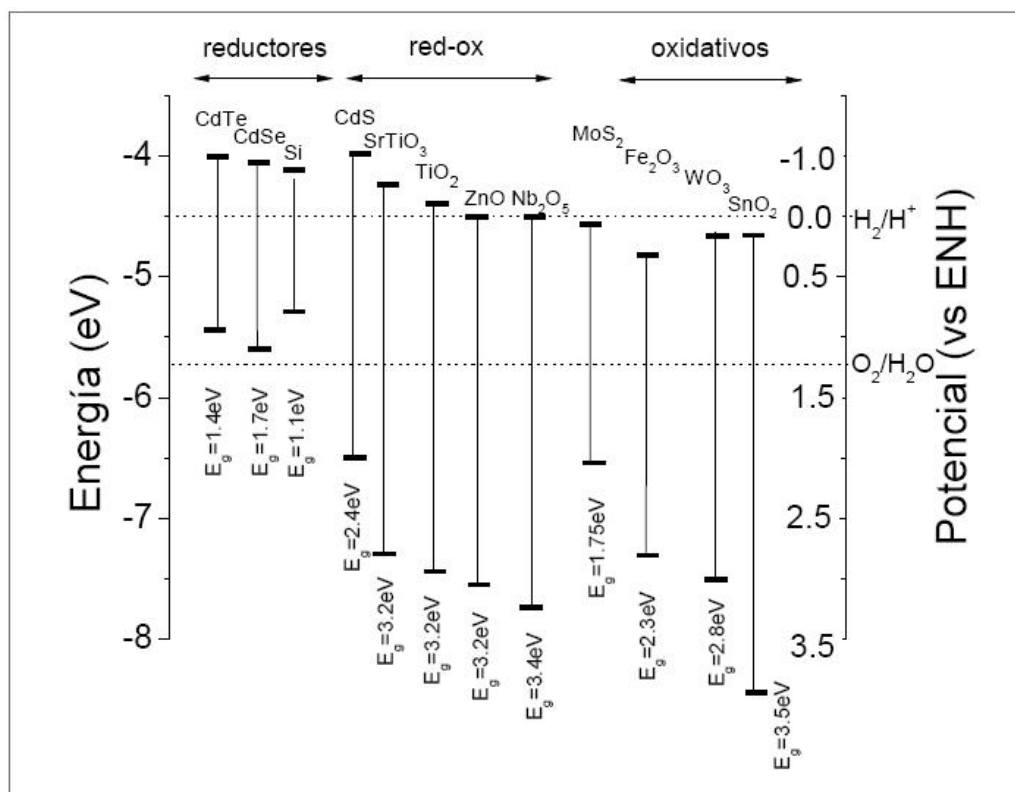


Figura 5 - Posição relativa das bandas de condução e de valência de alguns semicondutores (RODRÍGUEZ et al, [2006]).

De acordo com o potencial destes semicondutores, para a oxidação ou a redução da água, pode-se dividi-los em três grupos (RODRÍGUEZ et al, [2006]):

- Redutores: pode promover a redução da água e gerar H<sub>2</sub>, sem, contudo que haja a mudança de seu potencial de oxidação, pois estes são fracos para oxidá-la. Neste grupo tem-se, por exemplo, CdTe, CdSe e Si.
- Redox: neste caso, existe a possibilidade de oxidar ou reduzir a água, como exemplos têm-se o CdS, SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Oxidativos: podem produzir a oxidação da água e gerar O<sub>2</sub>, uma vez que a banda de valência está localizada a um potencial energético suficientemente negativo. Sem a mudança do potencial de redução da banda de condução não há como ocorrer a redução da água. Como exemplos desse grupo tem-se o MoS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub>.

Logo a separação elétron-lacuna, a transferência interfacial de cargas pela lacuna e, conseqüentemente, a oxidação de um composto pode ocorrer por 3 vias distintas: 1) transferência direta de elétrons (redução) à substância adsorvida sobre o fotocatalisador; 2) através de espécies intermediárias fortemente oxidantes, como o •OH ou superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), formados respectivamente por oxidação da água ou redução do oxigênio adsorvido sobre o

catalisador; e 3) ambos os caminhos de forma simultânea (DOMÈNECH et al, 2001; RODRÍGUEZ et al, [2006]).

Algumas estratégias são utilizadas a fim de melhorar a eficiência destes processos. Entre elas podem ser citadas (DOMÈNECH et al, 2001):

- Modificação do semicondutor: utilizado para aperfeiçoar a resposta à radiação na eficiência da separação elétron-lacuna, minimizando sua recombinação.
- Sistema de semicondutores acoplados: a fotoirradiação de um semicondutor produz uma resposta em cadeia e na interface entre eles, aumentando a eficiência de separação das cargas fotogeradas e a resposta a irradiações menos energéticas.
- Fotocatalisadores suportados com aplicação de potenciais elétricos: este método separa as reações anódicas e catódicas, reduzindo drasticamente a recombinação elétron-lacuna.

Os critérios para selecionar um bom fotocatalisador são: um adequado potencial redox da banda de valência, de modo que seja suficientemente positivo para promover facilmente a mineralização da matéria orgânica; sua foto ativação deve situar-se dentro, ou nas proximidades, do intervalo de radiação UV-Visível; deve apresentar resistência à fotocorrosão, baixa toxicidade e elevada área específica (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; DOMÈNECH et al, 2001; RODRÍGUEZ et al, [2006]). Dos fotocatalisadores mais utilizados até o momento, destacam-se os óxidos metálicos semicondutores de larga banda e, particularmente, o  $\text{TiO}_2$ , o qual apresenta uma elevada estabilidade química, na qual se torna apto para trabalhar em uma larga faixa de pH, ao mesmo tempo em que é capaz de produzir transições eletrônicas por absorção de radiação ultravioleta próximo (UV-A) (ZIOLLI; JARDIM, 1997; NOGUEIRA; JARDIM, 1997; DOMÈNECH et al, 2001). O  $\text{ZnO}$  é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH. O  $\text{WO}_3$ , apesar de ser adequado para iluminação solar, é geralmente menos ativo fotocataliticamente que o  $\text{TiO}_2$ . Outros catalisadores como,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e óxido de ferro têm sido testados (SAUER, 2002; RODRÍGUEZ et al, [2006]), porém o  $\text{TiO}_2$  tem se mostrado cada vez mais atrativo (CARP, 2004; FUJISHIMA et al, 2000; MARTÍN et al, 1993).

Entretanto, a aplicação do  $\text{TiO}_2$  em escala industrial tem encontrado diferentes limitações, entre as quais se podem destacar: 1) possui limitada absorção espectral de menos de 5 %. Isto se deve à sua grande banda ótica que somente absorve a longitudes de onda menores a 400 nm. Entretanto, muitos estudos têm sido feitos para vencer esta limitação

(CARP et al, 2004; RODRÍGUEZ et al, [2006]). 2) O uso de nanopartículas, buscando o incremento da área superficial do semicondutor, também promove a mudança de sua distribuição eletrônica, que limita a faixa de comprimentos de onda capazes de excitar o semicondutor e aumentar as velocidades de recombinação dos portadores (RANADE et al, 2002; CARP et al, 2004; RODRÍGUEZ et al, [2006]). 3) A variação da área superficial em função do pH: quando as partículas de  $\text{TiO}_2$  estão dispersas em meio líquido que contenha eletrólito, alguns íons são adsorvidos preferencialmente em sua superfície. Quando a concentração do eletrólito aumenta, a força iônica aumenta, portanto a altura da barreira potencial diminui. Deste modo, podem-se formar flocos de  $\text{TiO}_2$ . Se a concentração vai aumentando, a barreira potencial desaparece e o sistema coagula imediatamente (CARP et al, 2004; RODRÍGUEZ et al, [2006]).

Uma das vantagens da fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2$  como semicondutor está relacionada com sua foto ativação, que é situado dentro do intervalo de luz UV-Visível. Além disso, apresenta resistência à fotocorrosão, baixa toxicidade e elevada área específica (NOGUEIRA ; JARDIM, 1998; DOMÈNECH et al, 2001; RODRÍGUEZ et al, [2006]). Outro aspecto a ser suscitado deve-se ao fato do semicondutor de  $\text{TiO}_2$  ser aquele que apresenta maior maturidade tecnológica (DOMÈNECH et al, 2001), verificado pelos recentes avanços tecnológicos alcançados, onde se observa as altas taxas de degradação obtidas por pesquisadores na destruição de vários tipos de compostos, como chorume, surfactantes, corantes, remoção de prata em águas residuais de processos fotográficos, entre outros (ZIOILLI ; JARDIM, 1998).

### 2.6.2 Dióxido de Titânio - $\text{TiO}_2$

Titânio é o quarto elemento metálico mais abundante (excedido somente pelo alumínio, ferro e magnésio) e o nono mais abundante de todos os elementos, constituindo 0,63 % da crosta terrestre (SEILER et al, 1988; CARP et al, 2004). O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) pertence à família dos óxidos de metais de transição. No começo do século 20, a produção industrial começou a utilizar o  $\text{TiO}_2$ , no lugar de óxido de chumbo, como pigmento branco até os dias de hoje, sendo praticamente o único pigmento branco utilizado na fabricação de tintas. Até o momento, a produção anual supera os 4 milhões de toneladas (CARP et al, 2004; FERNANDES, 2005). A potencialidade de aplicação do  $\text{TiO}_2$  é cada vez mais explorada

devida as suas características intrínsecas: estabilidade química, não toxicidade, baixo custo, entre outras propriedades, que lhe conferem uma série de vantagens frente a outros semicondutores (SAUER, 2002).

O dióxido de titânio é um semicondutor com band gap de 3,2 eV de energia, possui propriedades associadas para absorver luz UV abaixo de 387 nm e permite um potencial de movimentos eletrônicos para a superfície das moléculas (SAUER, 2002). O dióxido de titânio tem uma energia moderada da “band gap” entre a banda de condução e a banda de valência, o que possibilita a fotoativação dos elétrons. Desta forma, o semicondutor é capaz de promover reações dos tipos fotocatalítica, fotoindução e fotovoltaicas (FUJISHIMA et al, 2000; CARP et al, 2004; RODRÍGUEZ et al, [2006]), como pode ser observado no fluxograma da figura 6.

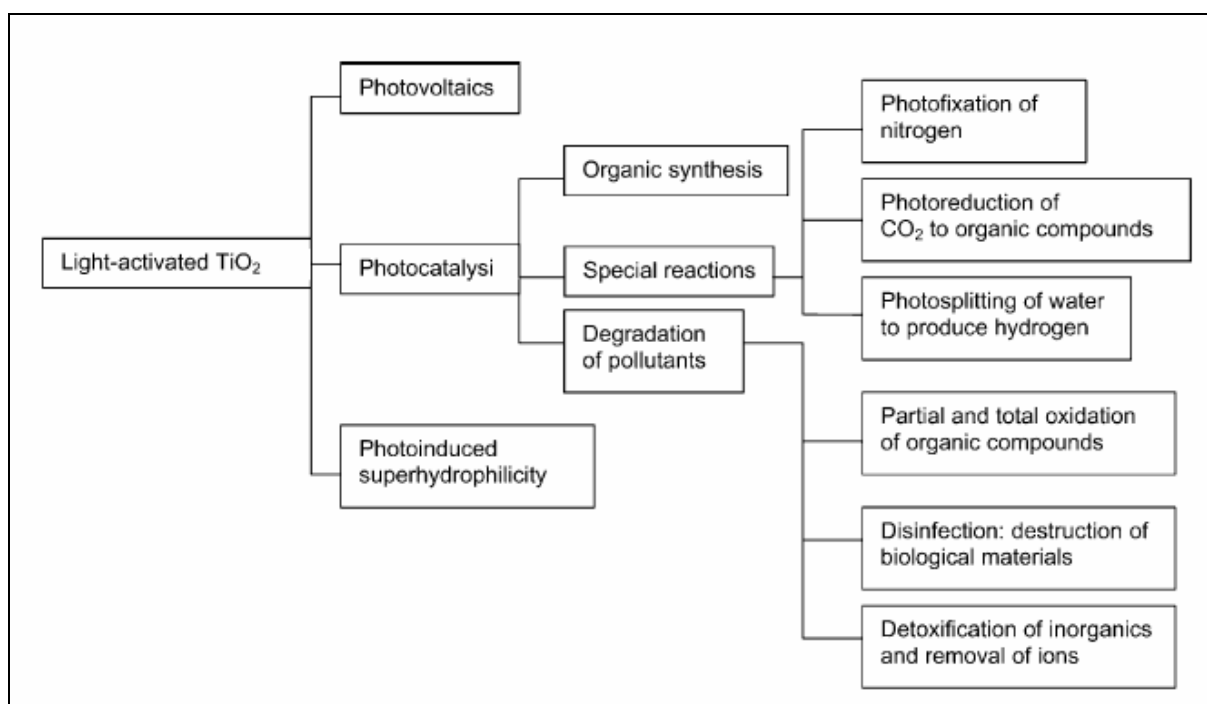


Figura 6 – Processos fotoinduzidos por TiO<sub>2</sub> (Fonte: CARP et al, 2004<sup>5</sup>).

O TiO<sub>2</sub> é um sólido, cujo ponto de fusão é 1800 °C. Além das quatro formas cristalinas de TiO<sub>2</sub> encontrados na natureza [anatase (tetragonal), brookita (ortorrômbico), rutilo (tetragonal) e TiO<sub>2</sub> (B) (monoclínico)], duas formas adicionais têm sido sintetizados, sob alta pressão, a partir da estrutura rutilo, dando origem ao TiO<sub>2</sub> (II), que possui estrutura similar ao do PbO<sub>2</sub> e o TiO<sub>2</sub> (H), que tem estrutura holandita (CARP et al, 2004). As estruturas do rutilo, anatase e brookita podem ser discutidos em termos de octaedros (TiO<sub>2</sub><sup>6-</sup>). As estruturas

<sup>5</sup> CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, n. 1 – 2, p. 33 – 177, 2004.

diferem entre si pela distorção de cada octaedro e pela distribuição e contato dos vértices (Figura 7).

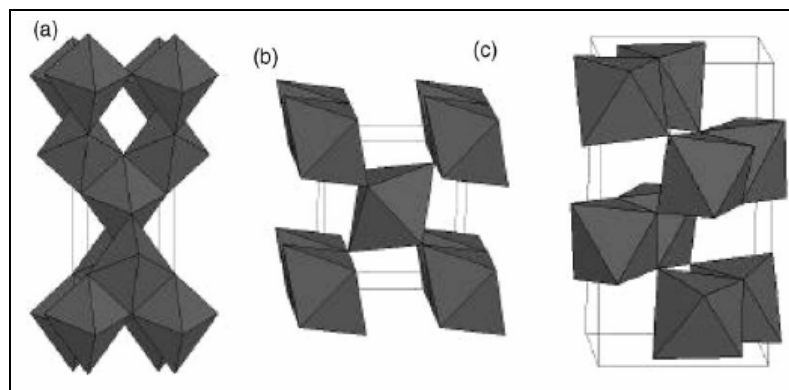


Figura 7 – Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ : anatase (a), rutilo (b) e brookita (c).

Mesmo que apresente quatro espécies de estruturas cristalinas encontradas na natureza [anatase, rutilo, brookite e o  $\text{TiO}_2$  (B)], somente as estruturas anatase e rutilo são produzidas comercialmente (SAUER, 2002; FERNANDES, 2005). Algumas diferenças entre o  $\text{TiO}_2$  rutilo e anatase são apresentados na tabela 7 (FERNANDES, 2005).

Tabela 7 – Principais diferenças entre óxido de titânio rutilo e anatase (FERNANDES, 2005).

<i>Tipos</i>	<b>Anatase</b>	<b>Rutilo</b>
<i>Características</i>		
Aparência	Pó branco brilhante	Pó branco brilhante
Índice de refração (% $\text{TiO}_2$ )	2,55	2,71
Densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,70 – 3,85	3,75 – 4,15
Absorção de óleo	20 – 24	17 - 40
Tamanho médio de partícula (micras)	0,14 – 0,15	0,17 – 0,24
Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	10 -14	7 – 30
Fabricação	Processo sulfato	Processo cloreto
Custo	Mais barato	Mais caro
Pureza	Mais puro	Menos puro
Resistência ao intemperismo	Não resiste	Resiste

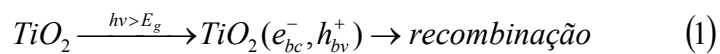
A energia “band gap” da forma anatase (3,23 eV, 384 nm) é maior que da forma rutilo (3,02 eV, 411 nm). Isto contribui para que a recombinação elétron/vacância ocorra com maior frequência e probabilidade na forma rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para

explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase (CARP et al, 2004). O catalisador TiO<sub>2</sub> P-25 da Degussa, recentemente incorporado ao grupo Evonik, apresenta composição de aproximadamente 75 % anatase e 25 % rutilo, com uma área superficial específica determinada por volumetria de hidrogênio (BET) de cerca de 50 m<sup>2</sup>/g, e é o mais empregado para estudos fotocatalíticos (FUJISHIMA et al, 2000; SAUER, 2002; CARP et al, 2004).

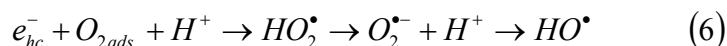
### 2.6.3 Sistema UV / TiO<sub>2</sub>

Como descrito anteriormente, o dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>, é o semi-condutor mais usado em fotocatalise devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas e elétricas e estabilidade química. É barato e não-tóxico e pode ser excitado, relativamente, com energia baixa de 3,2 eV, correspondendo à radiação UV-A ( $\lambda < 390$  nm). Como estes comprimentos de onda fazem parte do espectro solar, a irradiação solar pode ser usada no processo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), ou seja, o TiO<sub>2</sub> possui um band gap (energia para remover um elétron da banda de valência para a banda de condução do semiconductor) na região do UV-A, podendo também ser utilizado à temperatura ambiente, porém a absorção espectral do TiO<sub>2</sub> é de menos de 5 % (RODRIGUEZ et al, [2006]).

O processo fotocatalítico consiste na reação envolvendo o redutor *D* (exemplo: material orgânico) e o oxidante *A*, como pode ser esquematizado pelo processo observado nas equações (1) a (5).



Geralmente, A (O<sub>2</sub>) é adsorvido na superfície do catalisador. Pela combinação de elétron da banda de condução o O<sub>2</sub> pode ser transformado em ânion superóxido ( $\bullet O_2^-$ ), conduzindo a formação adicional de  $\bullet OH$ , como observado na equação (6).



Literatura sobre métodos heterogêneos aplicados à remediação de efluentes industriais, ou, pelo menos, a substratos de interesse ambiental é expressivo (ZIOLLI; JARDIM, 1998; OLIVEIRA et al, 2001). Entretanto, a aplicação destes procedimentos em níveis industriais é bastante discutida, principalmente em função do grande número de variáveis que afetam diretamente as taxas de degradação, sendo as mais importantes:

- pH, temperatura e força iônica, pois os processos de fotodegradação são sensíveis a pequenas variações destes parâmetros, uma vez que influenciam grandemente a adsorção da matéria orgânica no semicondutor. Em pH próximo à neutralidade, verifica-se a diminuição da área específica do TiO<sub>2</sub> (em suspensão) devido à coagulação;
- A presença de íons carbonatos e cloretos retarda o processo de degradação, uma vez que atuam como sequestradores de radical hidroxila;
- Deve haver uma concentração de O<sub>2</sub> mínima de oxigênio dissolvido no meio para garantir maior formação de radical hidroxila;
- O tipo de semicondutor, por envolver questões relacionadas a custos e eficiência (MORAIS, 2005).

Apesar destas limitações, os processos fotocatalíticos baseados no semicondutor mais comum, o dióxido de titânio, tem alcançado um elevado grau de maturidade tecnológica (DOMÈNECH et al, 2001). Muruganadham e Swaminathan (2005), em seus estudos comparativos sobre a descoloração do amarelo reativo azo 14, verificaram a influência do pH sobre a eficiência de degradação do corante, bem como, a concentração necessária de TiO<sub>2</sub> - P25, para obter um bom rendimento de oxidação. Este método conseguiu 87 % de descoloração após 60 min de reação, utilizando-se 4 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> em pH 5,5. No que diz respeito ao preparo do filme de TiO<sub>2</sub>, suportado em placas para posterior aplicação em POAs, Liao et al (2006) estudaram três métodos de deposição do óxido, e conseqüente efeito sobre o poder catalítico deste material. Os três métodos utilizados foram: *Magnetron sputtering deposition (MSD)*; *Plasma ion implatation (PIII)* e o *Metal vapor vacuum arc (MeVVA)*.

Dos três métodos empregados para o preparo do filme, esses autores verificaram sensível melhora do efeito fotocatalítico ao empregar a técnica MSD, podendo-se observar a

predominância de  $\text{TiO}_2$  na forma anatase e a redução das dimensões das partículas de  $\text{TiO}_2$ . Quanto às técnicas PIII e MeVVA, não se observaram mudanças sobre o efeito fotocatalítico do filme e nem sobre as dimensões do material particulado.

## 2.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E QUIMIOMETRIA

Quimiometria é definida como a aplicação de modelos e métodos matemáticos e estatísticos para a solução de problemas químicos, de modo a maximizar a obtenção de dados e permitir a extração de informações úteis dos dados obtidos (HOPKE, 2003). O desenvolvimento de equipamentos analíticos e processos químicos têm levado a uma necessidade dos avanços dos métodos de planejamento de experimentos, com o objetivo de obter informações seguras num menor intervalo de tempo, para a calibração instrumental e análise de eficiência de processos (BRUNS et al, 2003; HOPKE, 2003).

Planejamento de experimentos é definido como um conjunto de técnicas estatísticas aplicadas ao planejamento, condução, análise e interpretação de testes controlados, buscando encontrar e definir fatores que influenciam os valores de um parâmetro ou um grupo de parâmetros (BRUNS et al, 2003; PEIXOTO et al, 2008). Seu princípio básico permite variar de uma só vez, todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas, de maneira programada e racional, diminuindo o número de experimentos sem que ocorra a limitação do número de fatores a ser analisados (PEIXOTO et al, 2008). O uso de planejamentos fatoriais completos torna-se necessário quando se deseja fazer a avaliação da influência de variáveis, sem correr o risco de excluir fatores ou interações que podem vir a ser importantes (BRUNS et al, 2003). Para a triagem das variáveis de um processo costuma-se aplicar planejamentos fatoriais fracionados, por serem extremamente econômicos (BRUNS et al, 2003).

Ao empregar ferramentas de planejamento de experimentos Enriquez et al (2004) otimizaram um sistema de tratamento para a degradação do 2,4-xilidino através de reação de foto-Fenton solar. Em outros estudos Raj e Quen (2005) empregaram a técnica estatística de Taguchi para análise, avaliação e otimização de um sistema híbrido composto de 1) um módulo baseado em processo oxidativo avançado (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e 2) um segundo módulo baseado em tratamento biológico para a degradação de águas residuárias contendo tetrahidrofurano.



### 3 OBJETIVOS

O desenvolvimento deste trabalho teve como meta: 1) a caracterização físico-química do efluente bruto e tratado, segundo metodologias consolidadas e suas respectivas validações, buscando-se uma melhor precisão e exatidão nos resultados analíticos; 2) o estudo do processo oxidativo avançado (POA), especificamente a fotocatalise heterogênea com o  $\text{TiO}_2$  (suportado em uma placa metálica) na presença da luz solar, como pré-tratamento de efluentes oriundos de uma empresa laticinista, na qual a otimização dos parâmetros experimentais foi realizada através de um planejamento fatorial fracionado ( $2^{4-1}$ ) e, 3) o estudo do sistema lodo ativado (SLA) e análise da eficiência de degradação do sistema híbrido (POA – SLA), utilizando-se os planejamentos multifatorial ( $2 \times 3$ ) e fatorial completo ( $2^3$ ), sendo que em todos os planejamentos de experimentos a redução de DQO foi a variável de resposta.

## 4 MATERIAL E MÉTODO

Este projeto foi desenvolvido no laboratório de Absorção Atômica, laboratório de Engenharia Química e ETE da Escola de Engenharia de Lorena – USP. A empresa de laticínios DANONE (atualmente adquirida pela Parmalat), unidade de Guaratinguetá forneceu o efluente para a realização deste projeto. Para a otimização de parâmetros do sistema biológico com lodo ativado utilizou-se o efluente lácteo advindos da Yakult (Lorena), em função do fim das operações da unidade da DANONE de Guaratinguetá. As características físico-químicas deste material foram similares às amostras recolhidas na unidade da DANONE, sendo necessário somente a adição de óleos e graxas (correspondente a  $900 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido oléico) para a adequação da composição deste efluente lácteo em relação ao que se estava trabalhando no início deste projeto.

### 4.1 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO

Recolheram-se efluente da linha de produção que alimentava a estação de tratamento da DANONE – Unidade de Guaratinguetá (Figura 8), em 2 reservatórios plásticos de 25 L. As amostras foram acondicionadas a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  (VILLA et al, 2007), em uma câmara fria na EEL/USP.

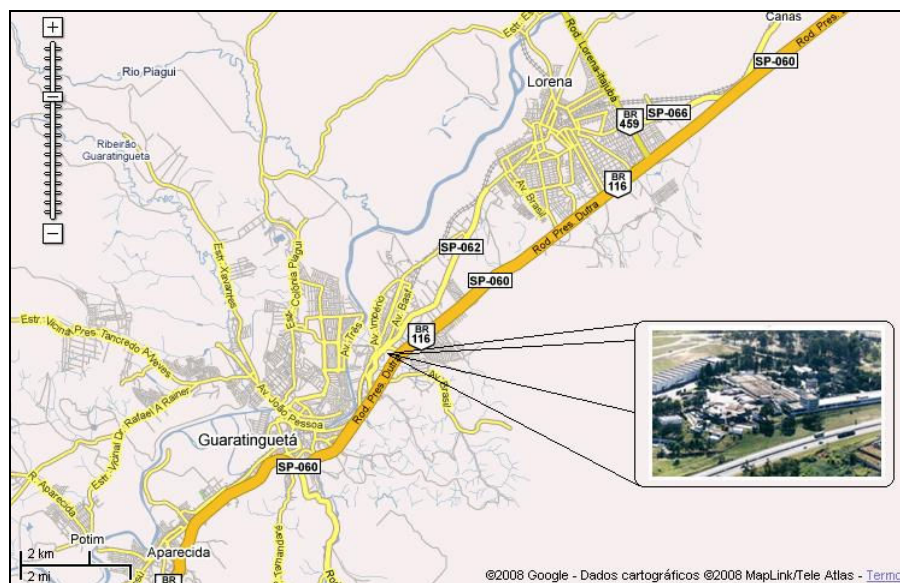


Figura 8 - Dados cartográficos da região compreendida entre as cidades Guaratinguetá e Lorena e da unidade da DANONE (MAPLINK/TELE ATLAS, 2008; DANONE, 2008).

## 4.2 REAGENTES

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau P.A.

Os ácidos minerais utilizados foram da marca Dinâmica. Os solventes orgânicos foram da marca Reagen. Demais reagentes químicos foram da marca Vetec.

Padrões metálicos utilizados, com concentração de  $1 \text{ mg g}^{-1}$ , foram da marca SpecSol<sup>®</sup> com rastreabilidade NIST.

Também se utilizou água destilada, água deionizada e água ultrapura Mili-Q com resistividade de  $18,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ , obtida por um sistema Millipore, modelo Simplicity.

## 4.3 EQUIPAMENTOS

Todas as determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse nas amostras “in natura” foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo Aanalyst 800 (Figura 9), que possui um sistema integrado incorporando os componentes para operação chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo a troca automática da técnica de atomização escolhida. O equipamento apresenta sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora. Monocromador motorizado tipo Littrow para seleção automática do comprimento de onda, ajuste e alinhamento. Faixa de trabalho de 185 a 870 nm, com grade de difração de 1800 linhas/mm e detector de estado sólido. Correção de background, para chama, por lâmpada de deutério. O forno de grafite possui aquecimento transversal, proporcionando um perfil uniforme de temperatura, com correção de background por efeito Zeeman longitudinal. Controle automático via software, que permite um programa analítico com até 12 steps de parâmetros programáveis, tais como temperatura (até  $2600 \text{ }^\circ\text{C}$  com intervalos de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e rampa de aquecimento (programável de 1 a 99 s).

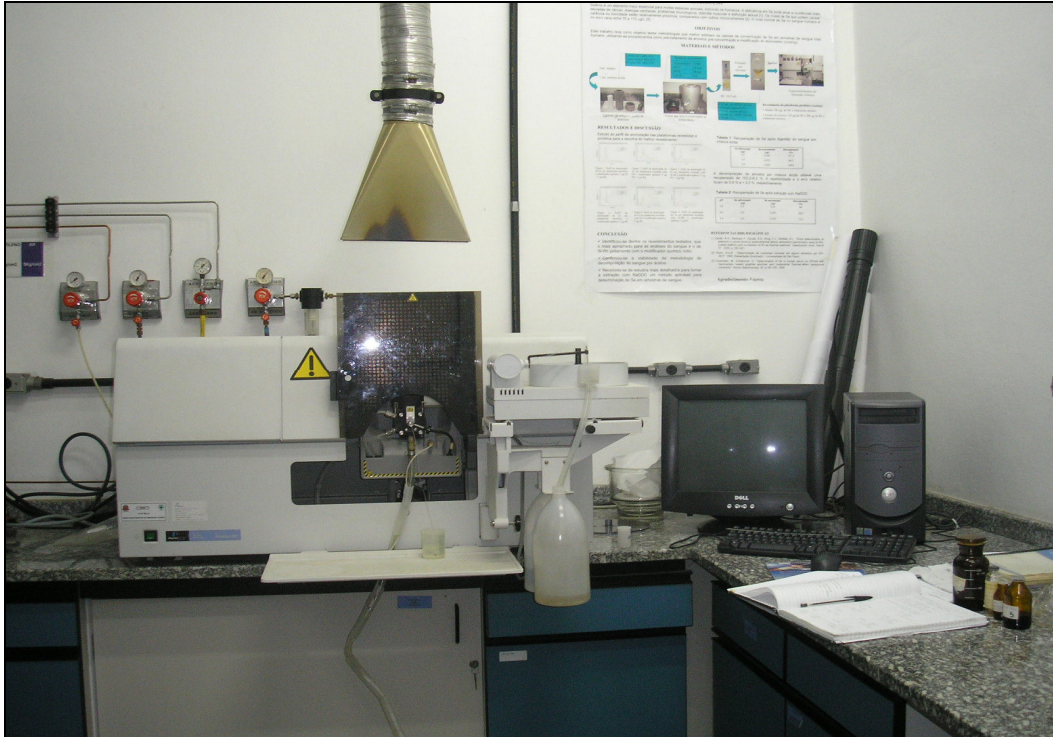


Figura 9 - Espectrômetro de absorção atômica, com módulos de atomização por chama e por forno de grafite, utilizado na determinação de elementos metálicos.

Utilizou-se balança analítica marca ADA, modelo 210/L. Para as determinações espectrofotométricas foi empregado um Espectrofotômetro UV-Vis marca FEMTO, modelo 600. Placa de aquecimento marca Fisatom, modelo 752 A, potência de 650 W. As medidas de pH foram feitas em pHmetro marca Digimed, modelo DM-22. O forno digestor de DQO (Figura 10) foi construído no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL-USP), a partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura por termômetro de mercúrio.



Figura 10 - Forno de aquecimento resistivo e termoccontrolado utilizado na digestão dos tubos de DQO.

#### 4.4 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICO (POA) E BIOLÓGICO (SLA)

Para a degradação do efluente lácteo foi utilizado como pré-tratamento a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio fixo e radiação solar. Esta etapa teve como finalidade garantir uma melhor biodegradabilidade ao tratamento biológico, de forma que as características finais do efluente estivessem em consenso com o artigo 18 da CETESB, referente à legislação de despejo.

Um reator aberto em sistema contínuo (escala de bancada) foi empregado no processo de fotocatalise, para a absorção da radiação UV solar. Foram mantidos constantes o volume (5,0 L) e a vazão (13 L/min) do efluente. Este sistema (Figura 11) é composto basicamente por um reservatório de vidro (28 x 20,5 x 26 cm), uma bomba centrífuga (BOMAX, Modelo NH-30PX-T – 13 L/min) e uma placa metálica revestida por uma tinta contendo  $\text{TiO}_2$  (25 cm de largura e 75 cm de comprimento). Toda a caracterização física do  $\text{TiO}_2$  (pó, tinta e após fixação na placa) foi realizada por microscopia de varredura no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da EEL – USP e pelo Dema (Departamento de Materiais) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A tinta aplicada sobre as placas metálicas foi produzida com elevada concentração de  $\text{TiO}_2$  para possibilitar uma maior eficiência deste óxido na degradação do efluente. Após a aplicação, as placas metálicas foram colocadas em uma estufa a 90 °C durante 30 minutos.



Figura 11 - Reator Solar com placa metálica revestida com TiO<sub>2</sub>.

A tinta de TiO<sub>2</sub> (Anatase ou Rutilo) presente nas 2 placas metálicas foi aplicada e formulada pela DuPont do Brasil S.A, unidade de Guarulhos – SP. A tabela 8 apresenta a formulação do esmalte antes da preparação para pintura.

Tabela 8 - Composição do esmalte antes da preparação para pintura.

<b>Parte A - Base de Moagem</b>		
<b>Matéria-Prima</b>	<b>Função</b>	<b>Fórmula (peso)</b>
Solução de resina acrílica 55 % de sólidos	Umectação do pigmento e formador de filme	28,38
Bentonita	Agente reológico anti-sedimentante	0,54
Solução de sal poliamida insaturated poliéster de baixo peso molecular	Ativador polar da bentonita	0,27
Dispersante polimérico para o Dióxido de Titânio	Reduzir tensão interfacial pigmento/resina melhorando a umectação e facilitando a dispersão do pigmento	0,95
Dióxido de Titânio	Pigmento, cor e cobertura (opacidade)	22,97
Anti-oxidante	Anti-oxidante	0,54
Solvesso 100	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	4,05
Xileno	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	1,35
Solução de resina acrílica 55 % de sólidos	Umectação do pigmento e formador de filme	2,70
<b>Subtotal</b>		<b>61,75</b>
<b>Moeu-se a mistura acima em Moinho Vertical 6 passes</b>		
<b>Após Moagem, Adicionou-se a Parte B</b>		

<b>Parte B – Completagem</b>		
Solução de copolímero poliéster	Prover flexibilidade ao filme	2,70
Aditivo controlador de escoamento ou reológico	Evitar escoamento	10,81
Resina Poliuretânica	Prover resistência ao impacto	2,70
Solução de silicone 10 % em xileno	Quebra a tensão superficial da tinta, provendo alastramento	0,81
Querosene	Solvente com evaporação lenta para manter a pulverização adequada	1,35
Amina Bloqueada	Absorvedor de UV	4,25
Solvesso 100	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	9,46
Xileno	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	6,16
<b>Total</b>		<b>100,00</b>

Da tinta acima foi selecionada uma fração e preparada para pintura pela adição de ativador isocianato em proporções específicas. Em seguida, esta mistura foi diluída para uma viscosidade de 24 segundos de escoamento (viscosímetro Ford 4 com 4 mm de orifício e 25 °C), adicionando finalmente um solvente de diluição composto por uma mistura de ésteres e aromáticos. Após a aplicação, as placas foram levadas à estufa a 140 °C por 30 minutos.

Um suporte de alumínio, que permitiu a troca da placa de aço inox contendo ou não a tinta com o TiO<sub>2</sub> (Anatase ou Rutilo), ficou direcionado em sentido ao Equador com um ângulo de inclinação de 23°, como mostra a figura 12. O substrato a ser tratado era bombeado até a parte superior da placa, percolando-a uniformemente enquanto era fotoirradiado (NOGUEIRA ; JARDIM, 1998). O controle e ajuste do parâmetro pH durante os experimentos foram realizados por pHmetro adaptado ao reservatório, e a temperatura por um termômetro de infravermelho digital da INCOTERM<sup>®</sup>, modelo MULT TEMP.

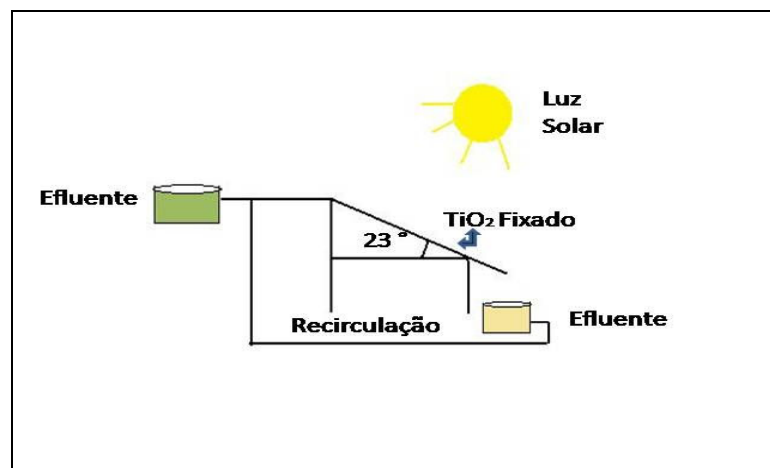


Figura 12 - Esquema de um reator solar com  $\text{TiO}_2$  fixado em placa.

Para o controle da taxa de evaporação do reator em sistema aberto foi colocado um sistema em paralelo, utilizando-se uma placa metálica sem o revestimento, para acompanhamento da percentagem evaporada e também do teste em branco, para avaliar possíveis efeitos de degradação por fotólise.

A análise do filme catalítico sobre a placa metálica (morfologia, homogeneidade e espessura) e caracterização do  $\text{TiO}_2$  (morfologia, anatase ou rutilo) com ensaios de microscopia de varredura (MEV – EDS) e técnicas de difração de raios-X (DRX). Já os valores de irradiação solar que chegaram à região no período dos testes fotocatalíticos foram fornecidos pelo Laboratório de Ozônio do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), localizado na cidade de Cachoeira Paulista, a 13 quilômetros do teste catalítico.

Adotou-se o planejamento de experimentos fracionado ( $2^{4+1}$ ), com o objetivo de avaliação dos parâmetros do POA. As variáveis de entrada foram: tempo de reação, tipo de fase do  $\text{TiO}_2$ , pH e concentração da carga orgânica inicial. A eficiência do processo fotocatalítico foi avaliada em termos de % DQO reduzido. Após ensaios fotoquímicos 2,0 L de amostra para cada condição experimental foram congelados para posterior tratamento biológico por SLA.

Com relação ao tratamento biológico primeiramente foram realizados ensaios para avaliar o efeito de diferentes cargas orgânicas e o efeito da aeração no meio empregando-se um planejamento multivariado ( $2 \times 3$ ) (Figura 15). O objetivo desta etapa foi determinar as melhores condições para o planejamento fatorial completo do sistema lodo ativado. O volume inicial de lodo adicionados aos sistemas foi de 3,0 mL (~ 3,0 mg de lodo). A concentração inicial de lodo em cada sistema foi de  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ . A eficiência do processo foi também realizada em termos de % DQO reduzido. A temperatura do sistema foi mantido em  $30 \pm 3$  °C. Observou-se a degradação final do efluente em um intervalo de tempo (72 horas, ou 3



dias). Após este período a concentração da carga orgânica permanecia constante. Para tanto, foi empregado uma flora oriunda de uma estação de tratamento fundamentada em lodo ativado (Figuras 13 e 14).



**Figura 13** - Lodo ativado previamente condicionado com lactose utilizado para os ensaios de efeito da carga orgânica (planejamento multi-variado) e avaliação das variáveis do SLA (fatorial completo).



**Figura 14** - Microscopia do lodo ativado empregado nos ensaios de efeito da carga orgânica e avaliação das variáveis do SLA (aumento de 20x).



**Figura 15** - Ensaios para avaliação do efeito de diferentes concentrações das cargas orgânicas e da aeração no meio, sobre a eficiência de degradação da matéria orgânica.

Após estudos para a determinação da influência da carga orgânica sob a cultura digestora realizou-se um planejamento de fatorial completo ( $2^3$ ) para avaliar e otimizar os parâmetros do sistema lodo ativado (SLA).

Os parâmetros analisados foram: 1) O tipo de lodo ativado (com ou sem condicionamento prévio com lactose); 2) o volume inicial de lodo ativado empregado igual a 25 ou 50 mL (equivalente 32,0 ou 64,0 mg biomassa  $L^{-1}$ ) e; 3) adição ou não de nutrientes. O tempo de tratamento adotado foi de 72 horas. Após otimização do sistema puderam-se tratar as amostras submetidas ao tratamento fotoquímico.

A solução nutriente foi preparada pela adição de 1,0 mL das soluções de cloreto férrico ( $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ ), de cloreto de cálcio ( $36,42 \text{ mg L}^{-1}$ ) e de sulfato de magnésio ( $22,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) em 1,0 L de água destilada. Para o condicionamento do lodo ativado com lactose fez-se adições periódicas de 20 mL de solução de lactose ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), num total de 4 adições em 20 dias de condicionamento.

O processo de tratamento biológico com lodo ativado foi conduzido em Erlenmeyers com capacidade nominal de 0,5 L, contendo um difusor de ar ( $Q_{ar} = 0,75 \text{ L min}^{-1}$ ). Para estes testes empregou-se efluente lácteo oriundo da Yakult diluído com água destilada (1:1 v/v)

#### **4.4.1 Técnicas estatística para o planejamento, condução, análise e interpretação dos testes**

Realizou-se um Planejamento de Experimentos Fatorial Fracionado ( $2^{4-1}$ ) (Tabela 9) para o pré-tratamento do efluente via processo oxidativo avançado, que teve como variáveis de entrada o tempo de reação (2 e 3 horas), tipo de  $TiO_2$  (Anatase e Rutilo), pH (5 e 7) e concentração do efluente filtrado (1:1 v/v e *in natura*). A variável resposta foi a percentagem da demanda química de oxigênio (% DQO). Deste modo foi verificada a eficiência cinética da degradação do efluente. Para a análise estatística foram empregados os *softwares* MINITAB 14, Oringin 6.0 e planilha Excel (Windows 2007).

Tabela 9 - Fatores e Níveis para otimização do tratamento do efluente lácteo por POA.

Fatores	Nível	
	Baixo (-)	Alto (+)
A – Tempo	120 min.	180 min.
B – Tipo de TiO <sub>2</sub>	Anatase	Rutilo
C – pH	5	7
D – Conc. do Efluente Filtrado	1:1 v/v	<i>In natura</i>

Para o tratamento biológico foram realizados dois planejamentos experimentais.

O primeiro consistiu de um planejamento multivariado (2x3), para a análise da influência da concentração da carga orgânica e aeração sobre o tratamento biológico. As variáveis investigadas foram: 1) concentração da carga orgânica inicial [bruto, diluído 1:1 v/v (efluente/água destilada) e diluído 1:3 v/v (efluente/água destilada)] e 2) a aeração (com ou sem) (Tabelas 10 e 11). A variável de resposta foi a % DQO<sub>reduzida</sub>.

Tabela 10 - Planejamento experimental multivariável (2x3) para a análise da influência da concentração da carga orgânica e aeração sobre o tratamento biológico.

Fatores	Níveis		
	- 1	0	+ 1
Aeração (0,75 L min <sup>-1</sup> )	Com	--	sem
Concentração da carga orgânica (v/v)	<i>In natura</i>	1:1	1:3

**Tabela 11** – Condições experimentais adotados no planejamento de experimentos multivariado (2x3) – Avaliação da carga orgânica e aeração sobre a eficiência do tratamento biológico.

Experimentos	Fatores	
	Aeração	Carga Orgânica
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	+1
4	+1	-1
5	+1	0
6	+1	+1

O segundo planejamento empregado correspondeu a um Fatorial Completo  $2^3$  (Tabelas 12 e 13), tendo como variáveis de entrada a concentração do lodo (32,0 ou 64,0 mg biomassa  $L^{-1}$ ), condicionamento do lodo (com ou sem lactose) e nutrientes (adição ou não), para a obtenção dos melhores parâmetros para o sistema lodo ativado. A variável resposta também foi a percentagem da demanda química de oxigênio reduzido (% DQO<sub>reduzido</sub>). Empregou-se efluente bruto da Yakult nestas otimizações. Deste modo foram verificadas a eficiência de degradação do efluente e quais condições que o sistema híbrido (POA – SLA) apresentou maior eficiência.

Tabela 12 - Avaliação dos fatores 'nutriente', 'concentração inicial do lodo' e 'condicionamento prévio' para a otimização do SLA para o tratamento do efluente lácteo.

Fatores	Níveis	
	- 1	+ 1
Nutrientes	s/ adição	c/ adição
Concentração do lodo (mg $L^{-1}$ )	32,0	64,0
Condicionamento do lodo com lactose	Sem	Com

Tabela 13 – Condições experimentais empregadas no planejamento experimental fatorial completo ( $2^3$ ) – para avaliação e otimização dos fatores empregados no SLA para o tratamento do efluente lácteo.

Experimentos	Fatores		
	A	B	C
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA E VALIDAÇÃO QUIMIOMÉTRICA

Na caracterização físico-química empregou-se metodologias padrões já estabelecidas (USEPA, Standard Methods, CETESB, APHA-AWWA). Em virtude das características complexas das amostras laticinistas foi necessário a adequação de algumas metodologias para a maior confiabilidade dos resultados analíticos. Basicamente utilizaram-se técnicas de espectrometria (EAA – Chama, EAA – FG e ICP OES) e espectrofotometria UV-Visível para a determinação de espécies inorgânicas e CLAE Shimadzu, equipado com um detector por índice de refração IR @ 32x, para a determinação de compostos orgânicos específicos.

##### 4.5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

De acordo com a metodologia, a análise fundamentou-se na reação da amostra, sob aquecimento por 2 horas, com um forte agente oxidante, dicromato de potássio, em sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagiram, reduzindo o íon dicromato para íon crômico de cor verde. Quando o método espectrofotométrico para DQO baixo teor foi usado, a quantidade de íon dicromato restante foi determinada ( $\lambda = 420 \text{ nm}$ ). Quando o método espectrofotométrico para DQO alto teor foi usado, a quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  reduzido foi determinado ( $\lambda = 620 \text{ nm}$ ). O reagente DQO também conteve prata e íons mercúrio, onde a prata foi um catalisador, e o mercúrio foi usado para controlar interferências de cloreto.

Para determinar a exatidão do método, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a  $850 \text{ mg L}^{-1}$ , que pela equivalência química apresenta a concentração de  $1060 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . Os procedimentos de preparo dos reagentes e amostras estão anexados (Anexo B).

##### 4.5.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Os procedimentos adotados para a determinação de  $\text{DBO}_5$  nas amostras de efluente lácteo foram adaptadas do trabalho desenvolvido por Lima et al (2006) e colaboradores,

baseado no método titrimétrico de Winkler modificado, que possui boa eficiência analítica e é independente de variáveis como pressão e temperatura. Para a determinação da exatidão do método para a amostra de interesse, adotou-se os procedimentos reportados no Anexo C.

#### 4.5.3 Determinação de sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis, sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos

A determinação do teor de sólidos consiste em estimar os componentes em inorgânicos e orgânicos que totalizam a amostra analisada. Devido às características dos sólidos que compõem a amostra de efluente laticinista, dividiram-se as concentrações dos diversos tipos de sólidos em: totais (ST), totais fixos (STF), totais voláteis (STV), em suspensão fixos (SS) e dissolvidos (SD).

##### 4.5.3.1 Sólidos Totais

É constituído do material que permanece na cápsula, após evaporação em estufa, de uma porção conhecida de amostra, até massa constante. Para o cálculo desta concentração foi utilizada a equação 7.

$$S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (7)$$

Em que:

$S.T.$ : sólidos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ );

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

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

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

$V$ : volume de amostra (mL);

#### 4.5.3.2 Sólidos Totais Fixos

Representam a porção que permanece na cápsula após a calcinação dos sólidos. Para a determinação do teor de sólidos fixos foi utilizada a equação 8.

$$S.T.F. = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V} \quad (8)$$

Em que:

*S.T.F.*: sólidos totais fixos (mg L<sup>-1</sup>);

*M<sub>1</sub>*: massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

*M<sub>0</sub>*: massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

*f*: fator de conversão de unidades (10<sup>6</sup> neste caso);

*V*: volume de amostra (mL).

#### 4.5.3.3 Sólidos Totais Voláteis

A diferença entre o peso da cápsula contendo o resíduo seco e o peso da cápsula com o sólido calcinado equivale ao peso dos sólidos voláteis. A equação 9 forneceu os valores de sólidos totais voláteis.

$$(S.T. - S.T.F.) \times f = S.T.V. \quad (9)$$

Em que:

*S.T.V.*: sólidos totais voláteis (mg L<sup>-1</sup>);

*S.T.*: sólidos totais (mg L<sup>-1</sup>);

*S.T.F.*: sólidos totais fixos (mg L<sup>-1</sup>);

#### 4.5.3.4 Sólidos em suspensão

Representa a porção dos sólidos totais que se encontra em suspensão e/ou precipitado, que fica retido ao filtrá-lo em um filtro de papel previamente tarado. O procedimento consiste, primeiramente, na taragem do papel de filtro em estufa a 80 °C por 1 hora, e posterior filtração de 25 mL de amostra (por ação da gravidade ou vácuo). O material retido é, então, levado novamente à estufa nas mesmas condições citadas anteriormente e, por fim, condicionado em dessecador até temperatura ambiente, pesando-se em seguida. Para o cálculo de sólidos em suspensão utilizou-se a equação 10.

$$S.S. = \frac{(M_3 - M_2) \cdot f}{V} \quad (10)$$

Em que:

*S.S.*: sólidos em suspensão (mg L<sup>-1</sup>);

*M*<sub>2</sub>: massa do papel de filtro seco (g);

*M*<sub>3</sub>: massa do papel contendo os sólidos em suspensão seco (g);

*f*: fator de conversão de unidades (10<sup>6</sup> neste caso);

*V*: volume de amostra (mL).

#### 4.5.3.5 Sólidos dissolvidos

A proporção de sólidos totais presente como sólidos dissolvidos indica a parte dos efluentes industriais, que geralmente não é tratado pelo tratamento primário. Para o cálculo de sólidos dissolvidos fez-se a diferença entre os teores de sólidos totais (mg L<sup>-1</sup>) e os teores de sólidos em suspensão (mg L<sup>-1</sup>), conforme a equação (11).

$$S.D. = S.T. - S.T.F. \quad (11)$$



Em que:

*S.D.*: sólidos dissolvidos ( $\text{mg L}^{-1}$ );

*S.T.*: sólidos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ );

*S.T.F.*: sólidos totais fixos ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 4.5.4 Determinação de íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ )

Os procedimentos mais adequados para a análise de ferro em água e efluentes em relação a limite de detecção e sensibilidade são: métodos espectrométricos de absorção atômica, método espectrométricos de emissão atômica com plasma acoplado indutivo e os procedimentos espectrofotométricos. Agentes complexantes são utilizados em procedimentos espectrofotométricos e são específicos para a determinação de íon ferroso, pois os procedimentos de absorção atômica não são capazes de distinguir  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (especiação) (APHA-AWWA, 1998). A metodologia utilizada baseou-se no procedimento padrão 3500-Fe A - *Phenanthroline Method* do *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Verificou-se a robustez do método a partir de estudos estatísticos de análise de sistemas de medição por variável cruzada, que consiste na avaliação do método para diferentes analistas. Os procedimentos adotados para a determinação de  $\text{Fe}^{2+}$  estão indexados (Anexo D).

#### 4.5.5 Determinação de elementos metálicos

Para a determinação dos elementos alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe), magnésio (Mg), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênio (As) fez-se a adaptação da metodologia do *Standard Methods* (3000 - Metals), baseada a análise de elementos metálicos via atomização por chama [*Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)*], para a determinação de Al, Ca, Fe e Mg, e análise via atomização eletrotérmica [*Electrothrmal atomic absorption spectrometry (ETAAS)*], para a determinação As, Cd e Pb (APHA-AWWA, 1998). As lâmpadas utilizadas para a determinação de Pb e As foram do tipo EDL (“*Electrodeless*

*Discharge Lamp*”) e para a determinação de Al, Ca, Cd, Fe e Mg as lâmpadas utilizadas foram do tipo HCL (*“Hollow Cathode Lamp”*).

Também foram realizadas determinações por ICP OES no Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica do Instituto de Química da USP (LEEAA – USP) dos elementos de interesse, com objetivo de avaliar qual a técnica menos sujeita as interferências da matriz láctea, devido à complexidade deste tipo de amostra.

As condições analíticas para a determinação dos elementos no efluente lácteo via EAA - Chama estão apresentadas na tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros para a determinação elementar via EAA - Chama.

Fluxo de gás (L min <sup>-1</sup> )	Al	Ca	Fe	Mg
ar / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	18,0 / 2,8	18,0 / 0,2	17,0 / 2,0
N <sub>2</sub> O / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	16,0 / 7,8	-	-	-
Tampão Espectroscópico	KCl (0,1%)	-	-	-

A programação utilizada para as determinações via – EAA-FG e via – EAA-Chama é mostrado na tabela 15.

Tabela 15 - Condições experimentais para determinação de metais em espectrometria de absorção atômica com atomização por chama e forno de grafite.

Elementos	Parâmetros				
	Comprimento de Onda (nm)	Abertura da Fenda (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Alíquota da Amostra (µL)	Modificador Químico (50 µg NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 3 µg Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Al	309,3	0,70	25	-	-
As	193,7	0,70	380	10	10
Ca	422,7	0,70	10	-	-
Cd	228,8	0,70	4	10	10
Fe	248,3	0,20	30	-	-
Pb	283,3	0,70	440	10	10
Mg	202,6	0,70	6	-	-

As programações utilizadas para as determinações espectrométricas por atomização eletrotérmica (ou ETAAS) estão apresentadas na tabela 16. As condições adotadas para a determinação elementar por ETAAS obedecem às condições SPTF (*Standard Platform Temperature Furnace*).

Tabela 16 - Programação do forno de grafite HGA para a determinação dos elementos As, Cd e Pb nas amostras de efluente lácteo.

Etapa	Temp. (°C)			Rampa de Aquecimento (s)			Tempo de plataforma (s)			Fluxo de Argônio (L min <sup>-1</sup> )		
	Cd	As	Pb	Cd	As	Pb	Cd	As	Pb	Cd	As	Pb
Secagem	150	110	150	10	15	10	20	30	20	250		
Pirólise	800	1200	900	30	10	30	20	20	10	250		
Atomização	1400	2000	1500	0	0	0	5	0	5	0		
Resfriamento	50	-	-	5	-	-	5	-	-	250		
Limpeza	2450	2450	2500	5	3	5	3	3	3	250		
Resfriamento	20	20	20	5	5	5	5	5	5	250		

As medidas de emissão atômica foram feitas em um espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), modelo Spectroflame Modula seqüencial (radial) da Spectro Co, Germany. As condições experimentais estão descritas na tabela 17.

Tabela 17 - Condições experimentais para a determinação elementar por emissão atômica.

Parâmetros	
Potência do Gerador de RF	1200 W
Fluxo de gás Ar refrigerante	12 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás Ar auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
Pressão do Nebulizador	30 psi
Fluxo de gás Ar de arraste	1 L min <sup>-1</sup>
Vazão de Introdução da Amostra	1,5 L min <sup>-1</sup>
Altura de observação acima da bobina de cobre	12 mm

#### 4.5.5.1 Preparo da amostra para determinação por EAA e EEA

A metodologia consistiu em digerir 5,0 mL de amostra láctea, homogeneizada previamente, com 6,0 mL de uma mistura ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  1:1 ou 2:1 v/v) e, em alguns casos, com adição de 8 gotas de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Esta mistura foi digerida sob aquecimento em chapa.

Fez-se um planejamento fatorial completo  $2^4$  para a determinação das influências dos principais fatores da metodologia empregada, sobre o sinal de resposta dos analitos, com o objetivo de se determinar os melhores parâmetros para abertura (digestão) da amostra, de maneira a obter um sinal analítico com a menor interferência da matriz. Os fatores estudados encontram-se na tabela 18.

Tabela 18 - Fatores estudados para a digestão da amostra láctea.

<b>Fatores</b>	<b>Menor nível (-)</b>	<b>Maior nível (+)</b>
Mistura ácida (A)	$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$ (1:1 v/v)	$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$ (2:1 v/v)
Adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ (B)	sem $\text{H}_2\text{O}_2$	com $\text{H}_2\text{O}_2$
Aquecimento (C)	direto em chapa	em banho de areia
Homogeneização (D)	ultra-som (30 min)	Manual (30 min)

Na tabela 19 é apresentado o planejamento fatorial para a digestão da amostra láctea, adotado para o estudo dos parâmetros analíticos para a determinação dos elementos de interesse.

Para a determinação dos sinais de branco foram necessários a preparação de brancos que referem à mistura ácida  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (1:1 v/v), chamados de brancos B e a mistura  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (2:1 v/v), chamados de branco A.

Buscando uma comparação entre técnicas analíticas, amostras deste mesmo efluente foram determinadas por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), realizadas no Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica (LEEAA), pela Prof. Dr<sup>a</sup> Elizabeth de Oliveira do Instituto de Química da USP (IQ – USP).

Tabela 19 - Planejamento fatorial completo  $2^4$  para a digestão da amostra láctea e posterior determinação de Al, As, Ca, Cd, Fe, Mg e Pb.

Nº de experimentos	Fatores			
	(A)	(B)	(C)	(D)
1	1	1	1	1
2	-1	1	1	1
3	1	-1	1	1
4	-1	-1	1	1
5	1	1	-1	1
6	-1	1	-1	1
7	1	-1	-1	1
8	-1	-1	-1	1
9	1	1	1	-1
10	-1	1	1	-1
11	1	-1	1	-1
12	-1	-1	1	-1
13	1	1	-1	-1
14	-1	1	-1	-1
15	1	-1	-1	-1
16	-1	-1	-1	-1

#### 4.5.6 Determinação de fósforo total

A análise de fósforo em efluentes é essencialmente feita através da espectrofotometria, onde os ortofosfatos combinam-se com o chamado reagente combinado (solução de molibdato de amônio e metavanadato de amônio), formando um complexo amarelo, que tem seu máximo de absorbância a 470 nm. Os fosfatos orgânicos necessitam de digestão química, empregando-se como reagentes na digestão, os ácidos sulfúrico e nítrico, perclórico ou persulfato, dependendo das características da amostra. Quando se faz a digestão prévia, obtém-se a concentração de fósforo total. Os procedimentos e preparo de reagentes encontram-se indexados (Anexo E).

#### 4.5.7 Determinação de nitrogênio

Para a determinação do nitrogênio orgânico e amoniacal, procede-se a destilação da amônia gasosa, mediante a elevação de pH com hidróxido de sódio e solução tampão, sendo absorvida em solução de ácido bórico. Para a determinação do nitrogênio orgânico, após a remoção da amônia por destilação, o nitrogênio é convertido em sulfato de amônio por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e catalisador sulfato de mercúrico. O produto digerido é, em seguida, tratado com solução de tiosulfato de sódio em meio alcalino, e a amônia resultante é destilada. O produto da destilação é convertido em complexo estável com reagente de Nessler (Nesslerização), com coloração alaranjada, que absorve em 420 nm. Os procedimentos de preparo de reagentes e amostras encontram-se em anexo (Anexo F).

#### 4.5.8 Carbono orgânico total (COT), inorgânico (CI) e total (CT)

As medidas de COT foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas, e determinação de CO<sub>2</sub> por espectroscopia no infravermelho (NDIR). Utilizou-se como metodologia padrão aquela descrita por Sottoriva (2006).

Conforme Sottoriva (2006) para a determinação do carbono orgânico foi necessário preparar uma curva de calibração a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo a faixa de 0 a 500 mg L<sup>-1</sup>. Para o carbono inorgânico (CI) a curva foi preparada com um padrão misto de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub> na faixa compreendida entre 0 e 500 mg L<sup>-1</sup>.

As amostras foram preparadas a partir de uma alíquota do efluente de 1,0 mL, previamente filtrado em membrana (0,45 µm) e diluída a 25,0 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento, em outra câmara de reação com adição de ácido clorídrico, para a determinação de carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO<sub>2</sub> foi determinado por analisador de infravermelho não-dispersivo e o COT determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a equação (12).

$$COT = CT - CI \quad (12)$$

#### 4.5.9 Óleos e graxas

Óleos e graxas, de acordo com o procedimento analítico a ser empregado (metodologia 5520 D. *Soxhlet Extraction Method*), consistem num conjunto de substâncias que um determinado solvente consegue extrair da amostra, e que não se volatiliza durante a evaporação do solvente a 100 °C. Os despejos de origem industrial são os que mais contribuem para o aumento de matérias graxas nos corpos d'água. Dentre os despejos podemos citar os de refinarias, frigoríficos, saboarias etc. Os óleos e graxas em seu processo de decomposição reduzem o oxigênio dissolvido, elevando a concentração da DBO<sub>5</sub> e da DQO, causando alteração no ecossistema aquático; a recomendação é de que os óleos e as graxas sejam virtualmente ausentes para as classes 1, 2 e 3 [CETESB, 2007].

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

Para o cálculo da concentração de O&G's no efluente utilizou-se a equação 13.

$$[O \& G] = \frac{m \times f}{V_{am}} \quad (13)$$

Em que:

[O&G]: concentração de óleos e graxas no efluente (mg L<sup>-1</sup>);

$m$ : relação mássica obtida pela diferença de massa do conjunto ‘balão + pérolas + óleos e graxas’ pelo conjunto ‘balão + pérolas’ (g);

$f$ : fator de conversão ( $f = 1000$ , neste caso);

$V_{am}$ : volume de amostra utilizado para a análise (L).

#### 4.5.10 Determinação de açúcares e ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Muitos estudos têm sido feitos visando o desenvolvimento de processos e rotinas para a identificação e quantificação dos compostos orgânicos e inorgânicos, que constituem os efluentes do setor laticinista, para o melhor controle analítico do processo e verificação da eficiência do tratamento das águas (FILIPY et al, 2006; MENDES et al, 2006; VIDAL et al, 2000).

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é uma técnica de separação fundamentada na distribuição dos componentes de uma mistura entre duas fases imiscíveis, a fase móvel, líquida, e a fase estacionária, contida em uma coluna (COLLINS, 2006). As separações são alcançadas por partição, adsorção, troca iônica, exclusão por tamanho ou interações estereoquímicas, dependendo do tipo de fase estacionária utilizada. A CLAE apresenta vantagens sobre a cromatografia gasosa para as análises de combinações orgânicas. Amostras não voláteis e termolábeis são, preferencialmente, analisadas por CLAE (ANALITICA, 2007/2008; COLLINS, 2006). As descrições do HPLC utilizados e dos procedimentos adotados foram indexados (Anexo H).

#### 4.5.11 Determinação de turbidez

Para a determinação da turbidez nefelométrica das amostras de efluente investigadas utilizou-se um turbidímetro da TECNOPON, modelo TB 1000. Para a calibração do equipamento utilizou-se padrões de 0,1, 0,8, 8, 80 e 100 NTU. Para a análise do efluente bruto foi necessário diluir de 5 a 6 vezes com água deionizada.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos são abordados em duas seções distintas.

- 1) A primeira parte se refere aos resultados obtidos para a caracterização do efluente. Para esta caracterização analítica foram necessários adaptações de alguns métodos analíticos já estabelecidos na literatura pertinente, mas que em virtude da complexidade da matriz da amostra estudada foi necessário adequá-los (APHA-AWWA, 1998), buscando melhorar a eficiência em função de exatidão e precisão (SKOOG e LEARY, 1992). Para todos estes ensaios foram realizados alíquotas de uma mesma amostragem de efluente lácteo.
- 2) A segunda parte refere-se aos resultados dos processos fotocatalíticos. Primeiramente, procedeu-se a caracterização do  $\text{TiO}_2$  empregado e, posteriormente, os estudos cinético e biológico sobre a amostra láctea, avaliada pelos planejamentos de experimentos com as principais variáveis dos sistemas empregados (POA e SLA).

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES ANALÍTICAS

#### 5.1.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $\text{DBO}_5$ )

Para o método empregado a quantidade de oxigênio dissolvido é importante e adaptações na metodologia de referência como o volume da amostra, a natureza da amostra e diluições foram otimizadas e analisadas através de análise de variância para se determinar a eficiência analítica do método. Os dados obtidos de  $\text{DBO}_5$  em função do volume amostrado são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados de DBO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) em função das alíquotas de uma amostra diluída com vezes ( $n=6$ ).

Análises	Diluições (mL)			
	25	50	75	100
1	1846,7	1726,9	1734,5	2100,9
2	1807,5	1773,2	1756,1	1611,7
3	1834,6	1846,4	1736,9	2220,1
4	1740,4	1746	1812,7	2192,5
5	1821,6	1896,8	1951,5	2031,3
6	1854,3	1871,9	1961,3	1821,5
Média ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1817,5	1810,2	1825,5	1996,3
Desvio Padrão ( $\text{mg L}^{-1}$ )	41,3	70,8	105,3	236,3

Ao analisar os resultados da tabela acima se verificou que para determinação da DBO em alíquotas compreendidas entre 25,0 a 75,0 mL, os valores da DBO apresentaram pequenos desvios, variando entre 1810,2 a 1825,5  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . Exceto para a alíquota de 100,0 mL, a DBO média oscilou próximo a 2000,0  $\text{mg L}^{-1}$ , observando-se o maior desvio ( $\pm 236,3 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ). A partir das médias apresentadas na tabela 20 elaborou-se um gráfico (Figura 16) entre a diluição (mL) e a DBO ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

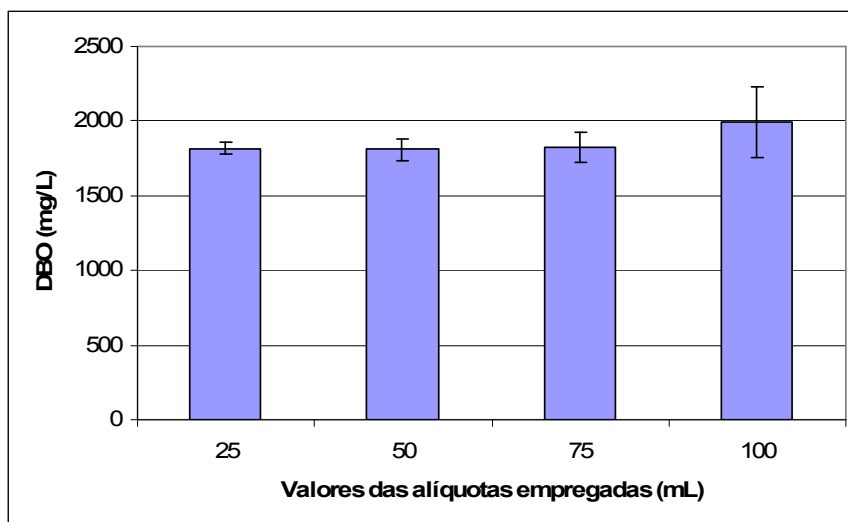


Figura 16 - Valores médios da DBO do efluente lácteo em função das alíquotas ( $n = 6$ ).

Ratificando os valores contidos na tabela 20, verificou-se que as amostras correspondentes à alíquota de 100,0 mL apresentaram maiores médias e desvios ( $1996,3 \pm 236,3 \text{ mg L}^{-1}$ ). DBO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica

biodegradável, principalmente carbonácea, sob condições de aerobiose. Em alguns casos, podem ser empregado para determinação de material inorgânico como sulfitos, íon ferroso e para a redução de formas do nitrogênio (chamado demanda de nitrogênio) (LIMA et al, 2006; RASTOGI et al, 2003).

Com relação ao consumo de  $O_2$  é sabido que para a conversão de 1 mol de glicose são necessários 6 mols de  $O_2$ . Neste procedimento, a quantidade disponível de  $O_2$  em cada frasco praticamente foi a mesma. Os frascos que receberam alíquotas de 100 mL de efluente, maior concentração da carga biodisponível, necessitariam de uma quantidade maior de  $O_2$  para a conversão da matéria orgânica biodegradável. Desta forma, possivelmente, a quantidade de oxigênio disponível para o metabolismo microbiano não foi suficiente para promover a total biodegradação da fonte carbonácea, o que levou a inexatidão do resultado final de  $O_2$  e, conseqüentemente, a valores de desvio superiores aos observados quando empregaram-se alíquotas de menor volume. Em função destes resultados, observa-se que deve adotar valores de alíquotas entre 0 a 75 mL de amostra do efluente lácteo, com uma diluição de 100 vezes, quando a concentração da DQO for cerca de  $8000 \text{ mg } O_2 \text{ L}^{-1}$ , o que expressa uma relação de  $DQO/DBO = 4$ .

Para uma abordagem matemática à eficiência analítica do método adotado, em função da amostra a ser caracterizada, fez-se um estudo de análise de variância com os volumes das alíquotas tituladas com a solução padrão de tiosulfato de sódio. Os valores obtidos nas titulações e as análises ( $n = 6$ ) são apresentados na tabela 21. A partir dos dados obtidos da tabela 21 fizeram-se os estudos de análise de variância (95 % de confiança), como pode ser observado na tabela 22.

Tabela 21 - Valores obtidos da titulação do efluente com tiosulfato de sódio.

Volume de amostra (mL)	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5	Análise 6
0,0	7,90	7,95	7,90	7,80	7,70	7,80
25,0	6,60	6,40	6,65	6,50	6,40	6,70
50,0	4,90	4,90	4,90	4,95	4,85	4,95
75,0	3,70	3,45	3,40	3,75	3,40	3,20

Tabela 22 - Análise de variância para os dados de DBO.

Fonte da variação	$SQ^1$	$GI^2$	$MQ^3$	$F^4$	p-valor <sup>5</sup>	$F_{crítico}$
Entre grupos	0,05	5	0,01	0,00	1,000	4,248
Dentro dos grupos	69,13	18	3,84			
Total	69,18	23				

<sup>1</sup>soma quadrática; <sup>2</sup>graus de liberdade; <sup>3</sup>média quadrática; <sup>4</sup>Fator F; <sup>5</sup>grau de confiança

Em função dos resultados verifica-se que não houve diferenças significativas entre as médias dos resultados calculados a partir dos valores apresentados acima (Tabela 22). Desta maneira, pode-se inferir que, além de igualdade de variância (um dos principais fatores para o estudo de dados por análise de variância), os dados apresentaram estabilidade e normalidade, o que nos permite trabalhar com a faixa de volume de amostras adotados anteriormente (até 75,0 mL de efluente para uma diluição da amostra de 100 vezes).

### 5.1.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

Atualmente, a maior parte dos estudos e pesquisas referentes a DQO buscam determinar as interferências e sinergismos causadas por compostos inorgânicos e pela oxidação incompleta das matrizes orgânicas, sobre a resposta da DQO (HU; GRASSO, 2005). Estudos desenvolvidos por AQUINO et al (2006) investigaram a influência dos íons cloreto, amônio, ferro e sulfeto presente em águas residuárias, bem como, resultados comparando os métodos colorimétricos e titulométricos para a determinação de DQO. Porém, pouco se reporta sobre a repetibilidade e reprodutibilidade dos métodos padrões ou em desenvolvimento, que, conseqüentemente, pode haver divergências quanto aos valores dos limites de detecção para um mesmo procedimento, conforme encontrado em literaturas específicas (APHA-AWWA, 1998; HU; GRASSO, 2005; AQUINO et al, 2006). Os resultados sobre calibração e validação metodológica, bem como, resultados de caracterização obtidos são apresentados nos sub-tópicos a seguir:

- Determinação dos comprimentos de onda mais sensíveis para as determinações de DQO.
- Determinação das faixas de linearidade das curvas de calibração para DQO alto e baixo teores;
- Otimização e Validação das metodologias por Análise de Medição–Variável Cruzada;
- Utilização do método para análise de amostra real (efluente lácteo)

## 5.1.2.1 Seleção dos comprimentos de onda para as determinações de DQO

Através do espectro de varredura da figura 17 para o  $\text{Cr}^{3+}$  (dicromato reduzido) foi possível selecionar o comprimento de onda com melhor absorbância para esta espécie de coloração verde.

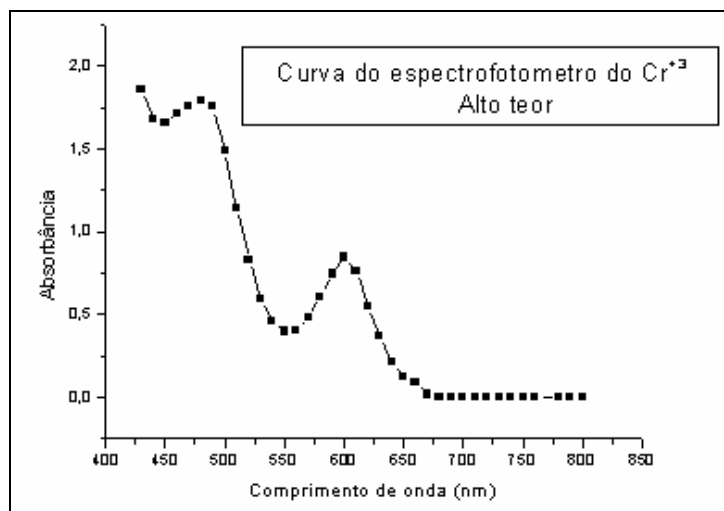


Figura 17. Espectro de absorção do íon  $\text{Cr}^{3+}$  empregando-se biftalato de potássio ( $2000 \text{ mg L}^{-1}$ ) como amostra.

Observa-se que o  $\lambda$  de 620 nm possui uma boa sensibilidade ( $a = 27,8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), sendo este comprimento de onda selecionado para as medidas espectrofotométricas de DQO de alto teor.

O mesmo procedimento foi realizado para plotar o espectro de varredura do  $\text{Cr}^{6+}$  (DQO baixo teor). Através do espectro de varredura da figura 18 para o  $\text{Cr}^{6+}$  (íon dicromato) foi possível selecionar o comprimento de onda com a melhor absorbância para esta espécie de coloração laranja.

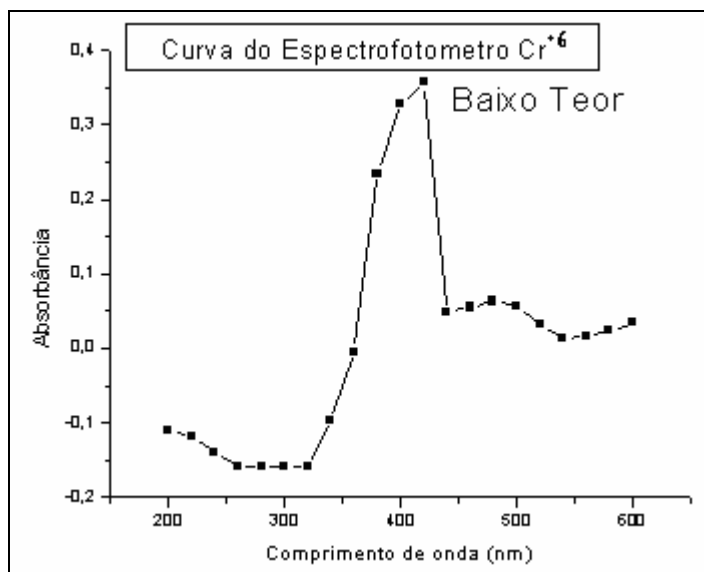


Figura 18. Espectro de absorção do íon Cr<sup>6+</sup> empregando-se biftalato de potássio (850 mg L<sup>-1</sup>) como amostra.

Observa-se que o  $\lambda$  de 420 nm possui uma boa sensibilidade ( $a = 235,3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), sendo este comprimento de onda selecionado para as medidas espectrofotométricas de DQO de baixo teor.

Comparando-se os valores obtidos dos espectros de absorção com os valores de referência segundo o *Standard Methods*, que admite comprimentos de onda otimizados de 640 nm para DQO de alto teor (determinação de Cr<sup>3+</sup> formado) e de 420 nm para DQO de baixo teor (determinação do Cr<sup>+6</sup> restante), os resultados mostraram-se concordantes.

#### 5.1.2.2 Determinação das faixas de linearidade das curvas de calibração para DQO alto e baixo teor

Para a validação do método, cada curva de calibração de DQO (alto e baixo teor) foi preparada com 17 pontos, a partir de diluições da solução padrão de biftalato de potássio a 2000 mg L<sup>-1</sup>. A tabela contendo os valores empregados para a elaboração das curvas analíticas foram anexados (Anexo I).

Após a digestão e análise espectrofotométrica, plotaram-se os gráficos com as médias das replicatas dos valores de absorbância, cujos perfis são mostrados nas figuras 19 e 20.

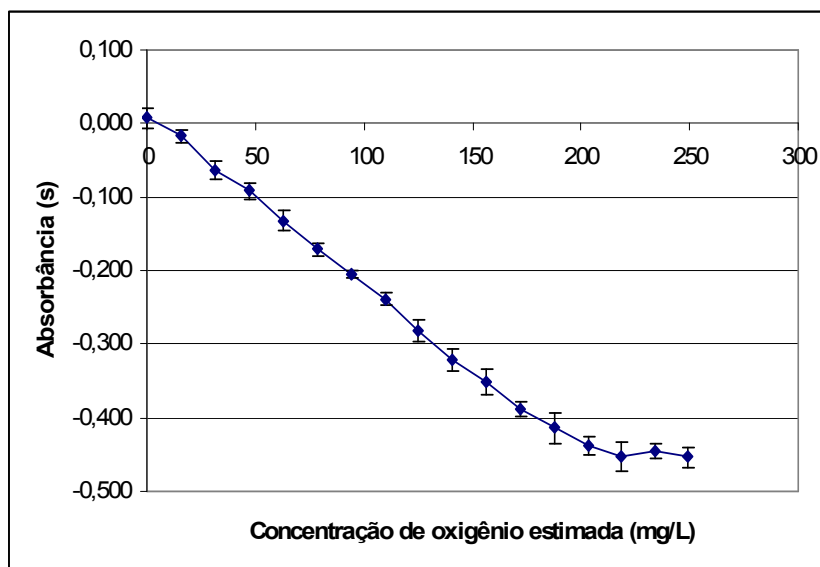


Figura 19. Perfil entre os valores de DQO para baixo teor com a média das replicatas (n=4), para determinação da faixa de linearidade.

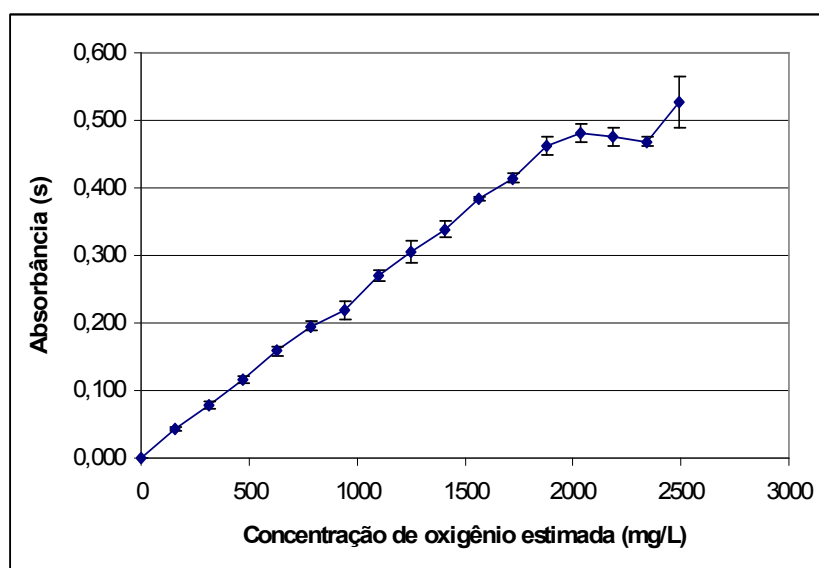


Figura 20. Perfil entre os valores de DQO para alto teor com a média das replicatas (n=4), para determinação da faixa de linearidade.

O comportamento descendente para DQO baixo teor e ascendente para DQO alto teor eram previstos, pois quando o método espectrofotométrico para DQO baixo teor é usado, a quantidade de íon dicromato restante é determinada. Neste caso, a quantidade do íon dicromato restante é inversamente proporcional à concentração de biftalato de potássio, o que resulta numa curva analítica com coeficiente angular negativo. Quando o método espectrofotométrico para DQO alto teor é usado, a quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  reduzido é determinada. Este valor é diretamente proporcional, pois quanto maior a quantidade de biftalato de potássio, maior é a oxidação pelo dicromato de potássio, que, conseqüentemente,

ocorre a formação de íons  $\text{Cr}^{3+}$  (forma reduzida) que são quantificados, resultando numa curva analítica de coeficiente angular positivo. Genericamente, o mecanismo de oxidação da matéria orgânica pode ser descrito conforme a semi-reação da equação 14.



Fazendo-se o cálculo de equivalência química tem-se (Eq. 15 e 16):

$$ne_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = ne_{\text{O}_2} \quad (15)$$

$$(N \times V)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \left( \frac{m}{E} \right)_{\text{O}_2} \quad (16)$$

Em que:

$ne_x$ : número de equivalente (eq);

$N$ : normalidade das soluções de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  utilizadas (eq  $\text{L}^{-1}$ );

$V$ : volume de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pipetado nos frascos (L);

$E$ : equivalente grama ( $E_{\text{O}_2} = 8$ ) (eq-g);

$m$ : massa (g) de  $\text{O}_2$  consumida na oxidação (da onde provém a palavra demanda).

A partir destas equações, calculou-se a massa de  $\text{O}_2$  máxima, proporcional à degradação do dicromato, determinando-se os limites teóricos como sendo iguais a 0,004 g e 0,0004 g de  $\text{O}_2$ , referentes as soluções de 1,0 eq  $\text{L}^{-1}$  e 0,1 eq  $\text{L}^{-1}$ , respectivamente. Com a equação 17, calcularam-se as concentrações de  $\text{O}_2$  para ambos os valores dos padrões de dicromato de potássio, que equivalem ao limite teórico de concentração na qual a lei de Beer-Lambert deve ser respeitada, sendo iguais a 200 mg  $\text{L}^{-1}$  e 2000 mg  $\text{L}^{-1}$ , respectivamente para baixo e alto teor de DQO.

$$C_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2} \times f}{V} \quad (17)$$

Em que:

$C$ : concentração de  $\text{O}_2$  (mg  $\text{L}^{-1}$ );

$m$ : massa de oxigênio obtida do cálculo de equivalência química (g);



*f*: fator de conversão (neste caso é igual a 1000).

*V*: volume de amostra contida no frasco de DQO (L).

Deste modo, pode-se observar nas figuras 19 e 20 que nas regiões acima das concentrações máximas de degradação equivalente ao dicromato, não há mais linearidade com o conjunto de pontos restantes, bem como, a não obediência a Lei de Beer-Lambert. Calculando-se as curvas analíticas, obedecendo-se os limites superiores teóricos, tem-se as equações lineares com as significativas correlações (Figuras 21 e 22).

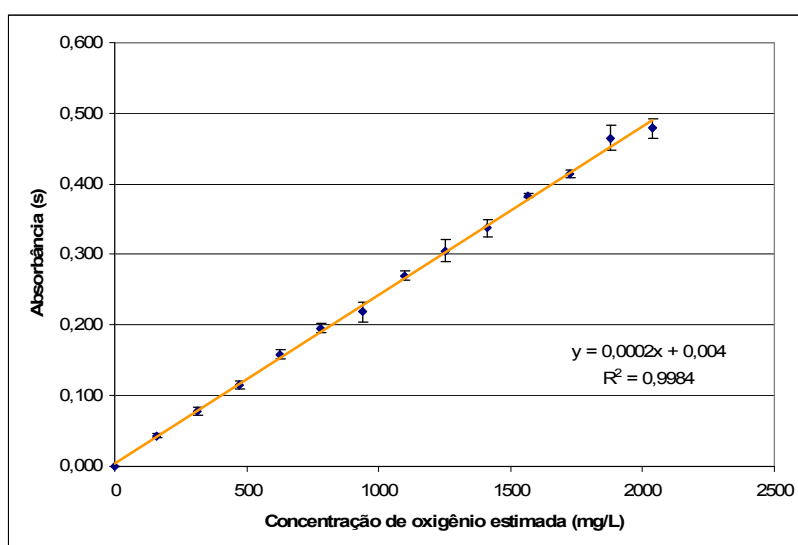


Figura 21. Curva analítica para alto teor de DQO, compreendido entre 0 a 2000 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>.

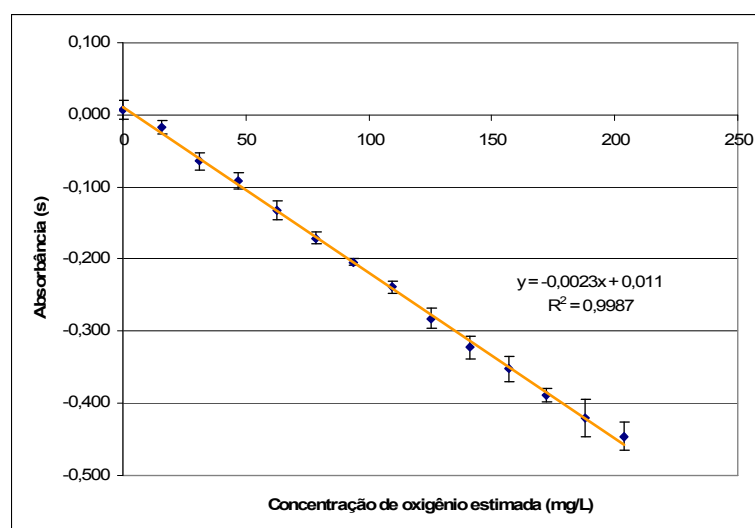


Figura 22. Curva analítica para baixo teor de DQO, compreendido entre 0 a 200 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>.

### 5.1.2.3 Otimização e Validação das metodologias por Análise de Medição – Variável Cruzada

Para validar os métodos de análise para DQO alto e baixo teores fez-se um estudo estatístico de Análise de Sistema de Medição do tipo Variável Cruzada, com 2 analistas e 2 medidas por analista, para 10 valores de concentração pré-determinado, num total de 40 medidas. O desvio padrão do processo foi de 0,2 e a largura da especificação adotada foi de 0,5 (o mesmo que 95 % de confiança).

#### 5.1.2.3.1 Validação da metodologia para DQO alto teor (200 a 2000 mg L<sup>-1</sup>)

Aplicando-se a técnicas de análise de medição por variável cruzada sobre os resultados das determinações de DQO alto teor, obtém-se os resultados apresentados nas tabelas 23 e 24.

Tabela 23 – Análise de Variância dos resultados das curvas analíticas de DQO alto teor.

<b>FV<sup>1</sup></b>	<b>GI<sup>2</sup></b>	<b>SQ<sup>3</sup></b>	<b>MQ<sup>4</sup></b>	<b>F<sup>5</sup></b>	<b>P<sup>6</sup></b>
Amostra	9	0,730812	0,081201	1786,716	0,000
Analista	1	2,25E-07	2,25E-07	0,004951	0,945
Interação	9	0,000409	4,54E-05	0,895953	0,546
Repet.	20	0,001015	5,07E-05		
<b>Total</b>	<b>39</b>	<b>0,732235</b>			

<sup>1</sup> fatores variáveis; <sup>2</sup> graus de liberdade; <sup>3</sup> soma dos quadrática; <sup>4</sup> média quadrática; <sup>5</sup> Fator F; <sup>6</sup> grau de confiança

Tabela 24 - Resultados da Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados das curvas analíticas de DQO alto teor.

	<b>Var</b>	<b>%</b>	<b>Desvio</b>
RR total	0,000051	0,249389	0,007122
Repetibilidade	0,000051	0,249389	0,007122
Reprodutibilidade	0,000000	0,000000	0,000000
Operador	0,000000	0,000000	0,000000
Interação	0,000000	0,000000	0,000000
Amostra	0,02029	99,750611	0,142439
<b>Total</b>	<b>0,020340</b>	<b>100,00</b>	<b>0,142617</b>

A partir da análise de variância dos resultados obtidos (Tabelas 23 e 24) pode-se observar que a maior variância foi em relação a amostra (padrões), provavelmente devido as diversas etapas de preparação intrínsecas ao procedimento experimental ( $\pm 99,75\%$ ), provavelmente sendo às várias medidas com volumes pequenos e diferentes o fator que veio a influenciar mais sobre os resultados. Em contrapartida, observa-se a repetibilidade dos resultados, com um percentual de aproximadamente 0,25 %, mostrando significativa precisão do método, pois este resultado diz respeito ao controle sob os erros sistemáticos e minimização sob os erros aleatórios. Em função destas análises, obteve-se um percentual de repetibilidade de 3,56 % e reprodutibilidade de 8,55 % para esta metodologia, valores considerados satisfatórios analiticamente.

#### 5.1.2.3.2 Validação de metodologia para DQO baixo teor (0 a 200 mg L<sup>-1</sup>)

Aplicando-se as mesmas ferramentas estatísticas adotadas anteriormente para os resultados experimentais de DQO baixo teor, obtêm-se os resultados das Tabelas 25 e 26.

Tabela 25 – Análise de Variância dos resultados das curvas analíticas de DQO baixo teor.

<b>FV</b>	<b>GI</b>	<b>SQ</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Amostra	9	0,458881	0,050987	958,37208	0,000
Analista	1	0,000035	0,000035	0,65827	0,438
Interação	9	0,000479	0,000053	0,94412	0,530
Repet.	10	0,000564	0,000056		
Total	29	0,459958			

<sup>1</sup> fatores variáveis; <sup>2</sup> graus de liberdade; <sup>3</sup> soma quadrática; <sup>4</sup> média quadrática; <sup>5</sup> Fator F; <sup>6</sup> grau de confiança

Tabela 26 - Resultados da Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados das curvas analíticas de DQO baixo teor.

	<b>Var</b>	<b>%</b>	<b>Desvio</b>
RR total	0,000051	0,330805	0,007507
Repetibilidade	0,000051	0,330805	0,007507
Reprodutibilidade	0,000000	0,000000	0,000000
Operador	0,000000	0,000000	0,000000
Interação	0,000000	0,000000	0,000000
Amostra	0,02029	99,669195	0,130299
<b>Total</b>	<b>0,020340</b>	<b>100,00</b>	<b>0,130515</b>

A partir da análise das informações contidas nas tabelas 25 e 26 pode-se observar um comportamento de variância similar aos obtidos à interpretação dos resultados da metodologia para alto teor de DQO, onde a variância da metodologia foi principalmente à natureza da amostra/padrão (variância de  $\pm 99,67\%$ ), seguido da variância na repetibilidade dos resultados, com um percentual de aproximadamente  $0,33\%$ . Também se observa que a variância devido a fatores de interação e questões operacionais não influenciaram sobre os resultados. Em função destas análises foi obtido um percentual de repetibilidade de  $3,75\%$  e reprodutibilidade de  $9,01\%$  para esta metodologia, sendo considerados satisfatórios analiticamente.

#### 5.1.2.4 Determinação da DQO em amostra real (efluente lácteo)

Ao analisar algumas amostras de efluente lácteo, amostrado do decantador da estação de tratamento de efluentes da antiga DANONE, obtiveram-se valores de DQO em torno de  $7207,5 \pm 603,5 \text{ mg L}^{-1}$  ( $n = 6$ ). Segundo laudos desta mesma unidade, a demanda química de oxigênio do efluente que sai da linha de produção e, então, sofre diluição antes de ser lançado no decantador possui uma DQO compreendida entre  $6000$  a  $8000 \text{ mg L}^{-1}$  (no decantador), por batelada produzida de leite pasteurizado e/ou outros produtos lácteos.

### 5.1.3 Análise de sólidos

Para a análise dos resultados de sólidos no efluente lácteo verificou-se a estabilidade, repetibilidade e variância dos resultados obtidos, de modo a verificar a eficiência analítica dos métodos adotados. Deste modo, utilizaram-se das seguintes ferramentas estatísticas: teste Q para a aceitação ou exclusão de determinado dado; teste t de *Student* para verificar a estabilidade dos pontos obtidos

Para melhor compreensão e discussão dos resultados, dividiu-se este tópico em subtópicos, como segue: sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos em suspensão (SS) e sólidos dissolvidos (SD). Para cada subtópico foram apresentados resultados de três triplicatas ( $n = 3$ ), num total de nove determinações para ST, STF, STV, SS e SD.

#### 5.1.3.1 Sólidos totais (ST)

Na tabela 27 são apresentados os resultados obtidos para a determinação de sólidos totais das amostras analisadas.

Tabela 27 – Concentrações de sólidos totais no efluente lácteo.

	Teste 1 (mg L <sup>-1</sup> )	Teste 2 (mg L <sup>-1</sup> )	Teste 3 (mg L <sup>-1</sup> )
	940,0	540,0	900,0
	830,0	700,0	720,0
	890,0	630,0	840,0
Média	886,7	623,3	820,0
desvio	45,0	65,5	74,8

Utilizando-se o coeficiente de rejeição Q com 90 % de confiança ( $Q_{90\% (n = 3)} \leq 0,94$ ) (BRUNS, SCARMINIO e BARROS NETO, 2003; PIMENETEL e BARROS NETO, 1995) pode-se verificar que não foi necessária a exclusão de dados apresentados na tabela 27, pois o coeficiente de rejeição Q calculado ( $Q_{calc}$ ) foi menor que o coeficiente de rejeição teórico, variando entre 0,31 a 0,69. Em função deste resultado, verificou-se que o método utilizado

para esta determinação não oscilou significativamente em função de possíveis erros sistemáticos, demonstrando coerência entre si.

Para a determinação das faixas de tolerância dos testes aplicou-se o teste t de *Student* com 95 % de confiança ( $t_{95\% (n=3)} = 4,30$ ). Em função das determinações, verificaram-se que as faixas de tolerância oscilaram em torno de  $886,7 \pm 45,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $623,3 \pm 65,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $820,0 \pm 74,8 \text{ mg L}^{-1}$  para o teste 1, teste 2 e teste 3, respectivamente. A partir das faixas de tolerância de cada teste calculou-se a faixa de tolerância geral, utilizando-se as seguintes expressões (eq. 18 e 19):

$$C_{\text{média geral}} = \frac{\sum C_{\text{médias}}}{n} \quad (18)$$

$$\sigma_{\text{médio}} = \sqrt{\sum \sigma^2} \quad (19)$$

Em que:

$C_{\text{média}}$ : teor de sólidos totais médio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$\sigma_{\text{médio}}$ : desvio padrão médio;

$C$ : concentração média obtida em cada um dos testes ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$\sigma$ : desvio padrão obtido em cada teste realizado;

Em função destas definições, a faixa de tolerância média foi de  $776,7 \pm 109,1 \text{ mg L}^{-1}$  e repetibilidade de 14,04 %. Para verificar a repetibilidade dos métodos dividiu-se o valor de desvio padrão médio pela média das médias (IZARIO FILHO, 1999). Os resultados obtidos do teste Q e teste t de *Student* demonstraram coerência entre si, havendo concordância para todos os dados obtidos.

#### 5.1.3.2 Sólidos totais fixos (STF)

Os resultados obtidos para a determinação de sólidos totais fixos nas amostras de efluente lácteo são apresentados na tabela 28.

Tabela 28 – Concentrações de sólidos totais fixos no efluente lácteo.

	Teste 1 (mg L <sup>-1</sup> )	Teste 2 (mg L <sup>-1</sup> )	Teste 3 (mg L <sup>-1</sup> )
	390,0	360,0	410,0
	330,0	260,0	390,0
	360,0	320,0	400,0
Média	360,0	313,3	400,0
Desvio	24,5	41,1	8,2

Aplicou-se o coeficiente de rejeição Q com 90 % de confiança ( $Q_{90\% (n=3)} \leq 0,94$ ) para avaliar a qualidade dos resultados obtidos e, também, se eram coerentes entre si. Verificou-se que não foi necessária a exclusão de dados, pois o coeficiente de rejeição Q calculado foi menor que o coeficiente de rejeição teórico  $Q_{90\% (n=3)}$ , onde os resultados variaram entre 0,40 a 0,60. Em função deste resultado, verifica-se que o método utilizado para esta determinação não oscilou significativamente em função de possíveis erros sistemáticos. Verificou-se, também, que os resultados apresentados estão coerentes entre si, quando comparados dentro de um mesmo grupo (teste).

Para a determinação das faixas de tolerância dos testes aplicou-se o teste t de *Student* com 95 % de confiança ( $t_{95\% (n=3)} = 4,30$ ). Em função destas determinações verificaram-se que as faixas de tolerância oscilaram em torno de  $360,0 \pm 24,5$ ,  $313,3 \pm 41,1$  e  $400,0 \pm 8,2$  mg L<sup>-1</sup> para os testes 1, teste 2 e teste 3, respectivamente. A partir das faixas de tolerância de cada teste pode-se calcular a faixa de tolerância geral, utilizando-se as equações 52 e 53, como sendo igual a  $357,8 \pm 48,5$  mg L<sup>-1</sup>. Estatisticamente aceitou-se o ponto que o teste t desconsidera, pois o teste Q é uma ferramenta estatística com melhor eficiência para a análise da qualidade dos pontos obtidos, enquanto que o teste t é utilizado para verificar a estabilidade e robustez do método empregado e se as médias entre si apresentam diferenças significativas, bem como, as faixas de tolerância de uma determinada distribuição. A repetibilidade do método foi de 13,57 %.

### 5.1.3.3 Sólidos totais voláteis (STV)

Os resultados obtidos para a determinação de sólidos totais voláteis em amostras de efluente são apresentados na tabela 29.

Tabela 29 – Concentrações de sólidos totais voláteis no efluente lácteo.

	Teste 1 (mg L <sup>-1</sup> )	Teste 2 (mg L <sup>-1</sup> )	Teste 3 (mg L <sup>-1</sup> )
	550,0	180,0	490,0
	500,0	440,0	330,0
	530,0	310,0	440,0
Média	526,7	310,0	420,0
Desvio	20,5	106,1	66,8

Os resultados obtidos para esta concentração representam a diferença de duas determinações experimentais (teor de sólidos totais e teor de sólidos fixos). Aplicando-se o teste t e teste Q, com 90 % de confiança ( $Q_{90\% (n=3)} \leq 0,94$ ), pode-se verificar que não foi necessária a exclusão de dados, pois o coeficiente de rejeição Q calculado foi menor que o coeficiente de rejeição teórico  $Q_{90\% (n=3)}$ , onde os resultados variaram entre 0,31 a 0,69. Em função deste resultado verifica-se que não oscilou significativamente em função de possíveis erros sistemáticos, demonstrando coerência entre si quando comparados os dados dentro de um mesmo grupo (teste).

Para a determinação das faixas de tolerância dos testes aplicou-se o teste t de *Student* com 95 % de confiança ( $t_{95\% (n=3)} = 4,30$ ). Em função destas determinações de STV, verificaram-se que as faixas de tolerância, ou intervalos de confiança, variaram em torno de  $526,7 \pm 20,5$ ,  $310,0 \pm 106,1$  e  $420,0 \pm 66,8$  mg L<sup>-1</sup> para o testes 1, teste 2 e teste 3, respectivamente. O resultado da faixa de tolerância geral, calculado a partir das equações 52 e 53, foi igual a  $418,9 \pm 127,0$  mg L<sup>-1</sup>. Em função deste resultado, verifica-se que estas determinações apresentaram diferenças significativas entre si, possivelmente devido a características intrínsecas ao efluente.

Do ponto de vista estatístico foi verificado que os testes Q e t de *Student* foram eficientes para determinar e avaliar a qualidade dos resultados obtidos, e estimar a robustez da metodologia. A repetibilidade da metodologia para a determinação de sólidos totais voláteis foi de 29,3 %. Em termos estatísticos o método empregado pode ser aceitável para a determinação de sólidos voláteis, entretanto, o mesmo precisaria de melhores adequações, pois o valor de repetibilidade está na máxima percentagem aceitável, que compreende entre 10 a 30 % (DOMENECH, 2008; RIBEIRO e FERREIRA, 2008).



#### 5.1.3.4 Sólidos em suspensão (SS)

A seguir são apresentados os resultados obtidos para a determinação de sólidos suspensos nas amostras de efluente lácteo analisadas (tab. 30).

Tabela 30 - Concentração de sólidos suspensos no efluente lácteo.

	<b>Teste 1 (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Teste 2 (mg L<sup>-1</sup>)</b>
	650,0	760,0
	650,0	790,0
	690,0	790,0
Média	663,3	780,0
Desvio	18,9	14,1

Ao aplicar o teste Q para o conjunto de dados obtidos verificou-se que o coeficiente de rejeição Q calculado foi menor que o coeficiente de rejeição teórico  $Q_{90\% (n = 3)}$ , onde os resultados variaram entre 0,0 a 0,94. Em função deste resultado pode verificar que o método utilizado para esta determinação não oscilou significativamente, demonstrando coerência entre si quando os dados são comparados dentro de um mesmo grupo. Com relação aos resultados obtidos após aplicação do teste t (95 % de confiança,  $t_{95\% (n = 3)} = 4,30$ ), os intervalos de confiança foram determinados como sendo:  $663,3 \pm 18,9$  e  $780,0 \pm 14,1$  para o teste 1 e teste 2, respectivamente. Verificou-se que a faixa de tolerância média foi de  $721,7 \pm 23,6 \text{ mg L}^{-1}$  e a repetibilidade de 3,27 %. Para valores de repetibilidade inferiores a 10 %, estatisticamente mostra que o método apresenta boa eficiência analítica (DOMENECH, 2008).

#### 5.1.3.5 Sólidos dissolvidos (SD)

Os resultados obtidos para a determinação de sólidos dissolvidos em amostras do efluente lácteo são apresentados na tabela 31.

**Tabela 31 - Concentração de sólidos dissolvidos no efluente lácteo.**

	Teste 1 (mg L <sup>-1</sup> )	Teste 2 (mg L <sup>-1</sup> )
	290,0	620,0
	170,0	430,0
	200,0	550,0
Média	220,0	533,3
Desvio	51,0	78,5

Aplicando-se o coeficiente de rejeição Q com 90 % de confiança verifica-se que não foi necessária a exclusão de dados dos testes avaliados (1 e 2), pois o coeficiente de rejeição Q calculado foi menor que o coeficiente de rejeição teórico  $Q_{90\% (n = 3)}$ , onde os resultados variaram entre 0,25 a 0,75. Em função destes resultados, pode-se verificar que o método utilizado para esta determinação de SD não oscilou significativamente em função de possíveis erros sistemáticos, demonstrando coerência entre si, quando os dados são comparados dentro de um mesmo grupo.

A determinação das faixas de tolerância, aplicando-se o teste t de *Student* com 95 % de confiança ( $t_{95\% (n = 3)} = 4,30$ ), apresentou uma oscilação em torno de  $220,0 \pm 51,0$  e  $533,3 \pm 78,5$  mg L<sup>-1</sup> para o teste 1 e 2, respectivamente. Verificou-se que a faixa de tolerância média foi de  $376,7 \pm 93,6$  mg L<sup>-1</sup>.

Para a determinação das faixas de tolerância dos testes aplicou-se o teste t de *Student* com 95 % de confiança ( $t_{95\% (n = 3)} = 4,30$ ). Em função destas determinações verificaram-se as faixas de tolerância oscilaram em torno de  $220,0 \pm 51,0$  mg L<sup>-1</sup> e  $533,3 \pm 78,5$  mg L<sup>-1</sup> para o teste 1 e 2, respectivamente. Verificou-se que a faixa de tolerância média foi de  $376,7 \pm 93,6$  mg L<sup>-1</sup>. Observou-se um valor de repetibilidade igual a 24,9 %, o que representa a necessidade de maiores ajustes da metodologia empregada (DOMENECH, 2008).

#### 5.1.3.6 Determinação de sólidos para a caracterização do efluente lácteo da DANONE e Yakult

Após avaliação das metodologias empregadas para as determinações de sólidos puderam-se apresentar os valores das determinações nos efluentes de trabalho (Tabela 32).

Tabela 32 – Concentrações dos sólidos no efluente lácteo oriundo da DANONE e da Yakult.

	DANONE	Yakult
ST (mg L <sup>-1</sup> )	1370,0 ± 573,8	3840,1 ± 50,2
STF (mg L <sup>-1</sup> )	335,2 ± 106,1	520,4 ± 60,1
STV (mg L <sup>-1</sup> )	890,1 ± 104,1	3220,5 ± 60,1
SS (mg L <sup>-1</sup> )	395,9 ± 163,0	--
SD (mg L <sup>-1</sup> )	535,7 ± 360,6	--

As diferenças dos resultados de teores de sólidos entre a DANONE e Yakult deveram-se, principalmente, às características específicas dos rejeitos de produção e do tipo de leite empregado para o processamento. A Yakult utiliza leite desnatado para o processamento de derivados lácteos, enquanto que o leite empregado pela DANONE era somente pasteurizado e com alto teor de óleos e graxas (por volta de 4000 mg L<sup>-1</sup>), para um processamento de sobremesas e iogurtes. Os sólidos totais têm efeito marcante na firmeza do gel do iogurte que, em geral, quanto maior a percentagem de sólidos, mais firme é o produto. No iogurte batido, a percentagem de sólidos não gordurosos deve estar na faixa de 8,5 a 10 %. O produto tradicional que é mais firme contém, em média, 12 % de sólidos não gordurosos (MEDEIROS et al, 2006).

#### 5.1.4 Nitrogênio amoniacal e orgânico

Definido o comprimento de onda para o método, realizaram-se as determinações espectrofotométricas para a elaboração da curva analítica. Os valores de absorvância médios são apresentados na tabela 33, em função de cada concentração dos padrões de N-NH<sub>3</sub>. Com estes resultados de concentrações de N e das respectivas absorvâncias confeccionou-se a curva analítica (Figura 23).

Tabela 33 – Valores médios de absorvância para cada padrão, na determinação espectrofotométrica de N-NH<sub>3</sub> em 420 nm (n=2).

Pontos	[N] ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Absorvância
Branco	0	0
1	10,16	0,058
2	20,32	0,123
3	30,48	0,201
4	40,64	0,301
5	50,8	0,386
6	60,96	0,460
7	71,12	0,540
8	81,28	0,603
9	91,44	0,706

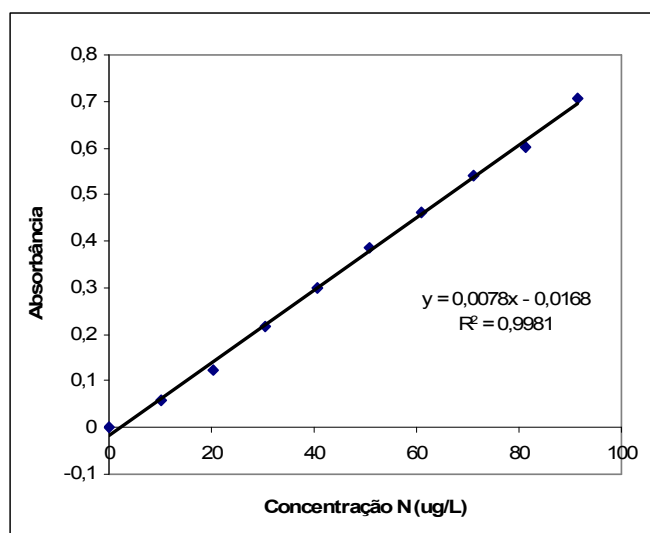


Figura 23 - Curva analítica para a determinação espectrofotométrica de nitrogênio amoniacal e orgânico no efluente laticínista.

Pode-se verificar, a partir do ajuste linear, que os dados obtidos foram ajustados linearmente na faixa de concentração estudada, com significativa correlação ( $R = 0,998$ ). As concentrações de nitrogênio amoniacal em amostras da DANONE e Yakult variaram em  $0,14 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,94 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . Quanto às determinações de nitrogênio orgânico foram obtidos valores entre  $0,48 \pm 0,081 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,32 \pm 0,020 \text{ mg L}^{-1}$  para as amostras da DANONE e Yakult, respectivamente. O nitrogênio presente em amostras de efluente lácteo decorre da degradação de proteínas contidas no leite, entre elas a caseína (QUICK, 1974). Em

função do beneficiamento e processamento do leite, as concentrações de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal, contidas nas águas residuárias, podem variar de 16,5 a 1048,0 mg L<sup>-1</sup> e 0,25 a 57,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (BANU et al, 2008; NDEGWA et al, 2007).

### **5.1.5 Fósforo Total**

Para a determinação de fósforo nas amostras do efluente lácteo, primeiramente, verificou-se a adequação e as influências da matriz da amostra investigada sobre a metodologia utilizada, que, neste caso, foi a *Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric Method* (4500 - P C) do *Standard Methods* (APHA-AWWA, 1998).

#### **5.1.5.1 Otimização e Validação da metodologia para determinação de fósforo em efluente lácteo**

Os conjuntos de dados destas análises encontram-se anexado (Anexo J). Fez-se a análise dos resultados obtidos por 2 analistas. Cada analista elaborou três curvas analíticas com dez pontos cada, num total de 6 curvas de calibração. A análise de variância para a verificação da estabilidade dos dados obtidos e a robustez da metodologia, bem como, o tratamento estatístico para verificar os erros sistemáticos e aleatórios em função dos analistas é mostrado nas tabelas 34 e 35, respectivamente.

Tabela 34 - Resultados da Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados obtidos para as curvas analíticas, para a determinação espectrofotométrica de fósforo em efluente lácteo.

	<b>Var</b>	<b>%</b>	<b>Desvio</b>
RR total	0,000002	0,11	0,00155991
Repetibilidade	0,000002	0,11	0,00155991
Reprodutibilidade	0,000000	0,00	0
Operador	0,000000	0,00	0
Interação	0,000000	0,00	0
Amostra	0,00225	99,89	0,04746186
Total	0,002255	100,00	0,04748748

Tabela 35 - Análise de Variância dos resultados das curvas analíticas para a determinação de fósforo em efluente lácteo.

	<b>FV<sup>1</sup></b>	<b>gl<sup>2</sup></b>	<b>SQ<sup>3</sup></b>	<b>MQ<sup>4</sup></b>	<b>F<sup>5</sup></b>	<b>P<sup>6</sup></b>
Amostra		4	0,054	0,013516	19309,238	0,000
Analista		1	0,000	0,000001	0,762	0,432
Interação		4	0,000	0,000001	0,288	0,882
Repetibilidade		20	0,000	0,000002		
Total		29	0,054117867			

<sup>1</sup> fatores variáveis; <sup>2</sup> graus de liberdade; <sup>3</sup> soma quadrática; <sup>4</sup> média quadrática; <sup>5</sup> Fator F; <sup>6</sup> grau de confiança

Em função dos percentuais de repetibilidade (0,78 %) e reprodutibilidade (1,87 %), pode-se dizer que o método apresenta robustez analítica. Com relação aos valores obtidos para a concentração de fósforo no efluente lácteo, observa-se que a maior variância dos resultados ocorreu em função da natureza da amostra analisada ( $\pm 99,89$  %), possivelmente devido a erros determinados de método, como por exemplo, a digestão parcial dos carboidratos, não permitindo a formação de fosfatos solúveis.

As concentrações de fósforo total nas amostras de efluente lácteo analisadas oscilaram em  $7,70 \pm 6,98$  mg L<sup>-1</sup> e  $1,38 \pm 0,46$  mg L<sup>-1</sup> para o efluente da DANONE e Yakult, respectivamente.

### 5.1.6 Óleos e graxas

Verificou-se a estabilidade e robustez da metodologia empregada, através da análise estatística dos resultados, utilizando-se o teste t.

Aplicou-se o teste-t do tipo mono-caudal ( $\mu_0 = \mu_1 \leq \mu_0$ ), para um conjunto de 8 amostras ( $\mu_0 = 4000 \text{ mg L}^{-1}$ ), e intervalo de confiança de 95 %. Os resultados obtidos nesta análise estatística são apresentados na tabela 36.

**Tabela 36 – Análise estatística empregando-se o teste-t nos resultados obtidos para as determinações de óleos e graxas (n=8).**

<b>Fatores</b>	<b>resposta</b>
Média ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3997,5
Desvio Padrão ( $\text{mg L}^{-1}$ )	8,0
N	8
Repetibilidade (%)	2,65
P-valor	0,985

A partir dos resultados obtidos verifica-se que a concentração média de óleo e graxa foi de  $3997,5 \pm 8,0 \text{ mg L}^{-1}$  no efluente bruto (DANONE), o que está de acordo com a faixa de concentração média ( $\mu_0 = 4000 \text{ mg L}^{-1}$ ) que a empresa observava em suas análises de rotina. Os resultados apresentaram repetibilidade analiticamente satisfatória (2,65 %) e nível confiança oscilando em 98,5 %. O efluente obtido da Yakult não apresentou teor de óleo e graxa ( $\leq 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Isto se deve ao fato da Yakult utilizar somente leite desnatado para o processamento de seus produtos fermentados.

### 5.1.7 Análise elementar via espectrometria de absorção atômica (AAS) e emissão atômica ICP OES

Através de um planejamento fatorial completo ( $2^4$ ), testou-se a influência de alguns parâmetros na digestão da amostra láctea, avaliada sobre o sinal de resposta dos elementos de interesse (As, Al, Ca, Cd, Fe, Mg e Pb), determinados por espectrometria de absorção

atômica. Os parâmetros analisados foram: 1) mistura ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{HNO}_3$ ; 1:1 v/v ou 2:1 v/v); 2) adição ou não de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3) aquecimento (em chapa ou em banho de areia); e 4) homogeneização (mecânica ou ultra-som). O sinal analítico obtido durante a atomização do elemento na determinação espectrométrica foi o fator de resposta: “quanto maior o sinal analítico, mais eficiente foram os procedimentos de abertura da amostra”.

A tabela 37 mostra os resultados analíticos da determinação dos elementos arsênio (As), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) via ETAAS, e cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) via FAAS, em amostras do efluente lácteo bruto. Encontram-se na tabela 38 os resultados obtidos para a determinação elementar da mesma amostragem, via ICP OES.

Tabela 37 – Concentrações analíticas das determinações espectrométrica de As, Ca, Cd, Mg e Pb, segundo planejamento fatorial completo de  $2^4$  aplicado na digestão da amostra láctea (n=2).

Nº do exp.	As ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
1	0,39	9,78	0,15	0,369	77,80
2	0,68	15,22	0,08	0,087	42,30
3	0,85	18,23	0,07	0,187	20,80
4	1,20	12,17	0,04	0,087	63,90
5	0,35	17,83	0,01	0,097	16,10
6	0,96	12,94	0,00	0,117	0,80
7	0,81	13,74	0,00	0,132	1,70
8	1,21	14,21	0,00	0,119	0,00
9	0,72	16,43	0,02	0,204	0,10
10	1,13	9,52	0,06	0,180	0,30
11	0,92	8,71	0,00	0,168	0,40
12	1,20	10,58	0,42	0,108	6,90
13	0,94	9,39	0,08	0,244	0,00
14	1,16	4,65	0,00	0,220	3,60
15	1,17	4,31	0,01	0,220	0,00
16	1,53	9,36	0,00	0,237	0,00



Tabela 38 – Concentrações analíticas das determinações por ICP OES de Al, Ca, Fe e Mg, segundo planejamento fatorial completo de  $2^4$  aplicado na digestão da amostra láctea (n=2).

Nº do exp.	Al (mg L <sup>-1</sup> )	Ca (mg L <sup>-1</sup> )	Fe (mg L <sup>-1</sup> )	Mg (mg L <sup>-1</sup> )
1	0,0135	≤ 0,0622	0,2970	≤ 0,0164
2	0,0183	0,1761	0,4195	≤ 0,0164
3	0,0319	0,2760	0,4745	≤ 0,0164
4	0,0385	0,4705	0,5660	0,0245
5	0,0521	0,8785	0,7940	0,0799
6	0,0337	0,7150	0,5980	0,0322
7	0,0241	0,1073	0,4020	0,0212
8	0,0416	0,5650	0,5195	0,0451
9	0,0274	0,1748	0,6275	0,0252
10	0,0440	0,6050	0,6465	0,0367
11	0,0193	0,0907	0,4210	0,0265
12	0,0329	0,1344	0,4890	0,0231
13	0,0836	1,6700	0,8290	0,0789
14	0,0370	0,3270	0,5395	0,0309
15	0,0614	0,5865	0,7600	0,0990
16	0,0732	0,6055	0,8095	0,0698

Com a técnica de EAA-Chama não foi possível determinar Fe e Al nas amostras investigadas, pois as concentrações destes no efluente analisado foram menores que os limites de detecção instrumental (LDI), e que os limites de quantificação (LQ). Os LQs para Al e Fe foram 0,94 mg L<sup>-1</sup> e 1,037 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A não detecção destes elementos pode ser devido ao tipo de metodologia empregada para o preparo da amostra, mostrando que não é a mais adequada para a análise destes elementos, onde as interferências da matriz podem ter influenciado no sinal analítico para a determinação em EAA-Chama. Em contra partida, estes elementos puderam ser detectados pela técnica de ICP OES, e a concentração do íon ferroso foi detectado quando se empregou a espectrofotometria pelo método da fenantrolina.

Com relação às determinações feitas por ICP OES verificou-se, em primeiro instante, a depreciação do sinal analítico para Ca e Mg, entretanto, esta técnica possibilitou quantificar os elementos Fe e Al. Para os elementos As, Cd e Pb, todos os ensaios apresentaram valores inferiores ou iguais aos limites de quantificação, que foi de 0,038, 0,006 e 0,055 mg L<sup>-1</sup> para As, Cd e Pb, respectivamente. Um dos possíveis fatores para a depreciação do sinal analítico deveu-se ao uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagente para a digestão das amostras. O fator limitante para o uso de ácido sulfúrico para as determinações elementares na ordem de grandeza de 10<sup>-6</sup> g, deve-se ao fato deste ácido apresentar muitas impurezas, o que acarretaria num incremento do

sinal do branco e, conseqüentemente, das amostras, além das interferências na atomização e na viscosidade.

Com os resultados obtidos pode-se fazer um estudo estatístico detalhado, para melhor determinar os efeitos dos fatores e respectivas interações dos parâmetros da digestão sobre a resposta de cada analito.

#### 5.1.7.1 Otimização metodológica para determinação de As

Primeiramente são apresentados os efeitos dos principais fatores (Figura 24) sobre os resultados de As.

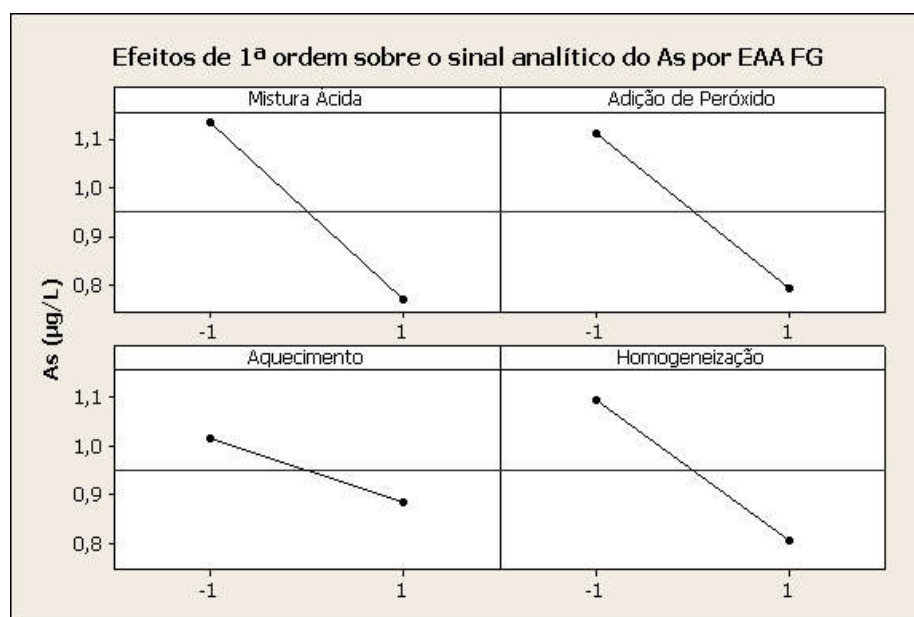


Figura 24. Efeitos de interação dos principais fatores para As, via EAA-FG.

Ao analisar a figura acima se pode observar significativa influência dos fatores principais estudados sobre o sinal de resposta do arsênio. As melhores condições analíticas, para o maior sinal de resposta e otimização da metodologia, foram para as condições em menor nível para todos os fatores investigados. Mesmo que o As seja capaz de formar uma infinidade de compostos facilmente volatilizados, verificou-se que pode utilizar a homogeneização por ultra-som e o aquecimento direto em chapa, obtendo respostas mais significativas do ponto de vista analítico, que as condições que aparentavam ser mais brandas

(FELDMANN, 2008; KORN, 2008). A seguir são apresentados os efeitos das interações de 2ª ordem (Figura 25).

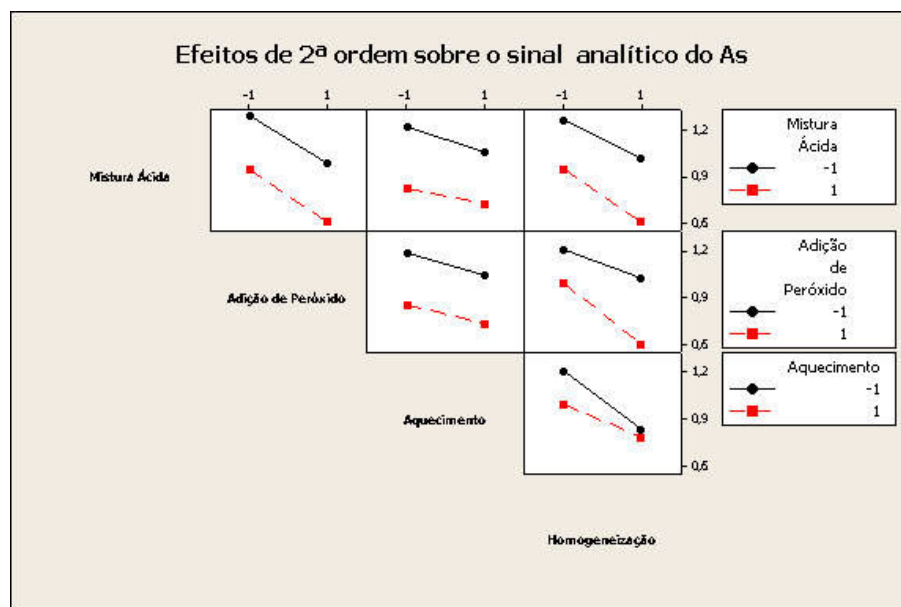


Figura 25 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do As, via EAA-FG.

Pode-se observar que os efeitos de 2ª ordem e interações não foram significativos, mostrando não ter sinergismo entre os pares de fatores. Ratificando-se as análises obtidas e apresentadas nas figuras 22 e 23, elaborou-se um gráfico contendo a análise de Pareto (FIGURA 24) para os efeitos sob a resposta de As (quanto mais analito detectável, melhor). Este tratamento estatístico é empregado para verificar quais fatores e interações influem de modo significativo sob a resposta do que se deseja analisar, dentro de um intervalo de confiança especificado.

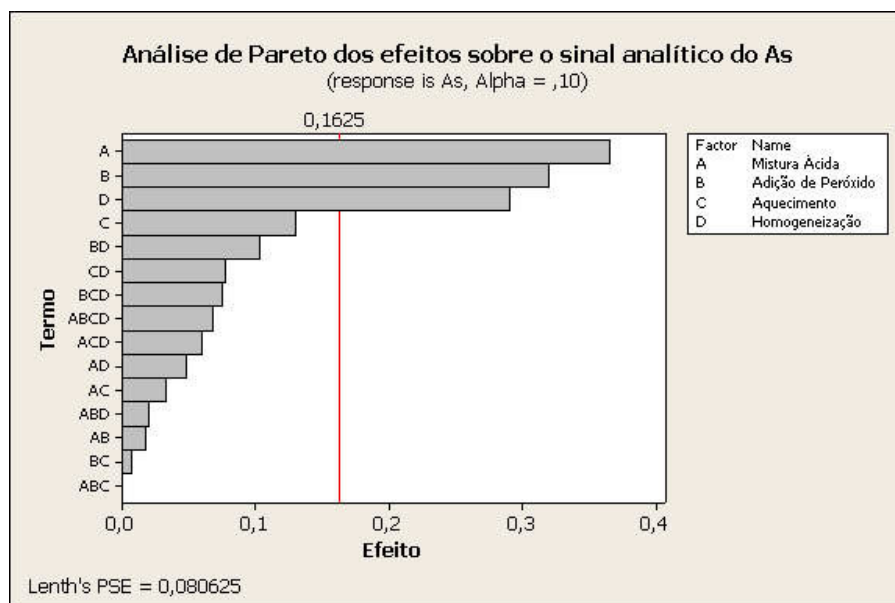


Figura 26 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de As, via EAA-FG.

Na análise de Pareto (confiança de 90 %) verificam-se que os efeitos devido à mistura ácida, adição de peróxido e homogeneização são os que influenciam de maneira significativa para promover o incremento do sinal analítico. Observou-se que o aquecimento não foi significativo, possivelmente devido à espécie em que se encontra no momento da digestão e à eficiência do aquecimento.

Em função das respostas analíticas, associadas aos estudos estatísticos, verifica-se que para a obtenção de um maior sinal analítico de As nas amostras lácteas, deve-se trabalhar com mistura ácida  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$  (1:1 v/v), sem adição de peróxido e com homogeneização com ultra-som. Com relação à forma de aquecimento, pode-se, como discutido anteriormente, trabalhar com aquecimento direto em chapa, sem que haja perda do analito por evaporação e/ou volatilização. As condições analíticas em que observou-se o maior sinal analítico do As são apresentados na tabela 39.

Tabela 39 - Otimização dos parâmetros metodológicos para determinação de As, via EAA-Forno de Grafite.

Parâmetro	Condições de trabalho
Mistura ácida	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ (1:1 v/v)
Homogeneização	Ultra-som
Adição de $\text{H}_2\text{O}_2$	Sem $\text{H}_2\text{O}_2$
Aquecimento	Direto em placa aquecedora

### 5.1.7.2 Otimização metodológica para determinação de Al

Os efeitos dos principais fatores na determinação de alumínio por ICP OES são apresentados na figura 27.

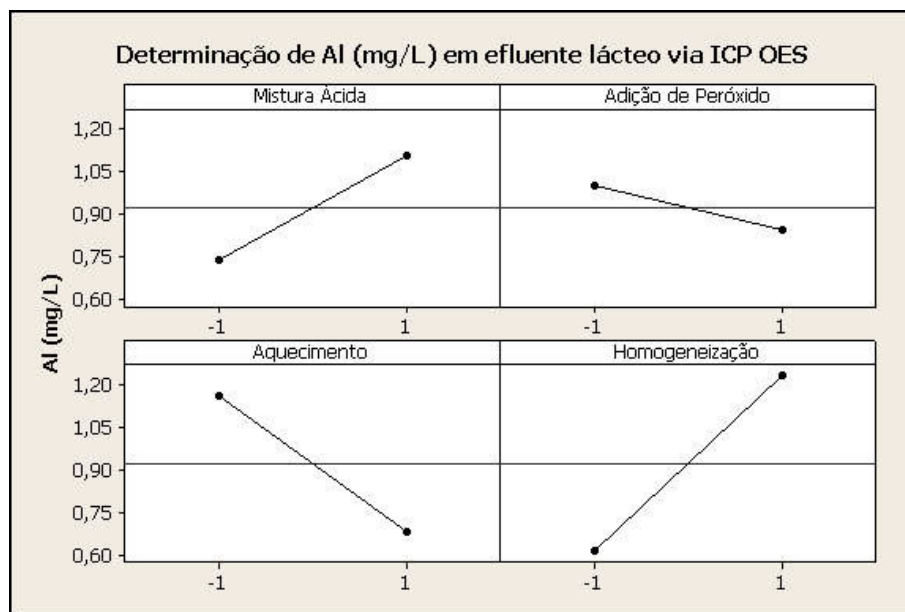


Figura 27 - Efeitos de interação dos principais fatores para Al, via ICP OES.

Na análise da figura 27 pode-se determinar os melhores parâmetros para o preparo das amostras (digestão) e subsequente determinação do Al. Para o incremento do sinal analítico se deve empregar uma mistura ácida (2:1 v/v) e não deve haver adição de peróxido. Tanto no aquecimento quanto na homogeneização, observa-se um incremento de duas vezes do sinal analítico nas seguintes condições: aquecimento direto em chapa e homogeneização mecânica. As melhores condições analíticas, onde se observou um maior sinal do elemento Al para a determinação de Al via ICP OES, encontra-se na tabela 40. Verificou-se, também, se os parâmetros investigados promoviam interações de 2ª ordem significativas, conforme apresentado na figura 28.

Tabela 40 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Al, via ICP OES.

Parâmetro	Condições de trabalho
Mistura ácida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HNO <sub>3</sub> (2:1 v/v)
Homogeneização	Manual (30 min)
Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Aquecimento	direto em chapa

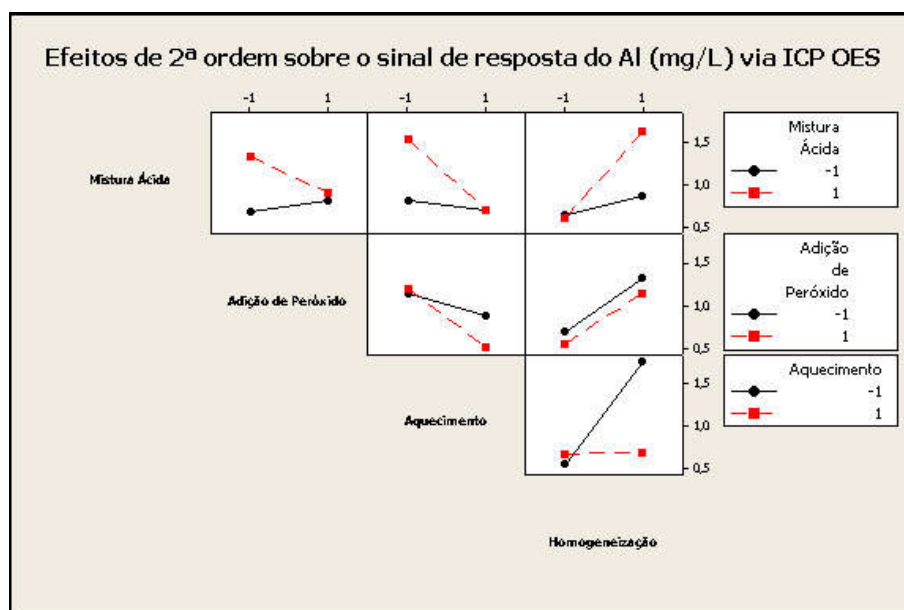


Figura 28 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Al, via ICP OES.

Novamente se observa que o aquecimento e a homogeneização foram fatores determinantes para o incremento do sinal analítico deste elemento. Ao analisar o efeito de 2ª ordem entre aquecimento e homogeneização observam-se variações das concentrações de Al em até três vezes. Em condições de aquecimento em banho de areia e homogeneização por ultra-som, obtiveram-se concentrações de Al nas amostras por volta de 0,5 mg L<sup>-1</sup>, enquanto nas condições em que o aquecimento foi direto em chapa e a homogeneização foi mecânica, as concentrações de Al oscilaram em 1,5 mg L<sup>-1</sup>. A análise em função de Pareto, com 90 % de confiança, para a determinação do elemento Al por ICP OES é mostrado na figura 29.

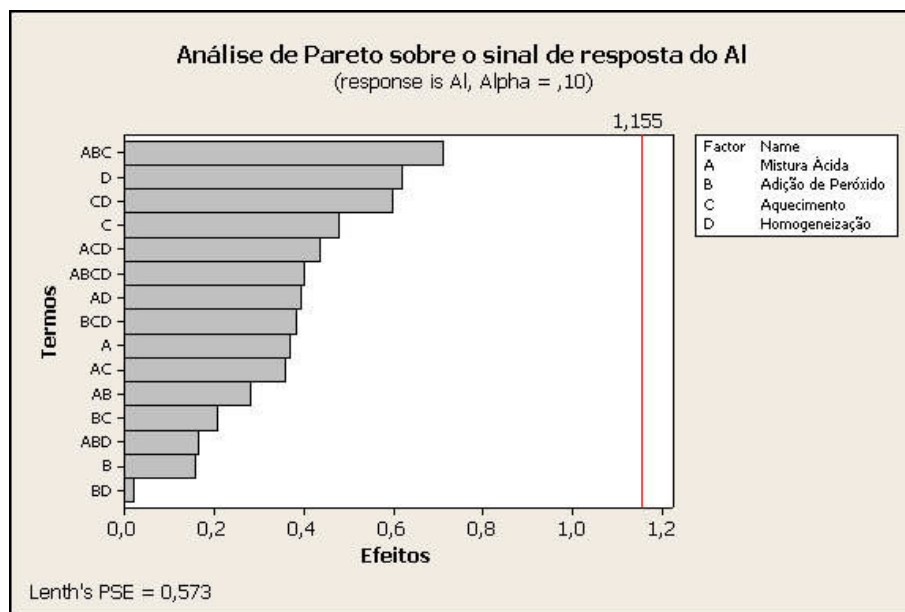


Figura 29 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Al, via ICP OES.

A partir da análise de Pareto verificou-se que os níveis empregados para o incremento significativo do sinal analítico não apresentaram influências significativas sob o sinal analítico do Al. Embora o aquecimento e a homogeneização, bem como a interação de 2ª ordem desses fatores tenham sido mais significativos que o restante dos fatores analisados, observou-se que nenhum desses fatores acarretou no incremento do sinal analítico de Al de modo significativo, segundo a análise de Pareto.

### 5.1.7.3 Otimização metodológica para determinação de Ca

Os efeitos dos principais fatores na determinação de cálcio por EAA-Chama são apresentados na figura 30.

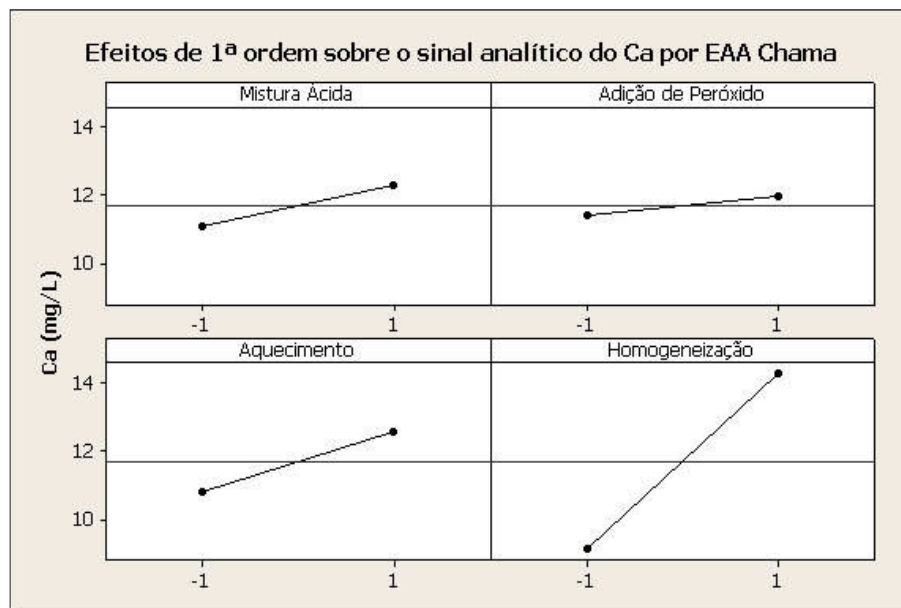


Figura 30 - Efeitos de interação dos principais fatores para Ca, via EAA-Chama.

Dentre os parâmetros avaliados na determinação de Ca por FAAS, verifica-se a homogeneização mecânica foi a influência mais significativa sobre o sinal deste analito. Este resultado pode inferir que, devido às condições drásticas de temperatura e pressão (KORN, 2008), resultantes da seqüência de colapsos das microbolhas geradas no processo de homogeneização por ultra-som, estivesse havendo não somente a mineralização da matéria orgânica, como, também, a perda do elemento por volatilização, possivelmente. Verificou-se, também, se os parâmetros investigados promoviam interações de 2ª ordem significativas, conforme apresentado na figura 31.

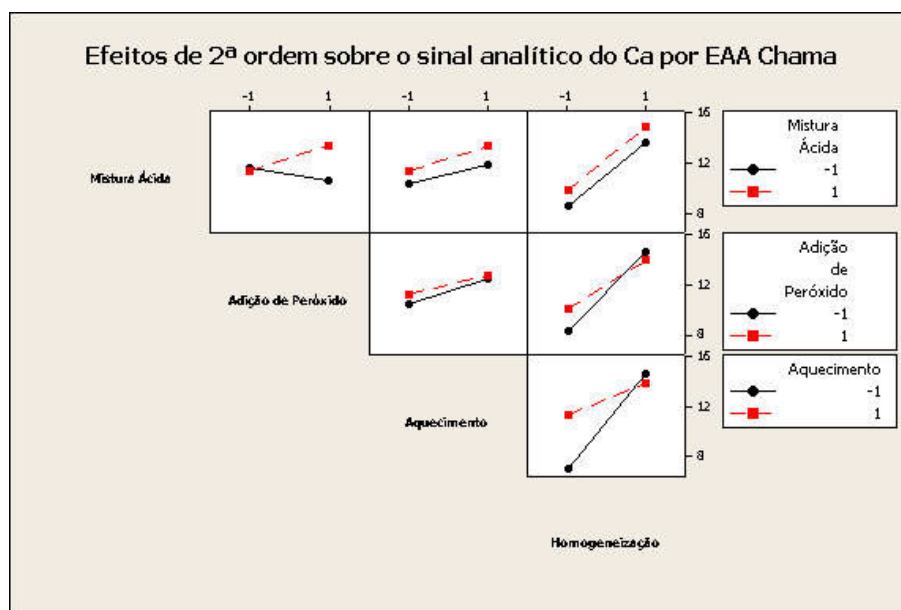


Figura 31 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Ca, via EAA-Chama.



Ao analisar os efeitos sobre a resposta de cálcio em função das interações, verificou-se a ocorrência de efeitos de interação de 2º ordem entre aquecimento e homogeneização. Verificou-se neste caso, maior resposta do analito quando se fez homogeneização por agitação mecânica. A análise de Pareto (90 % confiança) dos diversos efeitos sobre a resposta analítica do Ca é apresentados a seguir (Figura 32).

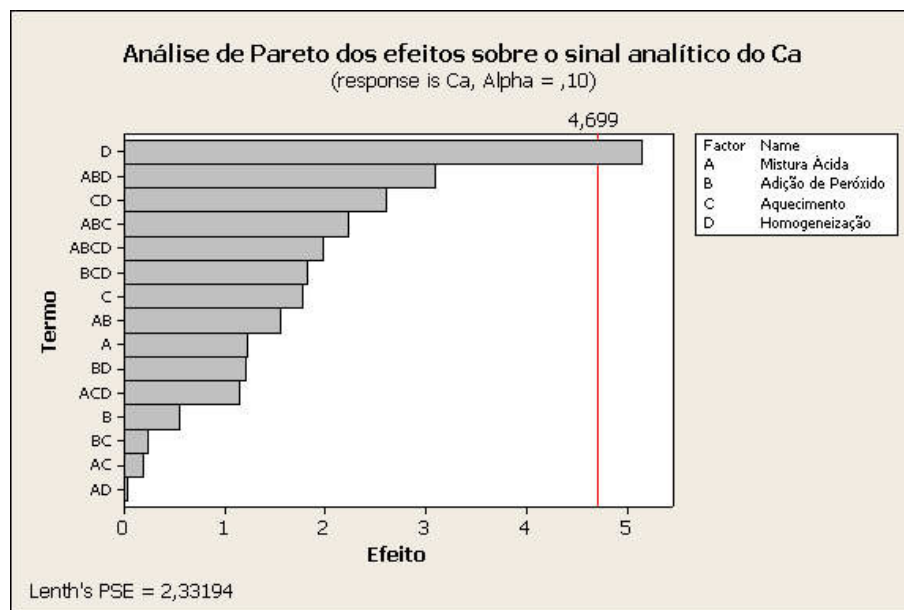


Figura 32 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Ca, via EAA - Chama.

Como confirmado na análise de Pareto, quando as amostras foram homogeneizadas mecanicamente verificou-se um significativo aumento sobre o sinal do-analítico cálcio. Na tabela 41 encontram-se as melhores condições analíticas para a determinação espectrométrica de Ca em efluente lácteo.

Tabela 41 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Ca, via EAA-Chama.

Parâmetro	Condições de trabalho
Mistura ácida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HNO <sub>3</sub> (2:1 v/v)
Homogeneização	Mecânica
Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Com
Aquecimento	Em banho de areia

#### 5.1.7.4 Otimização metodológica para determinação de Cd

A seguir são apresentados os efeitos dos fatores principais (Figura 33) sobre o sinal de resposta do Cd, na determinação por ETAAS (ou EAA-FG).

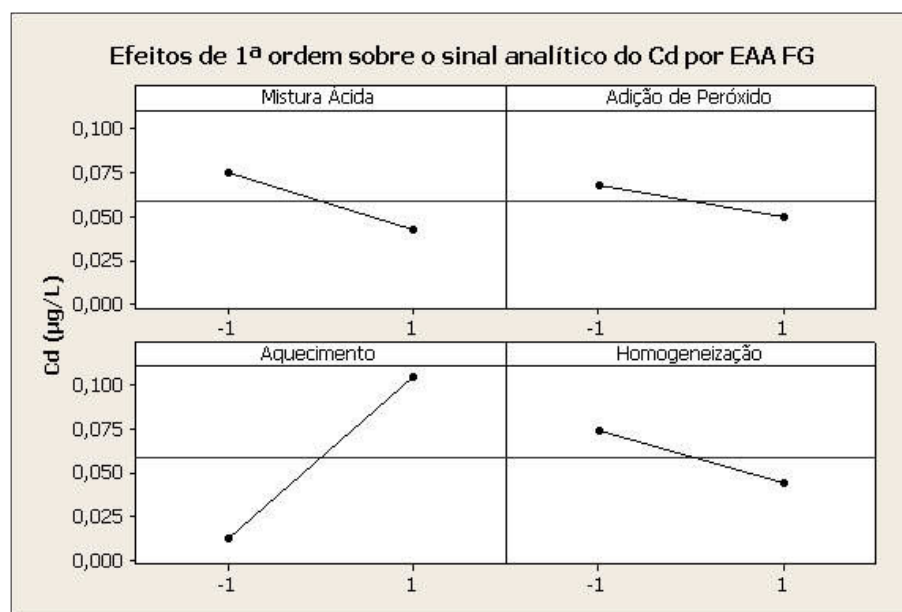


Figura 33 - Efeitos de interação dos principais fatores para Cd, via EAA-FG.

Ao analisar os resultados da figura 33 verifica-se que o aquecimento foi o fator que mais influenciou sob o acréscimo do sinal do analito, sendo estes procedimentos conduzidos em aquecimento com banho de areia. Pode-se observar que há uma tendência de melhora do sinal analítico quando o restante dos parâmetros encontra-se em seu menor nível (minimizando a perda por arraste no processo de evaporação e/ou volatilização). Para se verificar as influências de 2ª ordem na determinação de Cd, fizeram-se as respectivas interações dos parâmetros utilizados na digestão, conforme mostra a figura 34.

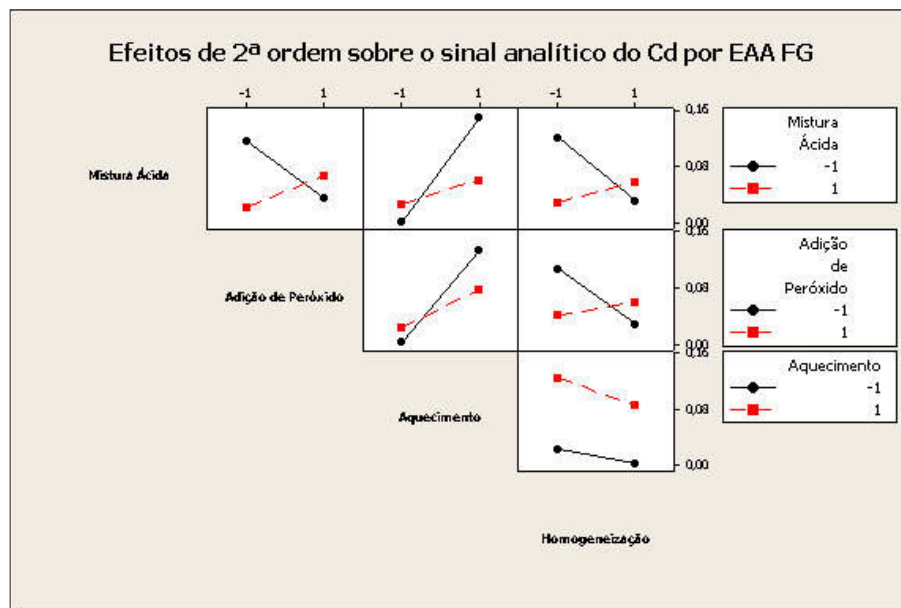


Figura 34 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Cd, via EAA-FG.

Ao analisar as interações de 2ª ordem, observa-se que todos os pares combinados apresentaram sinergismos, exceto o aquecimento/homogeneização. Significativo sinergismos ocorreram entre a mistura ácida/adição de peróxido, mistura ácida/homogeneização e adição de peróxido/homogeneização, abrangendo todos os parâmetros avaliados da digestão, como observado no gráfico dos efeitos individuais. Porém, deve-se fazer uma análise estatística mais específica, que permita concluir o quanto significativo foram estas interações sobre o sinal de resposta.

Quando analisado separadamente pode-se observar que o aquecimento foi o parâmetro que apresentou maior influência para a determinação de Cd; porém, ao analisar as interações de segunda ordem, verificou-se que a mistura ácida (parâmetro A) foi o fator que mais influenciou na resposta analítica para determinação deste elemento, pois para estes pares de valor observa-se um maior incremento do sinal analítico (Figura 34). Entretanto, ao analisar o gráfico de Pareto para verificar quais fatores foram significativos analiticamente, observou-se comportamentos diferenciados, como mostra a figura 35.

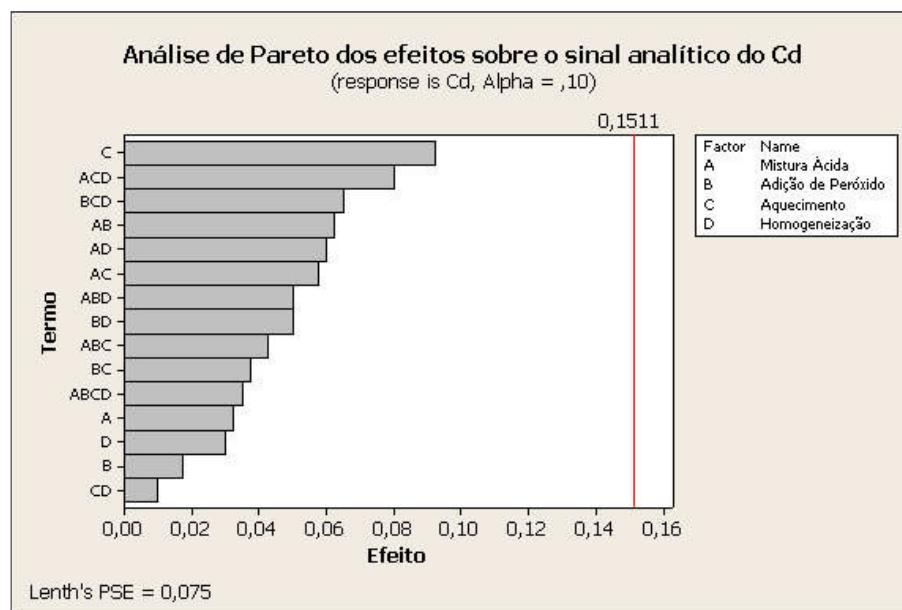


Figura 35 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Cd, via EAA-FG.

Para uma análise de Pareto com confiança de 90 %, verificou-se que nenhum dos parâmetros analisados, bem como, as interações entre si, foi analiticamente satisfatório para a digestão da amostra e quantificação espectrométrica deste elemento na matriz estudada. Para se obter um resultado mais conclusivo devem ser feitas novas análises, empregando-se níveis diferentes ou o mesmo planejamento com corpo de centro (BRUNS; SCARMINIO; NETO, 2003). Neste estudo, as melhores condições analíticas para a determinação de Cd são apresentadas na tabela 42.

Tabela 42 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Cd, via EAA-Forno de Grafite.

Parâmetro	Condições de trabalho
Mistura ácida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HNO <sub>3</sub> (1:1 v/v)
Homogeneização	Ultra-som
Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sem
Aquecimento	Em banho de areia

#### 5.1.7.5 Otimização metodológica para determinação de Fe

Primeiramente são apresentados os efeitos dos principais fatores (Figura 36) sobre os resultados espectrométricos por emissão de Fe, após a digestão da amostra láctea.

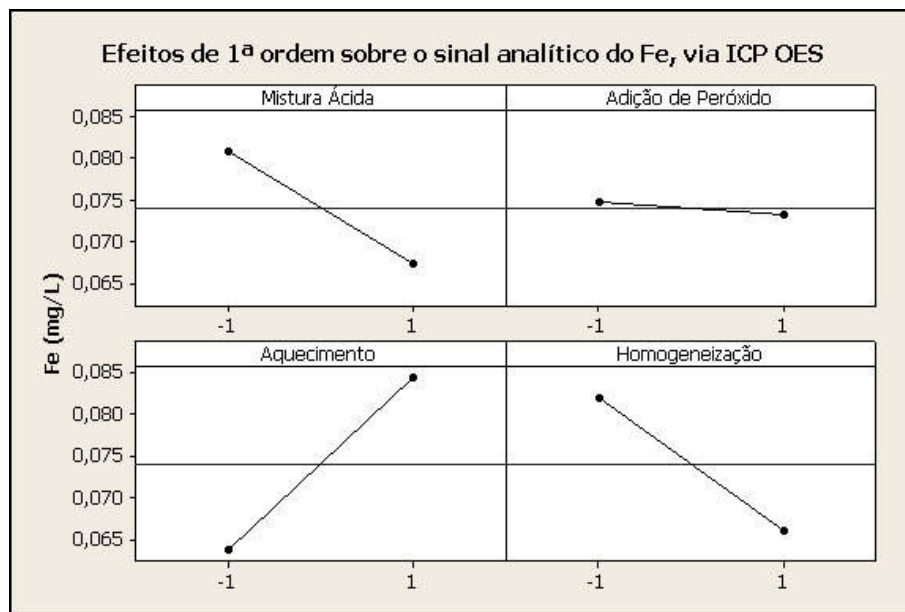


Figura 36 - Efeitos de interação dos principais fatores para Fe, via ICP OES.

Ao analisar os efeitos de 1ª ordem sobre o sinal de resposta de Fe, observou-se que as condições em que houve maior incremento do sinal analítico foram quando: 1) empregou-se a mistura ácida na razão de 1:1 v/v de  $H_2SO_4/HNO_3$ ; 2) a digestão foi conduzida em banho de areia e 3) a homogeneização foi por ultra-som. A adição de peróxido de hidrogênio não apresentou influência no preparo das amostras, de modo que elevasse ou depreciasse o sinal analítico de Fe. Para avaliar os efeitos de 2ª ordem sobre o sinal analítico do Fe sobre as determinações, analisaram-se as interações de segunda ordem, mostradas na figura 37.

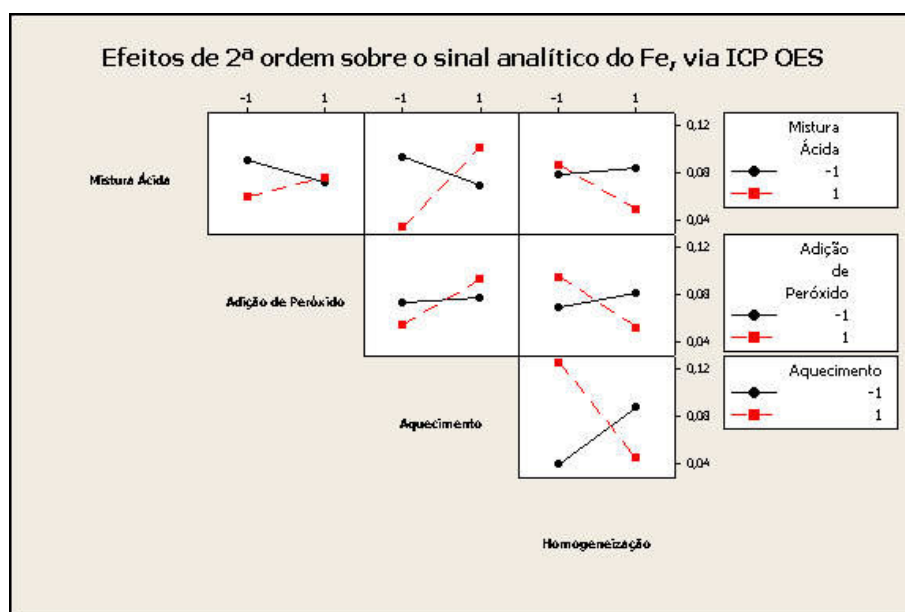


Figura 37 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Fe, via ICP OES.

Ao analisar as interações de 2ª ordem pode-se observar que todas as interações foram significativas para o incremento do sinal analítico do Fe, com diferentes intensidades. Dentre as interações observadas, verificou-se que entre o aquecimento/homogeneização e o aquecimento/mistura ácida foram as mais significativas, observando-se um aumento da concentração de ferro entre 0,04 a 0,12 mg L<sup>-1</sup>. O restante das interações apresentou menores sinergismos, correspondentes a um aumento da concentração do analito (Fe) entre 0,04 a 0,08 mg L<sup>-1</sup>. A seguir é apresentada a análise de Pareto com intervalo de confiança de 90 % (Figura 38).

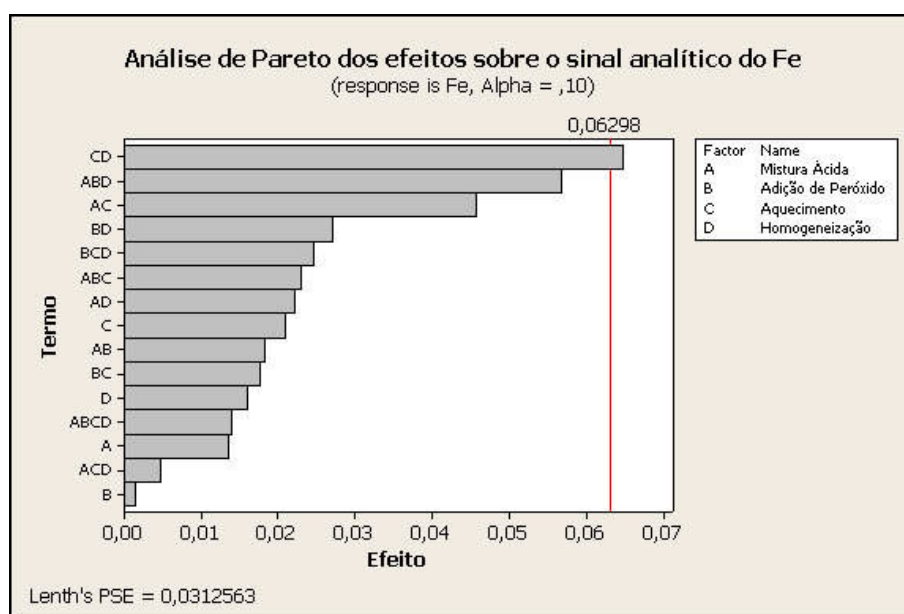


Figura 38 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Fe, via ICP OES.

Conforme se pode observar da figura de Pareto, a interação de 2ª ordem entre o aquecimento e a homogeneização foram as que mais influenciaram sobre o sinal analítico do Fe. Para resultados mais conclusivos deveriam ser feitas novas análises empregando-se outros planejamentos com o objetivo de se determinar as melhores condições de trabalho (BRUNS; SCARMINIO; NETO, 2003). Em função das análises dos efeitos de 1ª ordem, interações de 2ª ordem e da análise de Pareto estimaram-se as melhores condições analíticas para a determinação de Fe via ICP OES (Tabela 43).

Tabela 43 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Fe, via ICP OES.

Parâmetro	Condições de trabalho
Mistura ácida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HNO <sub>3</sub> (1:1 v/v)
Homogeneização	Ultra-som
Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sem
Aquecimento	Em banho de areia

#### 5.1.7.6 Otimização metodológica para determinação de Mg

A análise em função de Pareto, com 90 % de confiança, para a determinação do elemento Mg por FAAS é apresentado a seguir (Figura 39).

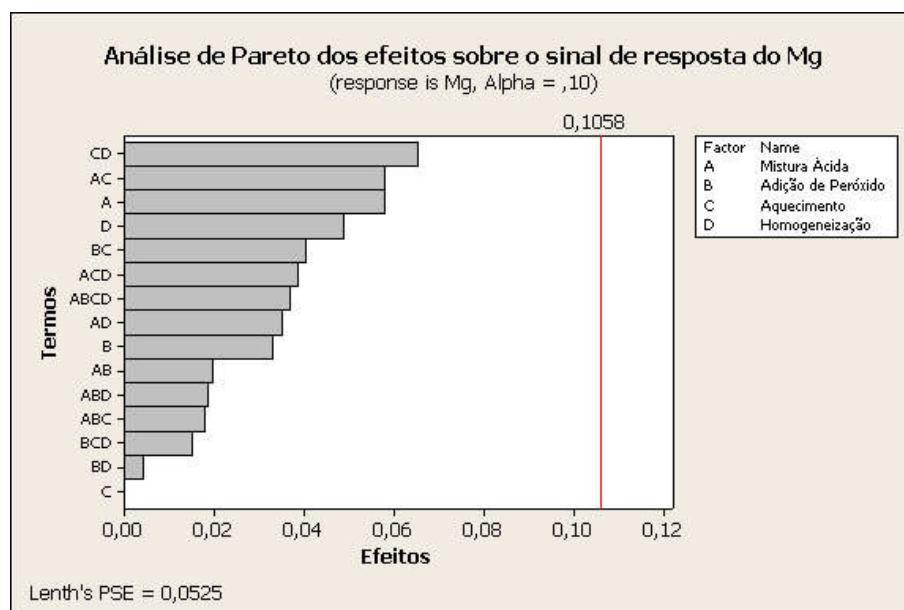


Figura 39 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Mg, via EAA-Chama.

Assim como observado para a análise da eficiência metodológica para Cd, também verificou-se que não houve interações e fatores que tenham sido significativos, de modo a influir no aumento do sinal analítico nas amostras de efluente lácteo analisados. Para se estimar as melhores condições de trabalho para o aumento do sinal analítico deste elemento, os efeitos das interações mostradas nas figuras 40 e 41 foram analisados.

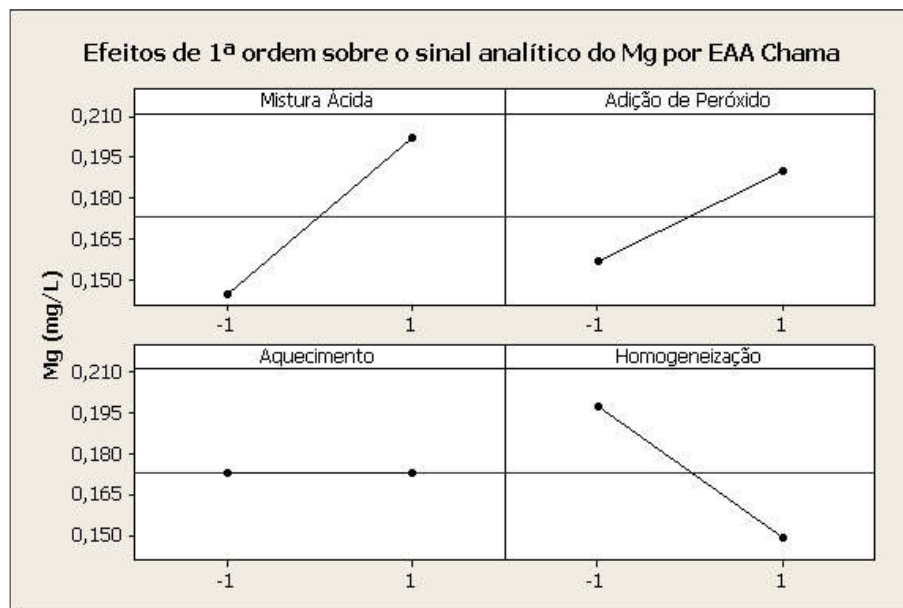


Figura 40 - Efeito de interação dos principais fatores para Mg, via EAA – Chama.

Em função das interações individuais de cada parâmetro sobre o sinal analítico de Mg, observa-se significativa influência da mistura ácida (2:1 v/v), da adição de peróxido e homogeneização em ultra-som na digestão, contrariando o estudo estatístico de Pareto, em que os fatores principais não promoveram o incremento do sinal analítico do Mg de maneira que fossem analiticamente satisfatórios.

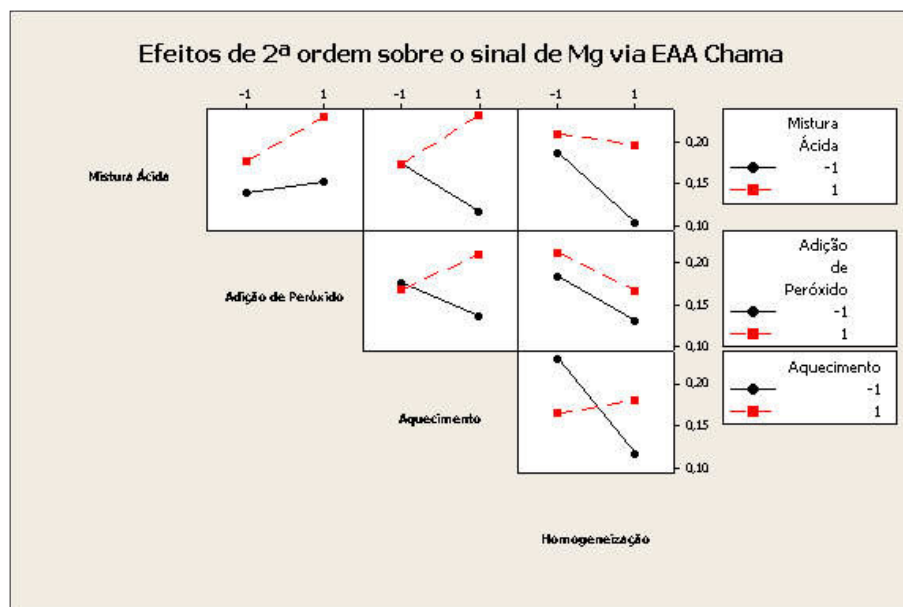


Figura 41 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Mg, via EAA–Chama.



Também, observa-se um significativo sinergismo entre o par aquecimento/homogeneização, e com menor sinergismo entre os pares mistura ácida/aquecimento e adição de peróxido/aquecimento. Porém, como verificado na análise de Pareto, estes sinergismos também não foram analiticamente significativos para um incremento do sinal.

Mesmo que os fatores e interações analisados não tenham sido significativos sobre a resposta deste elemento na matriz de efluente lácteo, na determinação de Mg utilizaram-se a configuração dos parâmetros mostrados na tabela 44.

Tabela 44 - Otimização dos parâmetros metodológicos para análise de Mg, via EAA-Chama.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condições de trabalho</b>
Mistura ácida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HNO <sub>3</sub> (2:1 v/v)
Homogeneização	Ultra-som
Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sem peróxido
Aquecimento	Aquecimento direto em chapa

#### 5.1.7.7 Otimização metodológica para determinação de Pb

Similarmente as interações e efeitos analiticamente significativos que foram discutidos para o As, também, observou-se que os fatores estudados e os níveis estimados para a análise de Pb foram tão significativos quanto. A seguir é apresentada a análise de Pareto com intervalo de confiança de 90 % (Figura 42).

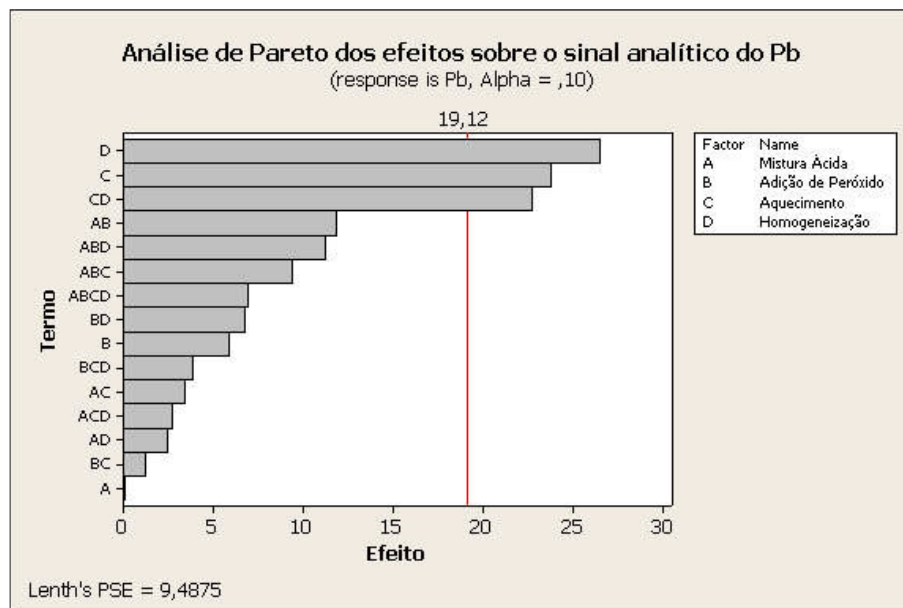


Figura 42 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciam a determinação de Pb, via EAA-FG.

A partir da análise da figura anterior se observa significativa influência do aquecimento, homogeneização e da interação aquecimento/homogeneização sobre o sinal de resposta do Pb. Para se determinar os níveis que deverão estar os fatores para otimização da metodologia, analisaram-se os efeitos das interações (Figura 43) e dos efeitos principais (Figura 44).

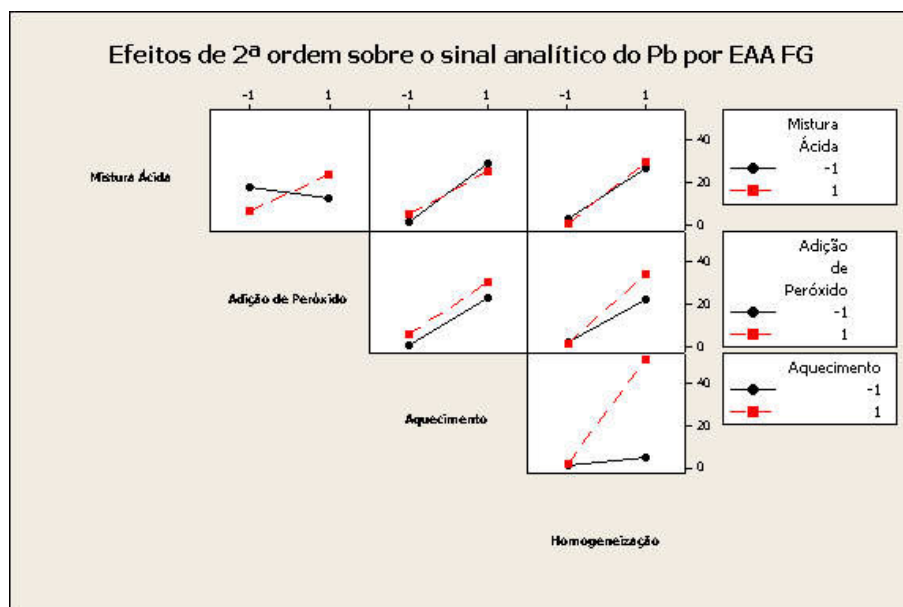


Figura 43 - Efeitos de interação de segunda ordem dos fatores sobre o sinal analítico do Pb, via EAA-FG.

Ao analisar as interações de 2ª ordem dos parâmetros investigados, pode-se observar que somente não houve ocorrência de sinergismos entre os termos BC (Adição de

peróxido/aquecimento), mas em nenhum caso o sinergismo foi significativo. Porém, como pode ser confirmado pela análise de Pareto (Figura 42) e ratificado pela figura 43, a interação do tipo aquecimento/homogeneização foi a interação de 2ª ordem que mais influenciou para o incremento do sinal de resposta do chumbo na amostra láctea analisada.

Pode-se verificar a influência da homogeneização na digestão sobre o sinal analítico do Pb, do qual pode ter ocorrido a mineralização da matéria orgânica e, concomitantemente, a perda do elemento por arraste. Possivelmente, devido às condições drásticas de temperatura e pressão ( $T \approx 5200 \text{ K}$ ;  $P \approx 1000 \text{ atm}$ ) resultantes da sequência de colapsos das microbolhas geradas no processo de homogeneização por ultra-som (KORN, 2008; NAFFRECHOUX, 2000). A seguir são apresentados os resultados dos efeitos dos principais fatores sobre o sinal de resposta do chumbo no efluente analisado (Figura 44).

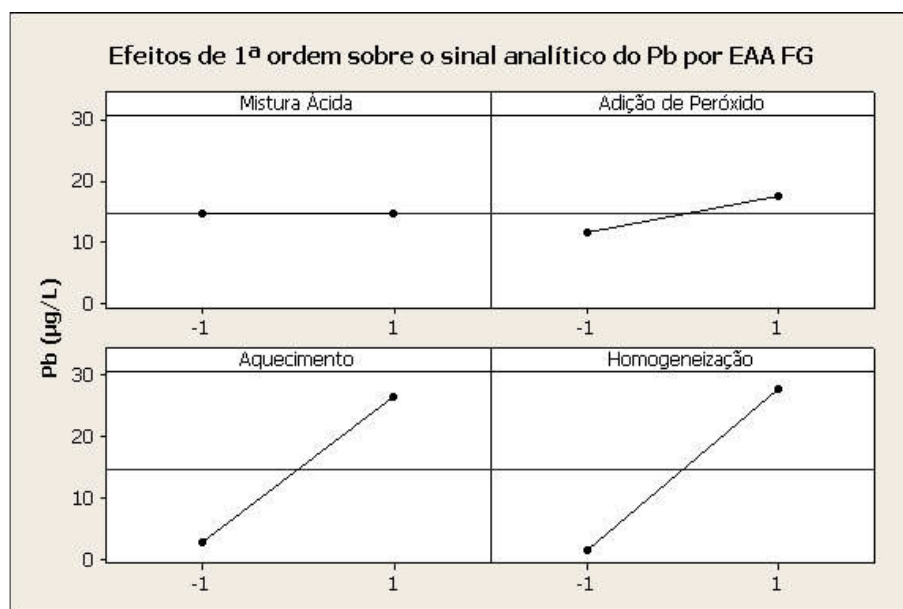


Figura 44 - Efeitos de interação dos principais fatores para Pb, via EAA-FG.

Em função das interações dos fatores na determinação de Pb por ETAAS, as melhores condições de trabalho são mostradas na tabela 45.

Tabela 45 - Otimização dos parâmetros metodológicos para determinação espectrométrica de Pb.

<b>Parâmetro</b>	<b>Nível de trabalho</b>
Mistura ácida	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> (2:1 v/v)
Homogeneização	Mecânica
Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sem peróxido
Aquecimento	Em banho de areia

Deve-se destacar que, para todos os analitos determinados espectrometricamente, o elemento Pb foi o único que não se deve utilizar homogeneização assistida por ultra-som. Apesar de ser um bom procedimento físico-químico na mineralização do material orgânico, o mesmo possui energia suficiente para provocar o arraste ou perda deste elemento.

### **5.1.8 Íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ )**

Para a determinação espectrofotométrica do íon ferroso no efluente lácteo, primeiramente verificou-se a adequação e os efeitos de matriz da amostra investigada sob a metodologia. As análises das melhores condições de trabalho e determinações de íon ferroso são apresentadas subsequentelemente.

#### **5.1.8.1 Determinação do comprimento de onda na determinação espectrofotométrica**

Para a obtenção do melhor comprimento de onda para a análise espectrofotométrica do complexo ferro – fenantrolina fez-se a varredura do espectro de absorção entre 410 a 560 nm, conforme mostrado na figura 45.

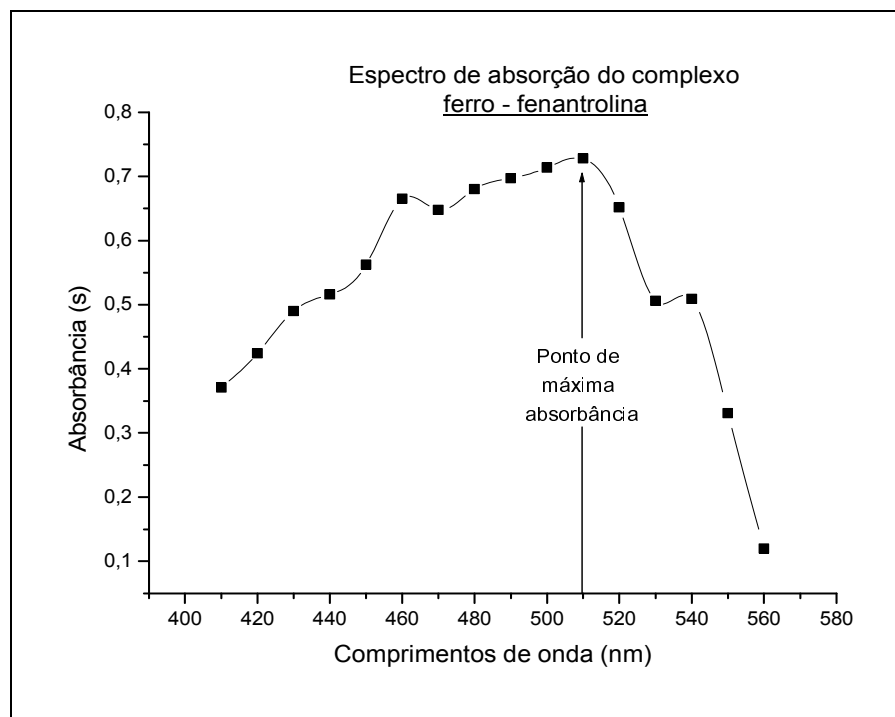


Figura 45 - Espectro de absorção do complexo ferro - fenantrolina.

Em função desse espectro de absorção verifica-se que, para a melhor sensibilidade do complexo do íon ferroso nas amostras analisadas, o melhor comprimento de onda é o de 510 nm. Resultado concordante com o predito pelo *Standard Methods* (APHA-AWWA, 1998).

#### 5.1.8.2 Determinação da repetibilidade do método espectrofotométrico

Uma vez selecionado o comprimento de onda para a determinação espectrofotométrica do íon ferroso, fez-se um estudo para verificar e medir a confiabilidade e robustez do método. Dois analistas realizaram um conjunto de duas análises para cada concentração, e um terceiro analista realizou um conjunto de análise sem replicatas. Cada curva analítica elaborada apresentou 10 pontos de diferentes concentrações, num total de 50 amostras analisadas. Os conjuntos de dados destas análises encontram-se anexado (Anexo K). A análise de variância para verificar a estabilidade dos dados obtidos e a robustez da metodologia, bem como, o tratamento estatístico para avaliar os erros sistemáticos e aleatórios, em função dos analistas, é apresentada nas tabelas 46 e 47, respectivamente.

Tabela 46 - Análise de Variância dos resultados das curvas analíticas para a determinação espectrofotométrica do íon ferroso em efluente lácteo.

<b>FV<sup>1</sup></b>	<b>GI<sup>2</sup></b>	<b>SQ<sup>3</sup></b>	<b>MQ<sup>4</sup></b>	<b>F<sup>5</sup></b>	<b>P<sup>6</sup></b>
Amostra	9	6,0665	0,6740517	8572,4189	8,2763E-31
Analista	2	0,0024	0,0012021	15,287718	0,00013174
Interação	18	0,0014	7,863E-05	1,7348103	0,11706873
Repetibilidade	20	0,0009	4,533E-05		
Total	49	6,0712			

<sup>1</sup> fatores variáveis; <sup>2</sup> graus de liberdade; <sup>3</sup> soma quadrática; <sup>4</sup> média quadrática; <sup>5</sup> Fator F; <sup>6</sup> grau de confiança

Tabela 47 - Resultados da Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados obtidos para as curvas analíticas, para a determinação espectrofotométrica do íon ferroso em efluente lácteo.

	<b>Var</b>	<b>%</b>	<b>Desvio</b>
RR total	0,000133	0,10	0,01152
Repetibilidade	0,000045	0,03	0,006732
Reprodutibilidade	0,000087	0,06	0,009348
Operador	0,000067	0,05	0,00821
Interação	0,000020	0,01	0,00447
Amostra	0,13479	99,90	0,367144
Total	0,134927	100,00	0,367325

Em função dos resultados apresentados nas tabelas 46 e 47, pode-se observar que a natureza das amostras analisadas foi o fator de maior variância dos resultados ( $\pm 99,90\%$ ). O teor de sólidos totais, bem como o teor de óleos e graxas podem interferir em uma série de análise físico-químicas como DBO, DQO, fósforo, nitrogênio orgânico e amoniacal (FARIA et al, 2004; MENDES et al, 2006, RIBEIRO et al, 2005) e, possivelmente, esteja interferindo de algum modo sobre a determinação de  $\text{Fe}^{2+}$ . Para minimizar o efeito da amostra sobre a variação do resultado e melhorar os valores de repetibilidade e reprodutibilidade do método, deve ser necessário um pré-tratamento químico e/ou físico, para reduzir os efeitos da matriz orgânica (APHA-AWWA, 1998; KRUG, 2008). Mas, deve-se ter o cuidado com os procedimentos de pré-tratamento, para não ocorrer a oxidação do íon ferroso.

Conforme o *Standard Methods* (APHA – AWWA, 1998), quando o teor de polifosfato e ortofosfato forem dez vezes superiores ao de íon ferroso na mesma amostra, ocorre depreciação do seu sinal analítico através deste método. Entretanto, a possibilidade da

interferência devido ao orto ou polifosfato são pequenas devido à concentração de fósforo total no efluente de trabalho, que oscilou entre 2,76 a 12,63 mg L<sup>-1</sup>, teores que estão na mesma ordem de grandeza que os teores de íon ferroso determinados nas amostras investigadas (1,23 a 8,97 mg L<sup>-1</sup>).

Ao analisar a repetibilidade dos dados obtidos de cada analista, obteve-se percentual de aproximadamente 0,03 %; resultado que remete ao controle sob os erros sistemáticos e minimização sob os erros aleatórios. Em função destas análises obtiveram-se para a metodologia empregada um percentual de repetibilidade global de 6,66 % e reprodutibilidade de 15,98 %. Resultados que atestam a confiabilidade e robustez do método para o efluente estudado.

Os valores obtidos em amostras de efluente lácteo variaram entre 1,23 a 8,97 mg L<sup>-1</sup> (n=6). A partir destes resultados pode-se observar a sensibilidade do método de fenantrolina em complexar íon Fe<sup>2+</sup> em concentrações relativamente baixas. Até o momento não se encontrou literaturas que comentem sobre a concentração de ferro em efluente lácteo (CLARK, 1962; MENDES, 2004; <sup>1</sup>NDEGWA et al, 2007; VILLA et al, 2007; BANU et al, 2008). Entretanto, verifica-se a importância da determinação e controle dos teores de ferro em leite cru enriquecido, para posterior alimentação de crianças de até 4 anos, como forma de minimizar problemas devido à anemia (TORRES et al, 1996).

### 5.1.9 Determinação de açúcares e ácidos orgânicos por (CLAE)

As curvas de calibração utilizadas foram obtidas pelo teste de adição de uma concentração conhecida do padrão, e relacionando a área do pico formado e o tempo de retenção para os açúcares e ácido orgânico determinados no efluente lácteo. As curvas de calibração para glicose, xilose, arabinose e ácido acético são mostradas nas tabelas de 48 a 51, respectivamente.

Tabela 48 - Curva analítica de glicose.

<b>Glicose (8.9)*</b>
Área = 280935*C – 9185,1
r <sup>2</sup> = 0,9974
[42325 – 456913]

(\*) tempo de retenção em minutos.

Tabela 49 - Curva analítica de xilose.

<b>Xilose (9.6)*</b>
Área = 277424*C – 4127,5
r <sup>2</sup> = 0,997
[15568 - 172748]

(\*) tempo de retenção em minutos.

Tabela 50 - Curva analítica de arabinose.

<b>Arabinose (10.4)*</b>
Área = 281069*C – 2485,5
$r^2 = 0,9975$
[8550 – 96440]

(\*) tempo de retenção em minutos.

Tabela 51 - Curva analítica de ácido acético.

<b>Ácido Acético (14.5)*</b>
Área = 147895*C – 957,14
$r^2 = 0,996$
[3295 – 41467]

(\*) tempo de retenção em minutos.

Os resultados ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos compostos de interesse das determinações cromatográficas para as amostras lácteas investigadas são mostrados na tabela 46.

Tabela 52 - Concentrações de alguns açúcares e de ácido acético presentes no efluente lácteo (n = 4).

	<b>Concentração média (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Repetibilidade (%)</b>
Glicose	0,6925	0,0135	1,95
Xilose	0,3630	0,0089	2,46
Arabinose	0,2147	0,0055	2,57
Ácido Acético	2,5491	0,0104	0,41

Em função das análises pode-se observar que a concentração de ácido acético é mais significativa que o restante dos compostos analisados. Em função destas características observadas, devido a baixos teores de açúcares e elevado teor de ácido acético, pode-se dizer que o efluente analisado encontrava-se em avançado processo de fermentação. Dentre os microorganismos sintetizadores de ácido acético possivelmente se devem à presença de bactérias da família das *acetobacter* ou outras espécies microbianas.

A ocorrência de açúcares, tais como, a xilose e a arabinose, provavelmente se devem à alimentação do gado leiteiro da região fornecedora de leite para esta unidade laticinista em Guaratinguetá, caracterizado por uma dieta a base de gramíneas e à forma de produção do gado leiteiro (cultura extensiva). A baixa concentração de glicose deve-se ao consumo deste pela flora microbiológica demonstrando, como mencionado anteriormente, a idade do efluente e predominância de certas espécies e famílias de bactérias e fungos (FARIA et al, 2004, CLARK, 1962).

As figuras 46 a 49 representam as corridas cromatográficas para as amostras analisadas.



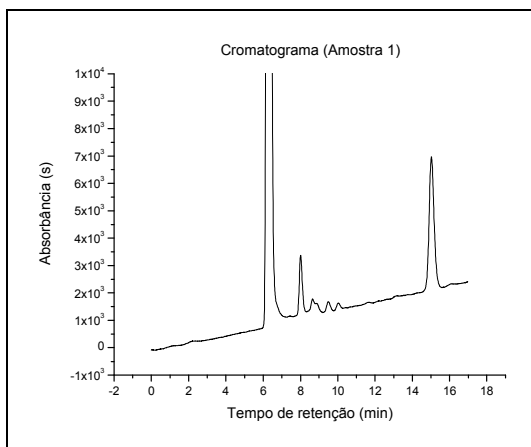


Figura 46 - Análise cromatográfica do efluente lácteo (amostra 1).

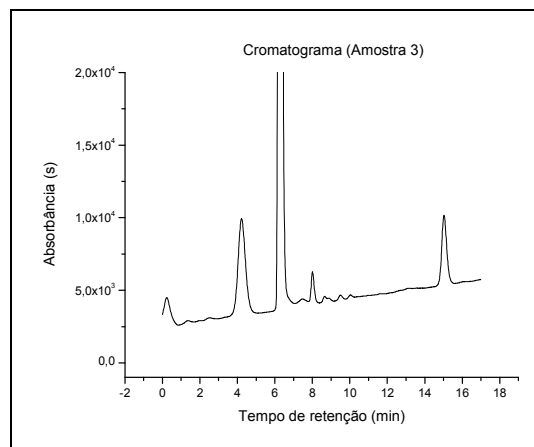


Figura 48 - Análise cromatográfica do efluente lácteo (amostra 3).

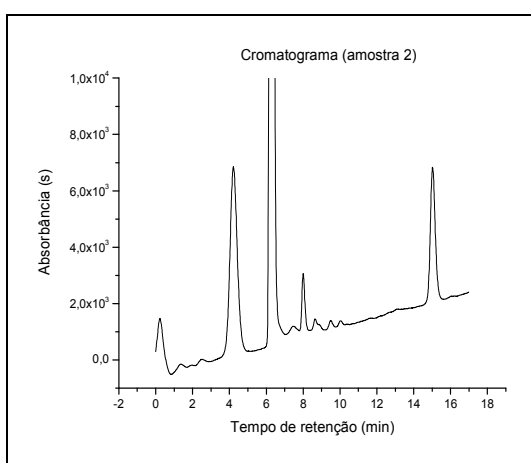


Figura 47 - Análise cromatográfica do efluente lácteo (amostra 2).

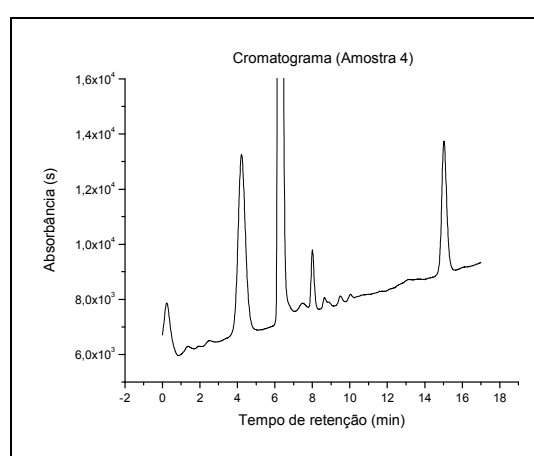


Figura 49 - Análise cromatográfica do efluente lácteo (amostra 4).

O tempo de retenção equivalente a 6,5 min representa o sinal do eluente ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,005 \text{ eq L}^{-1}$ ). Ao analisar as figuras acima pode-se verificar o surgimento de dois novos picos a partir da primeira amostra. Nas figuras 39, 40 e 41 observam-se que estes “novos picos” apresentam tempos de retenção em torno de 0,3 e 4,2 min, respectivamente. A hipótese mais provável é a de que estes sinais sejam da amostragem anterior que não eluiu durante o tempo de retenção adotado, eluindo na determinação posterior. Estes resultados demonstram que o tempo de 20 minutos, adotado para fazer a corrida cromatografia, seja insuficiente para uma análise completa deste tipo de amostra e para as condições empregadas para a separação.

Em função da natureza da amostra analisada estima-se que estes picos sejam sinais representativos para galactose e, em função da fermentação do efluente analisado, álcool etílico e/ou ácido láctico, devido à via metabólica utilizada pelos microorganismos (provavelmente *Lactobacillus bulgaris*, em função de sua vasta aplicação para a produção de

iogurte e outros derivados de leite, e possível presença neste tipo de efluente), que tem como subproduto de fermentação o ácido e o álcool citados anteriormente.

A coluna empregada para fazer estas análises (Aminex HPX-87P) é uma das mais adequadas para se determinar compostos os quais apresentam diferentes tipos de açúcares e adoçantes (ANALITICA, 2007/2008), sendo amplamente empregado para análise de derivados lácteos.

### 5.1.10 Caracterização do efluente bruto

Aliando-se os valores obtidos na validação das metodologias a novas caracterizações analíticas da mesma amostragem elaborou-se a tabela 53. A seguir são apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas do efluente lácteo da DANONE e Yakult, bem como alguns valores tipicamente encontrados em efluente lácteo.

Tabela 53 - Caracterização físico-química dos efluentes *in natura* investigados neste projeto e valores de literatura para comparação.

Parâmetros	Efl. bruto DANONE	Efl. bruto YAKULT	Valores encontrados na literatura	Referências
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	6000 ± 1697,1	3782,5 ± 37,6	797 – 80000	1,2,4,6,7
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	1825 ± 530,3	872,7 ± 183,8	1292 – 60000	2,5,7
ST (mg L <sup>-1</sup> )	1370 ± 573,8	3840 ± 50	545 – 15720	1,2,4,6
STF (mg L <sup>-1</sup> )	335 ± 106,1	520 ± 60	119	4
STV (mg L <sup>-1</sup> )	890 ± 104,1	3220 ± 60	426 – 10900	1,4
SS (mg L <sup>-1</sup> )	395 ± 163,0	--	454	5
SD (mg L <sup>-1</sup> )	535 ± 360,6	--	--	--
N amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	0,139 ± 0,01	0,94 ± 0,05	0,25 – 657	1
N orgânico (mg L <sup>-1</sup> )	0,478 ± 0,081	1,32 ± 0,02	16,5 – 1048	1,2
O & G's (mg L <sup>-1</sup> )	3880 ± 183,8	≤ 1,0	4680	6
Íon ferroso (mg L <sup>-1</sup> )	5,8 ± 5,47	2,3 ± 1,73	--	--
Fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )	7,70 ± 6,98	1,38 ± 0,46	38,6 – 227,1	2,3
pH	5,5 ± 1,0	10,63 ± 0,06	5,25 – 8,0	1,2,3,4,6
Temperatura (°C)	29,6 ± 4,5	29,4 ± 0,2	28	6
Turbidez (NTU)	1155,0 ± 954,6	19,9 ± 0,4	--	--
COT (mg L <sup>-1</sup> )	661,7 ± 9,9	532,4 ± 8,3	2500 - 5000	2,8

<sup>1</sup>NDEGWA *et al*, 2007; <sup>2</sup>BANU *et al*, 2008; <sup>3</sup>PAN *et al*, 2006; <sup>4</sup>CAMPOS *et al*, 2004; <sup>5</sup>AFONSO *et al*, 2001; <sup>6</sup>MENDES *et al*, 2006; <sup>7</sup>ALMEIDA *et al*, 2004; <sup>8</sup>VILLA *et al*, 2007

Primeiramente verificou-se a razão de DBO/DQO. Esta relação tem por objetivo verificar a biodegradabilidade de um descarte (PIVELI; MORITA, 1996). Verificou-se que as razões de biodegradabilidade oscilaram em 0,16 a 0,54 para o efluente da DANONE e de 0,18 a 0,28 para o efluente da Yakult. Esta razão DBO/DQO para o efluente da DANONE pode representar um material que, num instante, acarretaria a sobrecarga da estação de tratamento, e, em outro, acarretaria dificuldades de tratamento por biodegradação em sistemas aeróbios. Com relação ao efluente obtido da Yakult, verifica-se a necessidade de correções e acréscimo de nutrientes, que permitam maior eficiência de degradação por um sistema de biodegradação aeróbio.

Ao comparar os resultados obtidos com os das diversas literaturas, verifica-se a heterogeneidade que este tipo de efluente apresenta. Esta variação deve-se, principalmente, ao tipo de processamento dado ao leite e às características físico-químicas da matéria-prima (NDEGWA et al, 2007; BANU et al, 2008; CAMPOS et al, 2004; AFONSO et al, 2001; PAN et al, 2006; MENDES et al, 2006; ALMEIDA et al, 2004). Há literaturas em que o efluente de trabalho foi obtido no equalizador (NDEGWA et al, 2007) da estação de tratamento da unidade fornecedora, diretamente da linha de produção, e, em poucos casos, verificou-se o uso de efluentes sintéticos que se assemelhasse ao efluente de uma planta local (BANU et al, 2008), produtora de derivados lácteos líquidos. Devido à heterogeneidade que este tipo de material apresenta Janczukowicz et al (2008) verificaram a eficiência de degradação do sistema lodo ativado na biodegradação destes resíduos e constataram que, dependendo da carga orgânica do resíduo líquido obtido, este pode levar à sobrecarga de um sistema de tratamento, principalmente quando o efluente a ser tratado apresenta significativa concentração de soro.

Ao analisar as características físico-químicas do efluente bruto obtidos da Yakult observou-se que não apresentou óleos e graxas, e o teor de sólidos totais voláteis são três vezes superiores ao efluente bruto da DANONE. Isto se deve ao fato da Yakult trabalhar com leite desnatado para a produção de seus derivados, e o pH em 10 favoreceu a permanência dos sólidos totais voláteis no meio por maior tempo de armazenagem. A ausência de O&G no efluente da Yakult pode explicar o fato deste apresentar um valor de DQO inferior aos valores encontrados para o efluente da DANONE, pois é sabido da contribuição de O&G na resposta da DQO (LEAL et al, 2006; MENDES et al, 2006).

Conforme o CONAMA 357, o teor de óleos vegetais e gorduras animais aceitáveis para o descarte não devem ser superiores a 50 mg L<sup>-1</sup>. É bem reportado que um sistema de tratamento biológico sofre sérias interferências em sua eficiência de degradação, em função

dos teores de O&G (RIBEIRO et al, 2005; LEAL et al, 2006; MENDES et al, 2006). Ao analisar os teores de O&G contidos no efluente bruto da DANONE verificaram-se, através de ensaios de biodegradação em sistema de lodo ativado, a necessidade de um pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade do mesmo, como será discutido posteriormente.

Com relação à concentração de nitrogênio amoniacal total, somente é permitido o descarte de efluentes com concentração igual ou inferior a  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAMA, 2005). Observou-se que, tanto o efluente bruto advindos da DANONE, quanto àquele advindo da Yakult, apresentaram teores aceitáveis para o descarte.

As determinações espectrométricas dos elementos metálicos de interesse para o efluente estudado são apresentadas na tabela 54.

Tabela 54 – Concentração dos elementos metálicos no efluente lácteo da DANONE, caracterizados por técnicas espectrométricas.

<b>Elemento</b>	<b>Efluente trabalhado</b>	<b>Valores máximos permitidos (CONAMA, 2005)<sup>1</sup></b>
Al ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,013 – 0,073	--
As ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,35 – 1,53	500,0
Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ )	4,31 – 18,23	--
Cd ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,05 – 0,43	200,0
Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,297 – 0,809	15,0
Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,09 – 0,250	--
Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,60 – 77,80	500,0

<sup>1</sup>Valores de comparação tendo como referência padrões de lançamento de efluentes.

Pode-se observar que a resolução CONAMA apresenta somente os limites de concentração de elementos que possuem efeitos deletério à saúde humana, e que tragam prejuízos ao corpo d'água receptor. Todos os elementos metálicos analisados no efluente lácteo da DANONE encontraram-se abaixo dos limites de tolerância.

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

Para este projeto verificou-se a eficiência do pré-tratamento com POA no efluente lácteo oriundo da DANONE, somente. Os estudos de caracterização do efluente lácteo

oriundos da Yakult tiveram por objetivo a sua utilização como efluente de referência para estudos de avaliação e otimização de um sistema de tratamento por lodo ativado; pois não havia material suficiente para estes estudos, devido à desativação da unidade da DANONE de Guará durante este projeto.

## 5.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO: CARACTERIZAÇÕES DO PÓ E DO LEITO CATALÍTICO

### 5.2.1 Caracterização do TiO<sub>2</sub>.

Primeiramente, realizou-se a caracterizações físicas de 4 amostras de TiO<sub>2</sub> de diferentes fornecedores (P25 – Degussa, Certronic, Cerac e Merck). Determinou-se a área superficial, volume de partícula e tamanho de poros através de análises de BET. Por apresentar maior atividade fotocatalítica para a degradação de uma variedade de compostos orgânicos (ZIOILLI e JARDIM, 1997), é desejável que a fase do material particulado seja, majoritariamente, anatase.

Ao comparar as características do óxido de titânio P25–Degussa com o TiO<sub>2</sub> de outros fornecedores (Tabela 55), verificou-se que o material particulado fornecido pela Degussa apresentou as características melhores para este trabalho, em termos de área superficial (42,5398 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), volume da partícula (0,146540 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) e porosidade (137,7910 Å), pois quanto mais poros e sítios de vacância apresentar o material particulado, possivelmente maior será a eficiência do processo fotocatalítico (ZIOILLI e JARDIM, 1997; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Tabela 55 - Caracterização do TiO<sub>2</sub> por BET (n=4) (Fonte: Dema – UFSCar).

Fabricantes	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de Partícula (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho de Poro (Å)
P25 – Degussa	42,5398 ± 0,1427	0,146540	137,7910
Certronic	4,6931 ± 0,3783	0,011637	72,4176
Cerac	0,9971 ± 1,4031	0,008736	350,4449
Merck	9,9303 ± 0,3680	0,034183	137,6919

O valor da massa de  $\text{TiO}_2$  distribuída por área também foi determinada pela DuPont, que para confirmação da presença de  $0,025 \text{ g/cm}^2$  de dióxido de titânio no filme, e considerando a espessura de  $50 \mu\text{m}$ , utilizou-se da fórmula do volume do paralelepípedo, conforme apresentado abaixo (Figura 50).

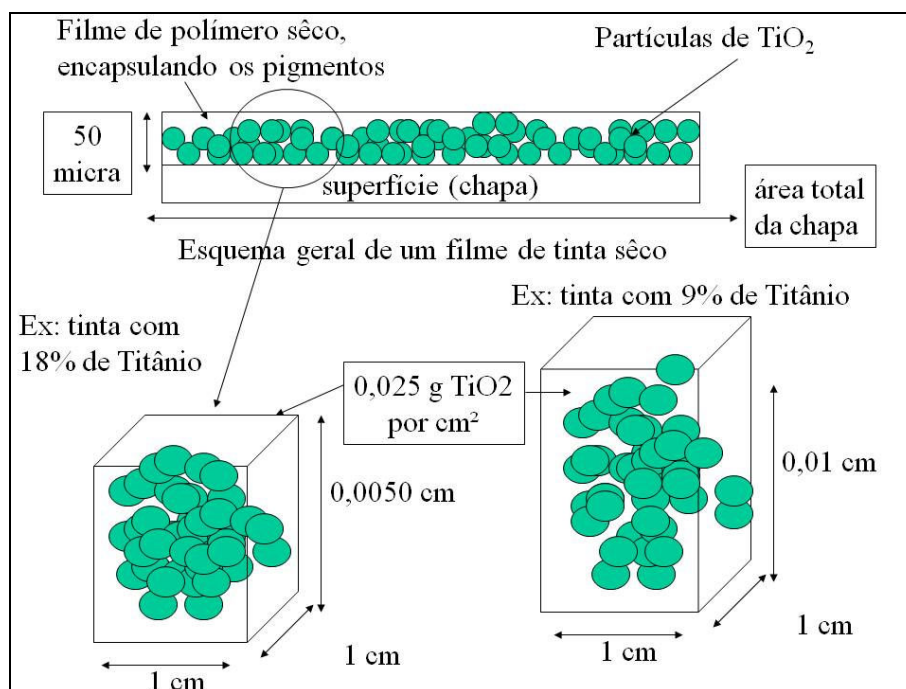


Figura 50 - Esquema Geral de um filme de tinta seco (DuPont<sup>6</sup>).

O modelo que melhor representa a relação entre a espessura e o volume de tinta seca sobre a área pintada é um paralelepípedo. Esta condição é controlada por teores de pigmento da fórmula e pela espessura do filme, já que a área do paralelepípedo é fixa. Quanto menos pigmento, mais alta é a espessura e quanto mais pigmento, menor é a espessura requerida, para se ter a massa de  $0,025 \text{ g/cm}^2$ . Em tintas brancas tecnicamente viáveis, 18 % de titânio é considerado ideal. A partir deste valor, fez-se os cálculos para a determinação da espessura ideal do filme formado e o teor de pigmento desejado dentro de uma área de  $1 \text{ cm}^2$ . No filme sólido, os solventes são desprezados, pois evaporam, no entanto, a proporção entre polímeros sólidos que encapsulam os pigmentos é mantida.

Conforme as análises realizadas na própria DuPont, os filmes contendo anatase e rutilo apresentaram espessuras variando de  $55$  a  $65 \mu\text{m}$ . Estes dados puderam ser confirmados através de micrografias realizadas no DEMAR/EEL-USP (Figuras 51 e 52).

<sup>6</sup> FERNANDES, M. *Curso Básico de Tintas*. Guarulhos, DuPont do Brasil S.A. 2005. (Apostila)

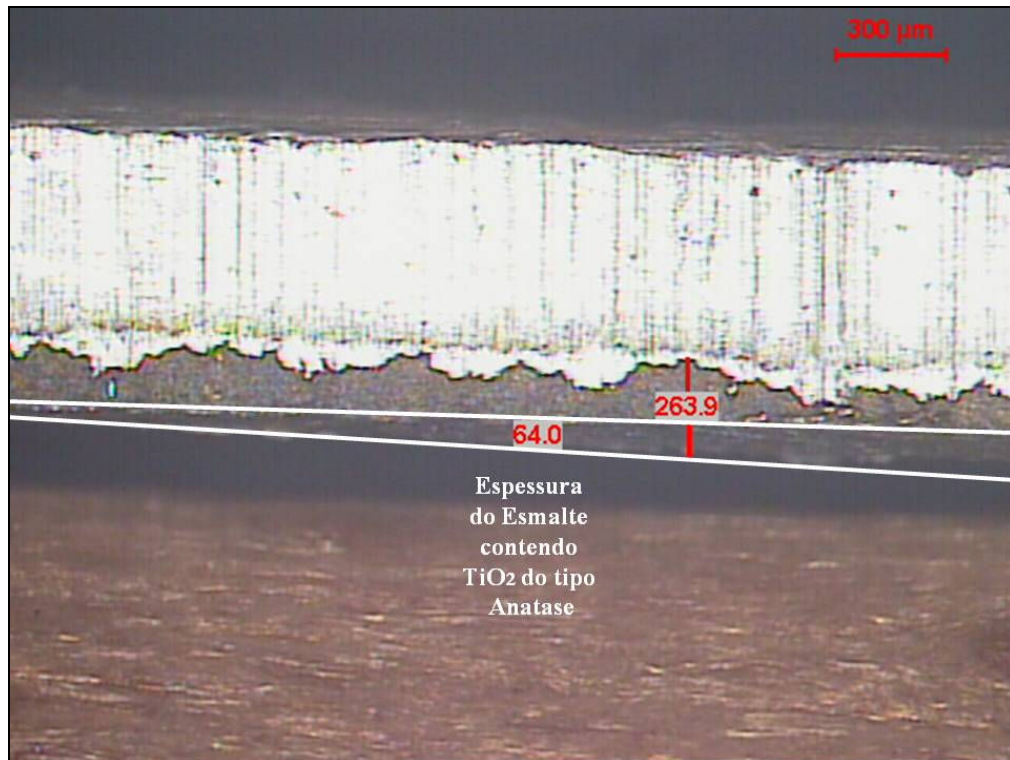


Figura 51 - Micrografia da camada do filme com  $\text{TiO}_2$  do tipo anatase (ampliação de 50x).

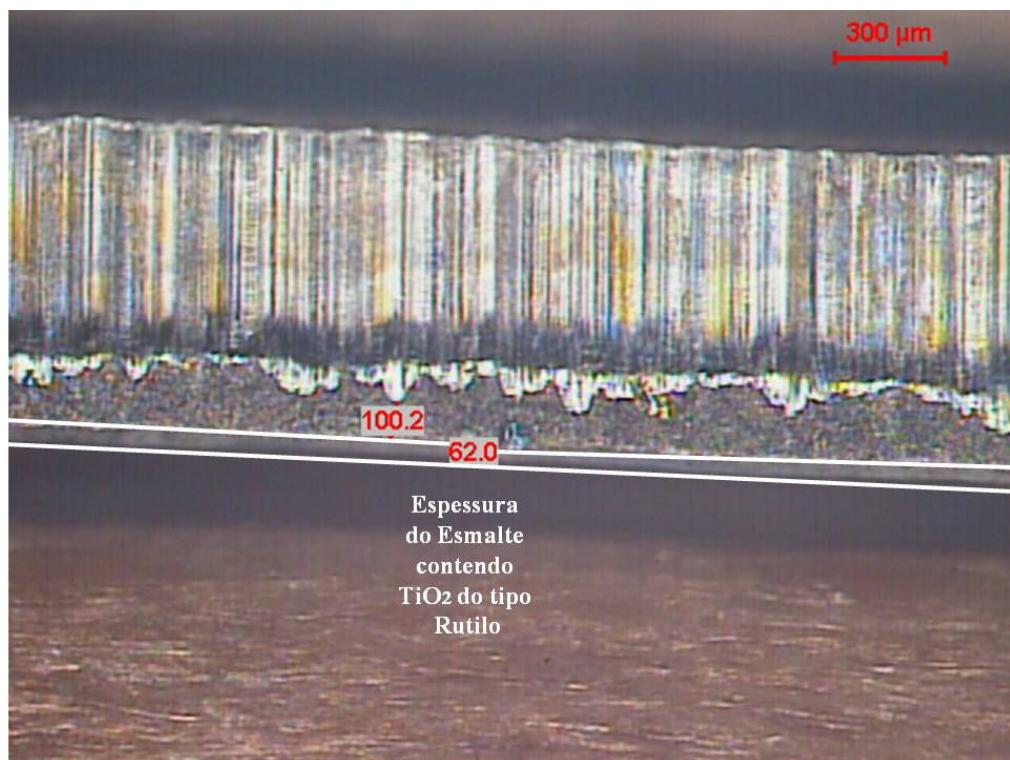


Figura 52 - Micrografia da camada do filme com  $\text{TiO}_2$  do tipo rutilo (ampliação de 50x).

Também se fez a análise morfológica da camada do filme aplicado sobre as placas, em que as características físicas visuais observadas foram de uma camada lisa, homogênea, aderente e com coloração branca para ambas, como mostrado na Figura 53 (a) com  $\text{TiO}_2$

anatase e 53 (b) com  $\text{TiO}_2$  rutilo. Do ponto de vista microscópico, as micrografias das Figuras 54 e 55 confirmam as mesmas características observadas visualmente, ou seja, superfície homogênea e aderente em toda a extensão da placa e morfologia nodular.



Figura 53 - Características físicas visuais - (a) Anatase (b) Rutilo.

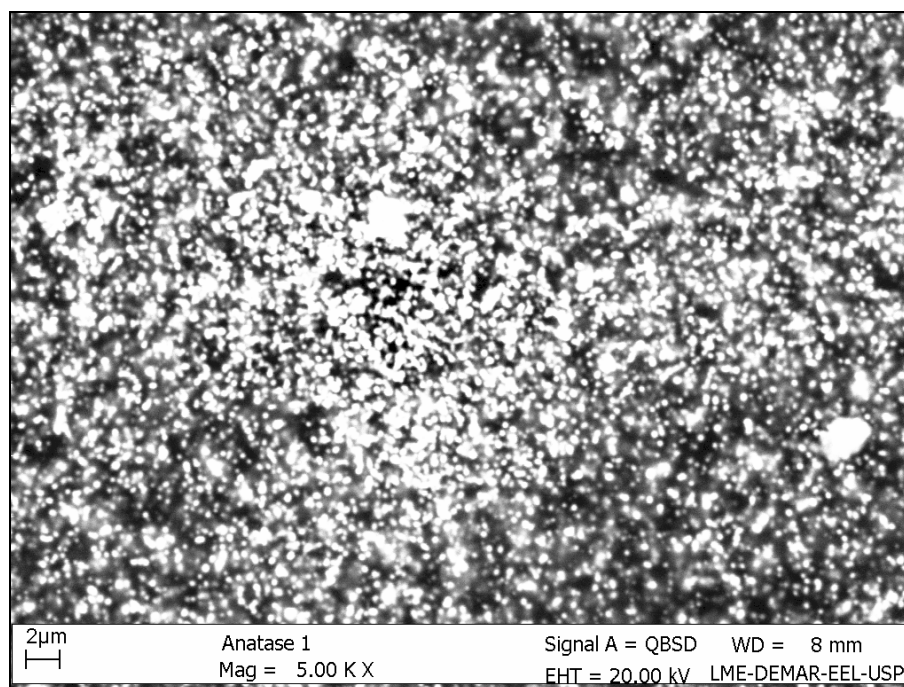


Figura 54 - Micrografia da superfície do filme com  $\text{TiO}_2$  Anatase (5000 x).



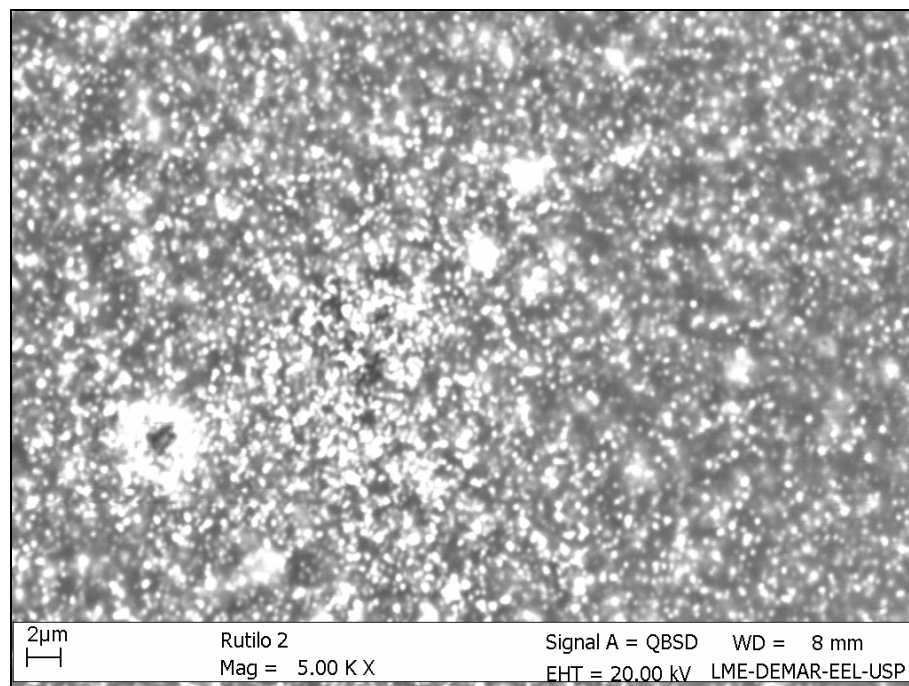


Figura 55 - Micrografia da superfície do filme com TiO<sub>2</sub> rutilo (5000 x).

Através da análise de difração de Raio-X (DRX), pode-se comprovar a presença de uma única fase na composição do pó de dióxido de titânio, que neste exemplo é o rutilo, empregado para o preparo do esmalte e da placa (Figura 56).

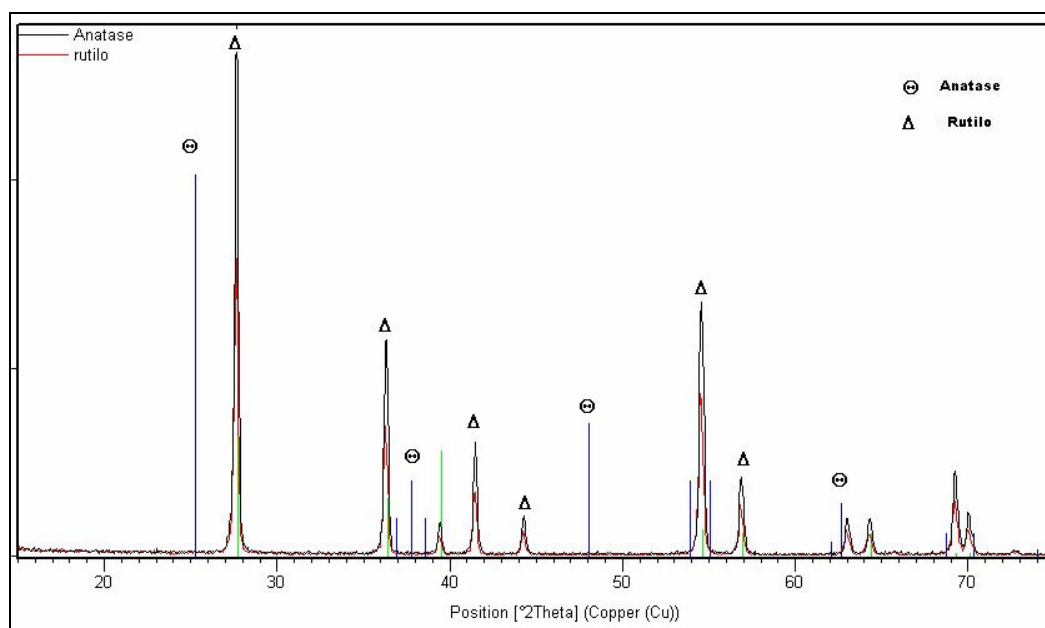


Figura 56 - Análise de difração de Raio-X (DRX) para TiO<sub>2</sub> - rutilo.

## 5.3 OTIMIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO

### 5.3.1 Avaliação dos parâmetros do processo fotocatalítico

Os primeiros testes com o foto-reator foram conduzidos de maneira a verificar o comportamento das variáveis testadas neste projeto, bem como, as possíveis dificuldades deste processo para a degradação do efluente láteo. Para isto foram feitos testes com efluente bruto, sem correções de pH e adequação à matriz experimental. O objetivo desta etapa foi simplesmente exploratório, observando o comportamento do sistema em condições não otimizadas. Nesta etapa, mediu-se a taxa de evaporação média ao longo do experimento; a variação do pH; a variação da temperatura e efeitos de diluição em função da adição de  $H_2O_{\text{destilada}}$  para a correção da taxa de evaporação. A taxa de radiação UVA e UVB foram fornecido pelo Laboratório de Ozônio - INPE.

#### 5.3.1.1 Taxa de irradiância solar ao longo do dia

O termo radiação é utilizado para referir-se genericamente ao fenômeno da energia eletromagnética que atinge a Terra. O termo irradiância é utilizado para denominar o fluxo de energia eletromagnética, por unidade de superfície, dada por  $kWh\ m^{-2}$  (SOUZA, 2007).

Buscando-se uma melhor efetividade da radiação solar para os testes fotocatalíticos, em função de sua intensidade durante o período do dia, avaliaram-se os valores de radiação UVA+B que chegaram à região (Figura 57), durante o período de 25 a 27 de março de 2008. Os valores de intensidade de irradiação solar e os fatores que influenciam na intensidade, como a temperatura ambiente e o ângulo Zenital – posição do sol em relação à Terra e ao equipamento no momento da medida (SOUZA, 2007), foram anexados, juntamente com os valores de intensidade UV-A+B fornecidos (Anexo L).

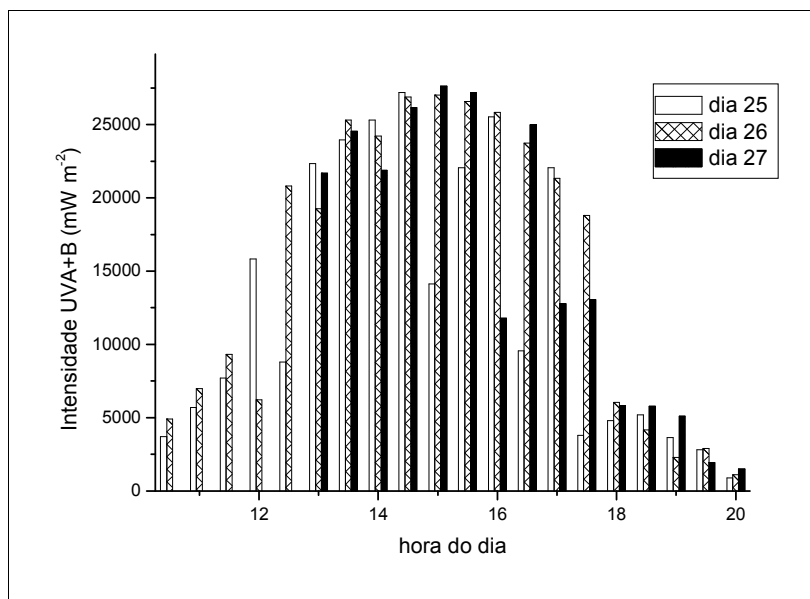


Figura 57 - Intensidade de irradiação UV-A+B na região durante o período de 25 a 27 de março de 2008. (Fonte: Laboratório de Ozônio - INPE).

Ao analisar a figura 57 observa-se que em alguns intervalos houve queda da taxa de irradiação. Isto foi devido à obstrução da radiação UV-A+B por passagem de nuvens durante algumas medidas<sup>7,8</sup>. De modo geral observou-se que a intensidade de radiação solar diferenciada neste período ilustrado, teve sua intensidade máxima entre o período das 12:30 às 15:30 h, variando de 25.300 a 27.000 mW m<sup>-2</sup>. Conseqüentemente se adotou este intervalo de tempo para a realização dos experimentos fotocatalíticos.

### 5.3.1.2 Comportamento do efluente em função do pH

Sabe-se que a caseína e proteína que perfaz a maior parcela protéica do leite e do soro precipitam em pH ácido (QUICK, 1974; FARIA, 2004). Avaliou-se o comportamento físico-químico do efluente lácteo variando-se o pH. Verificou-se em quais faixas de pH ocorria a precipitação dos sólidos dissolvidos no efluente, pois estes poderiam influenciar o processo fotocatalítico. A figura 58 mostra o comportamento do efluente em função a variação do pH.

<sup>7</sup> Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. Disponível em: <http://www7.cptec.inpe.br>

<sup>8</sup> Laboratório de Ozônio / Divisão de Geofísica Espacial – DGE. Disponível em <http://www.dge.inpe.br/ozonio/homologacao>

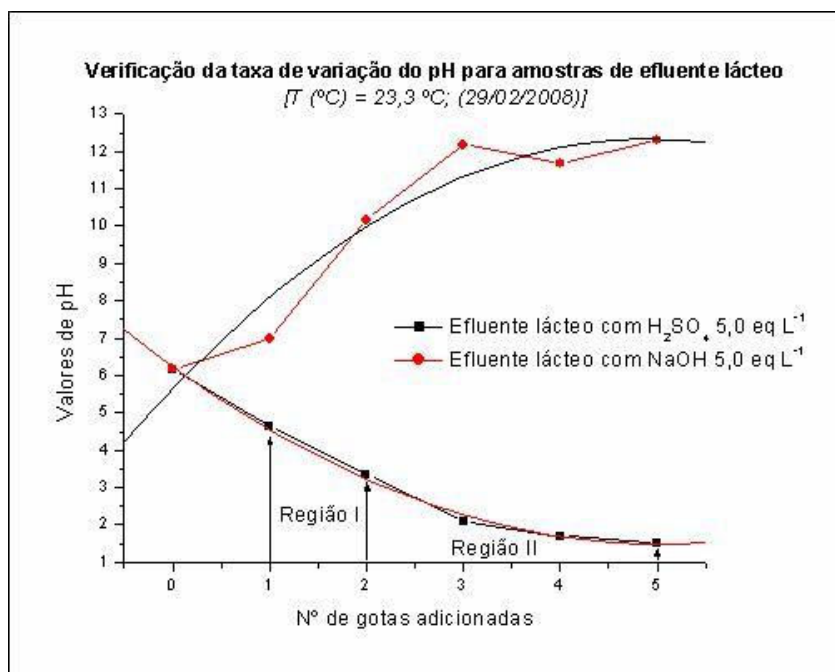


Figura 58. Perfil do efluente lácteo (DANONE) em função da variação de pH.

Observou-se que na Região I, faixa de pH de 3,5 a 5,0, houve formação de grânulos finamente divididos e em suspensão. Na Região II, faixa de pH < 3,5, verificou-se a ocorrência de um material particulado em suspensão com grânulos maiores e mais irregulares, que àqueles observados na Região I. Em pH alcalino não foram observadas precipitações para nenhum dos valores apresentados. Em função destes resultados, pode-se considerar que os níveis de pH adotados no planejamento (5 e 7), para a condução do processo fotoquímico, foram fisicamente favoráveis, pois se encontraram acima da região em que ocorre a precipitação dos sólidos dissolvidos neste efluente (DANONE).

### 5.3.1.3 Determinação da taxa de evaporação

O processo fotoquímico se comportou como um sistema em semi-batelada que, neste caso, iniciava-se o processo com um volume fixo de amostra (5,0 L) e, ao final do experimento, se pode observar a redução do volume de controle, devido à taxa de evaporação e a retirada de alíquotas de 50 mL para os testes analíticos. Deste modo, determinou-se a taxa de evaporação média do efluente, permitindo que fosse adicionada a quantidade teórica de água destilada durante todo o processo fotocatalítico, minimizando os efeitos da evaporação e

da retirada das alíquotas. Para o cálculo da taxa de evaporação utilizaram-se as equações 20 e 21.

$$T_{ev} = \frac{V_0 - V_f}{t_e} \quad (20)$$

$$V_f = V_r + n \cdot V_a \quad (21)$$

Em que:

$V_0$ : volume inicial (mL);

$V_f$ : volume final (mL);

$t_e$ : tempo de experimento (h);

$V_r$ : volume do efluente no reator no final do experimento (mL);

$V_a$ : volume das alíquotas retiradas durante o experimento (mL);

$n$ : número de alíquotas retiradas (mL).

Ao longo deste projeto foram realizados 4 ensaios para a determinação da taxa de evaporação. A taxa média de evaporação para os ensaios realizados foi de  $182,8 \pm 8,1 \text{ mL h}^{-1}$ . Com base nesse resultado foram feitos, ao longo dos experimentos fotocatalíticos, adições periódicas de água destilada, numa proporção de  $180 \text{ mL h}^{-1}$  de reação.

#### 5.3.1.4 Efeitos de diluição e fotólise sobre a eficiência de degradação do efluente

Com a adição de água ao sistema poderia descaracterizar a amostra durante o processo fotoquímico, devido à diluição e, conseqüentemente, obter informações de DQO e TOC não correspondentes à eficiência da degradação real. Para determinar os possíveis efeitos de diluição e, paralelamente, verificar se a eficiência de degradação foi efetivamente resultado do POA ou à fotólise dos compostos orgânicos, realizaram-se ensaios ( $n = 2$ ) em brancos para observar estes efeitos.

Os ensaios de branco de reação foram realizados conforme a metodologia descrita para os ensaios de POA, exceto pelo leito catalítico que não continha  $\text{TiO}_2$  fixado. Na tabela 56 são apresentados os valores de pH e temperaturas observadas ao longo das reações de branco, e nas figuras 59 e 60 são mostrados os perfis desta variação.

Tabela 56 – Valores de temperatura e pH medidos ao longo das reações de branco (n = 2).

<b>Tempo de reação (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>pH</b>
0	17,1 ± 0,1	5,04 ± 0,02
17	25,3 ± 0,2	4,96 ± 0,02
27	29,1 ± 0,1	4,98 ± 0,01
37	30,0 ± 0,2	5,02 ± 0,03
51	32,1 ± 0,3	5,01 ± 0,02
72	34,2 ± 0,1	5,01 ± 0,01
83	34,1 ± 0,1	5,01 ± 0,02
102	34,8 ± 0,1	4,99 ± 0,01
119	35,2 ± 0,2	4,99 ± 0,03
127	35,0 ± 0,2	4,99 ± 0,04
155	35,1 ± 0,1	4,99 ± 0,01
160	33,3 ± 0,1	4,99 ± 0,01
170	33,5 ± 0,5	4,99 ± 0,02
180	33,2 ± 0,7	5,02 ± 0,02

Durante os dois testes não foram feitas correções do pH e da temperatura; nestes sistemas somente foi adicionada água destilada, na taxa de variação anteriormente medida. As variações observadas nos primeiros 30 minutos de reação ocorreram devido ao regime transiente de calor, pois o efluente foi retirado de uma condição a 4 °C, enquanto que a temperatura ambiente registrada no dia dos experimentos foi de 25 ± 4 °C, ao longo do dia 17 de julho de 2008.

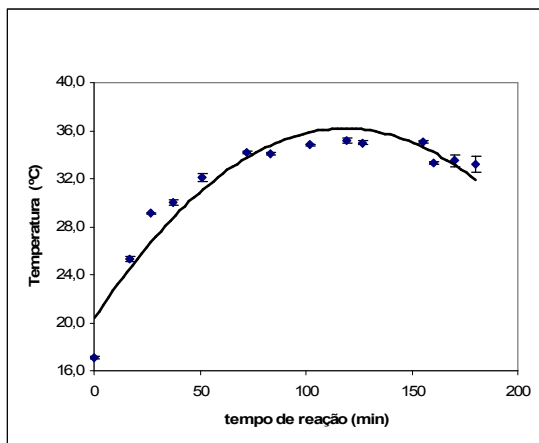


Figura 59 - Variação da temperatura em função do tempo de reação no teste branco (180 min).

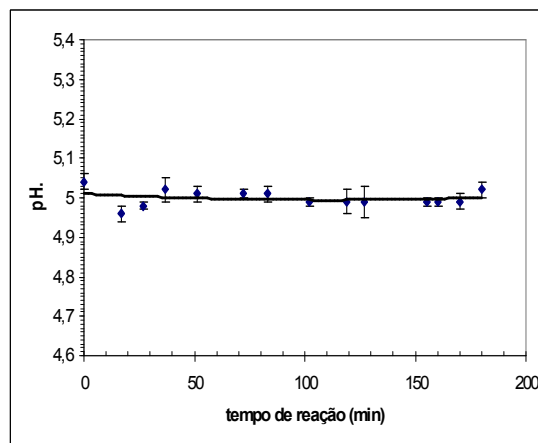


Figura 60 – Variação do pH em função do tempo de reação no teste branco (180 min).

Na figura 59 observa-se um comportamento parabólico decrescente, com pequena variação a partir de 100 min de reação. Também, não se observa variações significativas do pH nos testes em branco. Mesmo com a adição de H<sub>2</sub>O destilada para a correção da taxa de evaporação durante os testes de branco, o comportamento da temperatura mostrou-se normal em função da radiação absorvida, mas o comportamento do pH foi questionado, pois no mínimo esperava-se que houvesse perda dos ácidos orgânicos voláteis. Para uma melhor avaliação deste comportamento, buscando um indicativo mais técnico em função de reações de degradação ao longo do processo, determinações de DQO e TOC foram realizadas, cujos resultados são apresentados na tabela 57.

Tabela 57 - Resultados de DQO e TOC ao longo dos testes de branco de reação por POA (n = 2).

Tempo de reação (min)	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	COT (mg L <sup>-1</sup> )
0	2186,4 ± 81,8	612,9 ± 3,0
90	1917,4 ± 101,4	615,9 ± 2,6
180	2161,4 ± 70,3	606,8 ± 2,0

Ao analisar os valores da tabela 57 verifica-se que os efeitos devido à diluição e/ou à fotólise representaram, em termos percentuais, uma redução média de  $1,14 \pm 0,99$  % do COT e de  $1,14 \pm 1,27$  % da DQO. Em função destes baixos resultados percentuais nos testes de branco, verifica-se que não são necessárias correções das taxas de degradação nos experimentos por POA, devido à degradação do efluente por fotólise ou à diluição do meio (acrécimo de água destilada para corrigir a taxa de evaporação). As condições analíticas empregadas para a reação de branco em POA (sem leito catalítico de TiO<sub>2</sub>) é apresentado na

tabela 58. Durante os ensaios de branco de reação, somente controlou-se a taxa de evaporação. Não foram feitas correções do pH ao longo do processo. O comportamento da temperatura, pH podem ser observados nas figuras 59 e 60. Os valores empregados para a construção e a seqüência analítica observada para o branco de reação foram anexadas (Anexo M).

Tabela 58 - Condições ambientais e experimentais da reação de branco conduzida no dia 17/07/2008 e 18/07/2008 empregando-se POA.

Parâmetros		Variáveis e condições empregadas
Volume de efluente		5,0 L
Tempo de reação	Início	11:20
	Término	14:20
Média da temperatura ambiental		$25,0 \pm 3,0$ °C
Taxa de irradiação (UV-A+B)		$18820,8 \pm 1394,1$ mW m <sup>-2</sup>
Índice UV		$5,4 \pm 0,4$

### 5.3.2 Avaliação do sistema de tratamento POA – Reação Fotoquímica

Aplicou-se um planejamento fatorial do tipo fracionado para a avaliação das variáveis investigadas do processo POA, tendo como fator de resposta o percentual de DQO<sub>reduzido</sub> (Tabela 59).

Tabela 59 – Resultados (% DQO<sub>reduzido</sub>) do planejamento fracionado (2<sup>4-1</sup>) para avaliação dos fatores do POA (TiO<sub>2</sub> - UV<sub>solar</sub>) (n = 2).

Teste	Reação (min)	TiO <sub>2</sub>	Intensidade Radiação média (mW m <sup>-2</sup> )	pH	Efluente	% DQO(red)			
						1 <sup>a</sup> batelada	2 <sup>a</sup> batelada	média	desvio
1	180	anatase	20427,4	7	diluído (1:1)	16,5	12,4	14,45	2,90
2	120	anatase	23870,1	5	diluído (1:1)	14,0	10,6	12,30	2,40
3	120	rutilo	21737,8	7	diluído (1:1)	14,4	41,0	27,70	18,81
4	180	rutilo	19776,5	5	diluído (1:1)	16,4	20,6	18,50	2,97
5	180	rutilo	16858,4	7	In Natura	9,33	4,71	7,02	3,27
6	120	anatase	18994,6	7	In Natura	12,5	22,5	17,50	7,07
7	180	anatase	26219,3	5	In Natura	56,5	53,1	54,77	1,66
8	120	rutilo	24544,6	5	In Natura	11,6	10,0	10,80	1,13



Como pode ser observado nos dados da tabela acima, a condição experimental 7 foi a que apresentou as melhores percentagens de degradação da matéria orgânica do efluente lácteo. Em função dos valores experimentais obtidos e dos valores residuais para cada experimento, avaliaram-se os efeitos e a distribuição residual deste planejamento (Figura 61).

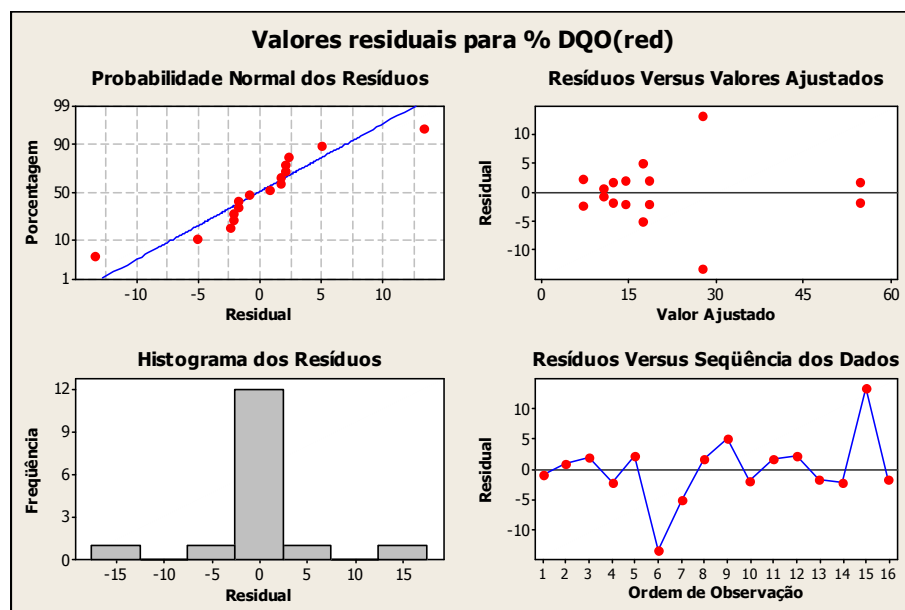


Figura 61 - Análise residual dos valores obtidos do planejamento fatorial ( $2^{4-1}$ ) para a avaliação dos fatores do POA ( $\text{TiO}_2$  -  $\text{UV}_{\text{solar}}$ ).

Analisando-se a probabilidade normal verifica-se que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 16), provenientes da matriz fatorial  $2^{4-1}$ , possuiu comportamento normal, confirmado pela distribuição do histograma dos resíduos. Observou-se também que os valores de resíduos estiveram distribuídos simetricamente ao redor de zero, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais (PEIXOTO et al, 2008).

Em seguida, plotou-se os efeitos de 1ª ordem dos parâmetros empregados para a fotodegradação do efluente lácteo (Figura 62).

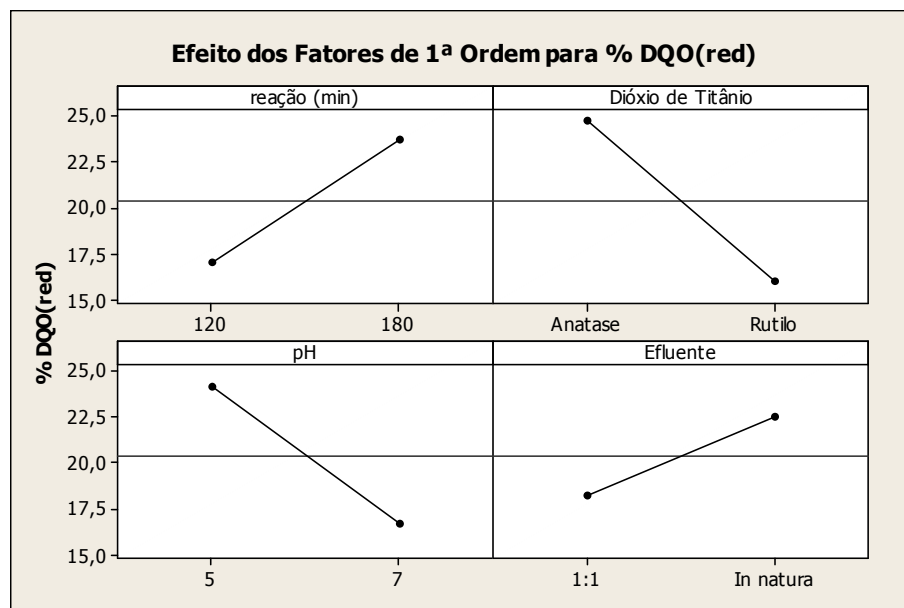


Figura 62 - Efeitos de 1ª ordem sobre % DQO<sub>reduzido</sub> obtidos do planejamento fatorial fracionado  $2^{4-1}$  do POA.

Em função dos resultados dos efeitos de 1ª ordem, observa-se que todos os parâmetros estudados contribuíram de forma significativa no processo oxidativo para a degradação da matéria orgânica presente no efluente lácteo da DANONE. Os resultados significativos em função ao % DQO<sub>reduzido</sub> foram nos seguintes níveis: 1) o processo fotocatalítico foi conduzido por 180 minutos; 2) o leito catalítico era constituído de TiO<sub>2</sub> na fase cristalina anatase; 3) a condição do meio reacional do efluente foi em pH 5 e; 4) a concentração do efluente utilizado para o tratamento possuía a maior carga orgânica (*In natura*). A partir da análise da figura 62 pode-se confirmar que as melhores condições são as mesmas observadas para a condição experimental 7.

Conforme Carp et al (2004) e Rodríguez et al [2006], a forma cristalina anatase apresenta maior atividade fotocatalítica por possuir maior band gap (3,23 eV, 384 nm) comparada a da forma rutilo (3,02 eV, 411nm). Este menor band gap da forma rutilo favorece recombinação elétron/vacância (equação 1) com maior frequência. Este fator, aliado aos efeitos de “superhidrofilicidade” do TiO<sub>2</sub> quando fixados em um leito catalítico e dopados com óxido de silício (CARP et al, 2004; TOBALDI et al, 2008), têm sido consideradas as causas principais para a maior atividade fotocatalítica na forma anatase (CARP et al, 2004). Em função do que foi exposto, observa-se que os melhores resultados de degradação foram obtidos nos processos fotocatalisados com TiO<sub>2</sub> na forma anatase quando comparados com àqueles conduzidos com TiO<sub>2</sub> na forma rutilo.

O pH é considerado uma variável importante na avaliação da atividade fotocatalítica em meio aquoso, influenciando na adsorção e dissociação do substrato (CARP et al, 2004;

RODRÍGUEZ et al, 2006). BANU et al (2008) reportaram os efeitos do pH sobre a atividade fotocatalítica com pó de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) para a degradação de efluente lácteo sintético, previamente tratado em reator UASB. Foi observado um aumento na taxa de degradação à medida que aumentava-se o pH, exibindo um máximo de degradação em pH 5.

Complementado a análise dos resultados obtidos, avaliaram-se os efeitos de 2ª ordem e os sinergismos sobre a eficiência de fotodegradação da matéria orgânica láctea, mostrado na figura 63.

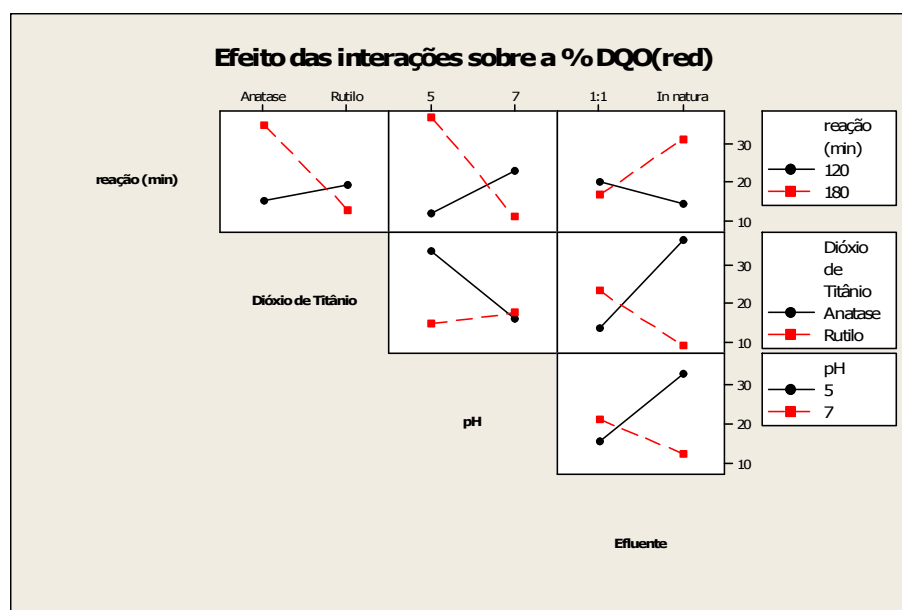


Figura 63 - Avaliação das interações de 2ª ordem sobre o sinal de resposta (%  $\text{DQO}_{\text{reduzido}}$ ) no POA investigado.

Como pode ser observado nas interações de 2ª ordem, houve significativas interações entre todos os parâmetros avaliados sobre a %  $\text{DQO}_{\text{reduzido}}$ . Para melhor interpretação dos efeitos e das interações foi realizada a análise de variância do processo fotoquímico (Tabela 60) e a análise de Pareto (Figura 64).

Tabela 60 - Análise de variância dos resultados obtidos em função planejamento fatorial ( $2^{4-1}$ ) para avaliação do POA.

Fontes	GI <sup>1</sup>	SQ <sup>2</sup>	MQ <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	P <sup>5</sup>
Efeitos principais	4	776,6	194,15	3,49	0,062
Interações	3	2465,1	821,71	14,79	0,001
Erro residual	8	444,5	55,56		
Total	15	3686,2			

<sup>1</sup> graus de liberdade; <sup>2</sup> soma quadrática; <sup>3</sup> média quadrática; <sup>4</sup> Fator F; <sup>5</sup> grau de confiança

Observa-se, da análise de variância, que os efeitos das interações foram analiticamente mais significativos sobre o sinal de resposta (99,9 % de confiança), em relação aos efeitos principais (93,8 % de confiança). Estes resultados foram confirmados pela análise de Pareto com 95 % de confiança (Figura 64), na qual mostra a influência significativa de três interações (tempo de reação/pH; tempo de reação/TiO<sub>2</sub>; tempo de reação/efluente) e um efeito principal (fase do TiO<sub>2</sub>).

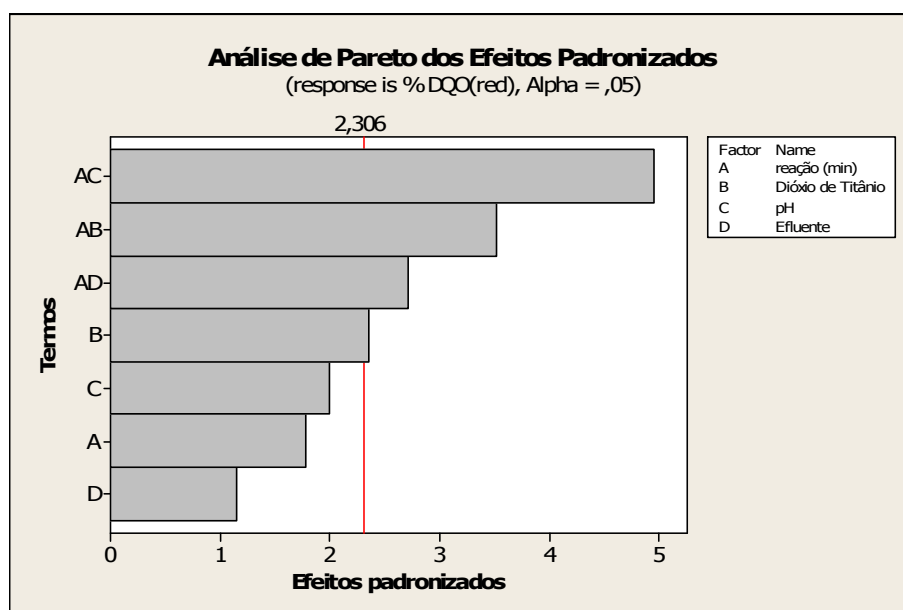


Figura 64 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciaram o POA.

Com base no planejamento experimental empregado foi proposto um modelo estatístico que predissesse o comportamento do processo fotocatalítico. A equação 22 representa a modelagem obtida, tendo como fator de resposta a % DQO<sub>reduzida</sub> (BRUNS et al, 2003; PEIXOTO et al, 2008).

$$\%DQO_{reduzida} = 20,3838 + 3,30875 \cdot A - 4,37875 \cdot B - 3,71625 \cdot C + 2,14625 \cdot D \rightarrow$$

$$\rightarrow -6,55375 \cdot A \cdot B - 9,24125 \cdot A \cdot C + 5,07125 \cdot A \cdot D \quad (22)$$

Em que:

A: nível do fator A (tempo de reação);

B: nível do fator B (TiO<sub>2</sub>);

C: nível do fator C (pH);

D: nível do fator D (diluição).

Ao testar o modelo proposto pode-se elaborar a figura 65, contendo a relação entre o que propõe o modelo e os dados analíticos, observando-se um bom ajuste do modelo estatístico.

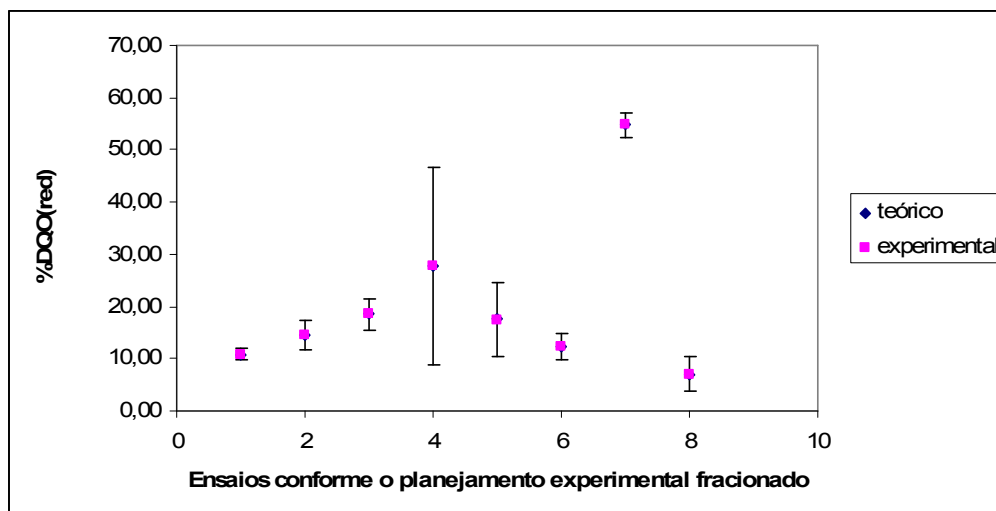


Figura 65 - Avaliação do modelo estatístico em comparação aos dados obtidos durante a fotodegradação.

Em função da figura 65 observa-se que o modelo estatístico proposto se ajusta aos dados experimentais obtidos. Este modelo matemático empírico, gerado com o planejamento fatorial fracionado, é útil para a predição da demanda química de oxigênio em efluente lácteo após tratamento fotocatalítico, podendo ser extrapolado para prever a DQO em condições experimentais previstas em um planejamento fatorial completo ( $2^4$ ). As condições em que ocorreu maior degradação do efluente são apresentadas nas tabelas 61 e 62. A seqüência analítica observada nos ensaios fotoquímicos sob as melhores condições do planejamento fracionado ( $2^{4-1}$ ) foram anexados (Anexo N).

Tabela 61 - Condições empregadas para o tratamento do efluente lácteo, via POA, conforme planejamento experimental ( $2^{4-1}$ ).

Variáveis	Parâmetros empregados
Tempo de reação	180 min
Fase do $TiO_2$	Anatase
pH	5
Carga orgânica inicial	Bruto ( <i>In natura</i> )

Tabela 62 - Fatores ambientais observados durante a condução do experimento 7 do planejamento fatorial fracionado ( $2^{4-1}$ ) conduzida no dia 15/09/2008.

Parâmetros	Variáveis e condições empregadas	
Volume de efluente	5,0 L	
Tempo de reação	Início	11:20
	Término	14:20
Média da temperatura ambiental	$25,0 \pm 3,0$ °C	
Taxa de irradiação (UV-A+B)	$26219,3 \pm 2097,5$ mW m <sup>-2</sup>	
Índice UV	$7,5 \pm 0,6$	

Após cada teste fotoquímico, um volume de aproximadamente 2,0 L do efluente pré-tratado fotoquimicamente eram congelados, para posteriores ensaios de tratamento biológico por sistema lodo ativado.

### 5.3.3 Avaliação dos parâmetros do sistema de tratamento biológico

A partir de um planejamento fatorial multivariável (2x3) pode-se avaliar os efeitos da carga orgânica no efluente lácteo sobre o processo de biodegradação. Avaliaram-se os efeitos na biodegradação, empregando-se o efluente bruto (*In natura*), diluído com H<sub>2</sub>O destilada nas proporções de 1:1 v/v e 1:3 v/v e a aeração sobre a redução da carga orgânica. O efluente empregado nestes testes foi o da Yakult. Estes experimentos foram realizados em duplicatas, cujos resultados (Tabela 63) são reportados em termos de percentagem de DQO reduzido.

Tabela 63 - Resultados, em termos de (%) DQO<sub>reduzido</sub>, da biodegradação do efluente lácteo, segundo planejamento fatorial multivariado (2x3) (n = 2).

Experimento	Fatores		(%) DQO <sub>reduzido</sub>				
	Aeração	Diluição	1ª batelada	2ª batelada	média	desvio	Rep. <sup>1</sup> (%)
1 (1ª)	com	1:1 (v/v)	69,78	67,21	68,50	1,82	2,65
2 (1ª)	sem	1:1 (v/v)	18,8	13,85	16,33	3,50	21,44
3 (1ª)	com	<i>In Natura</i>	54,91	54,19	54,55	0,51	0,93
4 (1ª)	sem	<i>In Natura</i>	13,23	7,61	10,42	3,97	38,14
5 (1ª)	com	1:3 (v/v)	89,84	86,78	88,31	2,16	2,45
6 (1ª)	sem	1:3 (v/v)	28,76	21,89	25,33	4,86	19,18

<sup>1</sup>repetibilidade

Os dados da tabela 63 mostram baixos valores de desvios entre as bateladas. As condições aeróbicas apresentaram maior repetibilidade que as condições anaeróbicas. Também, observa-se que as condições aeróbias de degradação apresentaram maior percentagem de redução da matéria orgânica presente no efluente lácteo. A partir destes resultados podem-se avaliar os efeitos de 1ª ordem sobre o sinal de resposta investigado (Figura 66).

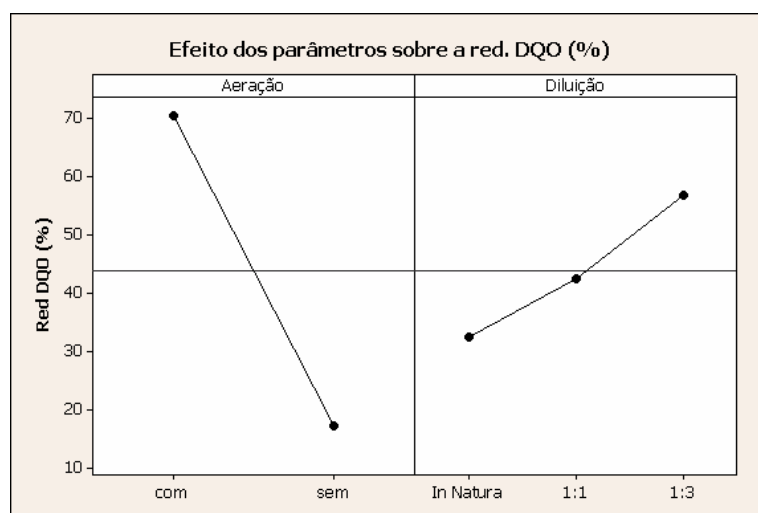


Figura 66 - Efeitos de 1ª ordem sobre % DQO<sub>reduzido</sub> na biodegradação do efluente lácteo, segundo planejamento fatorial multivariado (2x3).

Observou-se também que, quanto menor a carga orgânica do efluente a ser tratado, menor foram os tempos de retenção hidráulica (TRHs). Driessen e Yspeert (1999), ao avaliarem o efeito da carga orgânica sobre o TRH em um sistema anaeróbico, obtiveram comportamentos semelhantes aos obtidos neste trabalho (quanto maior a carga orgânica, maior o tempo de retenção hidráulica). Este comportamento também foi reportado por MORGAN; MARTIN (2008), quando empregaram sistemas de tratamento ecológicos para a degradação de efluente lácteo, com alto teor de fósforo e nitrogênio.

Posteriormente, avaliou-se a interação de 2ª ordem para os fatores estudados, conforme apresentado na figura 67.

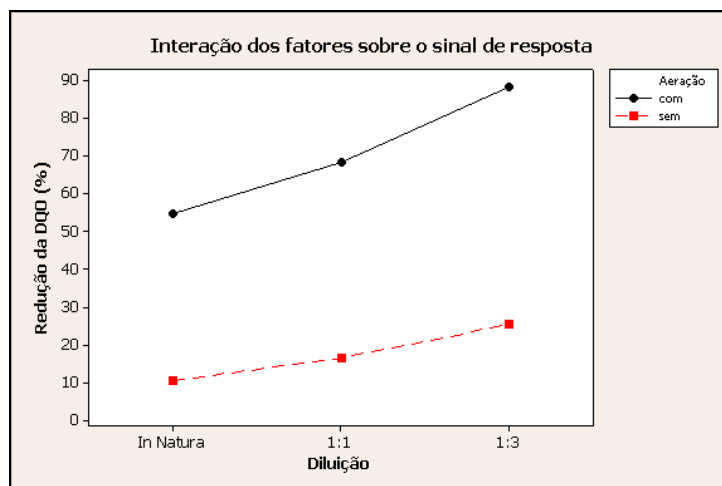


Figura 67 - Efeitos de 2ª ordem sobre % DQO<sub>reduzido</sub> na biodegradação do efluente lácteo, segundo planejamento fatorial multivariado (2x3).

Novamente observou-se que o sistema aeróbico apresentou efeito significativo sobre a taxa de redução da DQO, em relação ao sistema anaeróbico. Em função da análise de variância (Tabela 64) se determinou o grau de confiança dos fatores e das interações.

Tabela 64 - Análise de Variância para % DQO<sub>reduzido</sub>, empregando-se a soma dos ajustes dos quadrados para os dados obtidos na biodegradação do efluente lácteo, segundo planejamento fatorial multivariado (2x3).

Fontes	GI <sup>1</sup>	SQ <sup>2</sup>	MQ <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	P <sup>5</sup>
Blocagem	1	47,2	47,2	18,54	0,008
Aeração	1	8457,2	8457,2	3323,95	0,000
Diluição	2	1197,5	598,8	235,33	0,000
Aeração/Diluição	2	179,0	89,5	35,18	0,001
Erro	5	12,7	2,5		
Total	11	9893,7			

<sup>1</sup>graus de liberdade; <sup>2</sup>soma quadrática; <sup>3</sup>média quadrática; <sup>4</sup>Fator F; <sup>5</sup>grau de confiança

A partir desta análise verificou-se que os desvios experimentais se deveram, com 99,2 % de confiança, à seqüência analítica empregada (blocagem, ou batelada). O desvio padrão global ficou em 1,59510 e o ajuste quadrático ajustado em 99,72 %. Estas análises reforçaram a confiabilidade nos dados obtidos experimentalmente.

Com relação ao suprimento de oxigênio ao sistema de biodegradação, verificou-se que os sistemas em anaerobiose apresentaram eficiência de degradação da matéria orgânica por volta de 10 a 20 %, enquanto os sistemas em aerobiose apresentaram percentagem de redução da DQO em torno de 70 %. Este comportamento pode ter ocorrido em função da natureza do



efluente empregado para os testes. Perle et al (1995), ao analisarem os aspectos bioquímicos da degradação anaeróbica de efluente lácteo, constataram que a biodegradação sofre efeitos inibitórios em relação à caseína e, principalmente, aos teores de lipídeos encontrados no leite. Muito se tem pesquisado para o desenvolvimento de sistemas de tratamento de efluente lácteo empregando reatores UASB; entretanto, os efeitos de inibição causados pelos teores de lipídeos e caseína (baixa eficiência) são frequentemente discutidos na literatura (PERLE et al, 1995; DEMIREL et al, 2005; UMAÑA et al, 2008).

Em função destes resultados decidiu-se empregar o sistema de tratamento biológico do tipo lodo ativado, em função da percentagem de DQO removida, nas amostras pré-tratadas pelos processos fotoquímicos.

Nas micrografias óticas pode-se observar a flora microbiana empregada nos ensaios de biodegradação, no momento da inoculação e após o tratamento (Figuras 68 a 74).

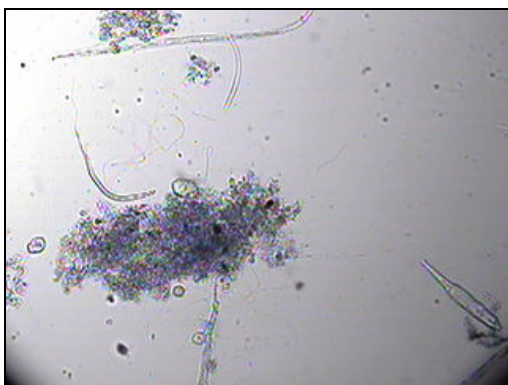


Figura 68 - Flora empregada para a inoculação dos sistemas de tratamento biológicos (400x).

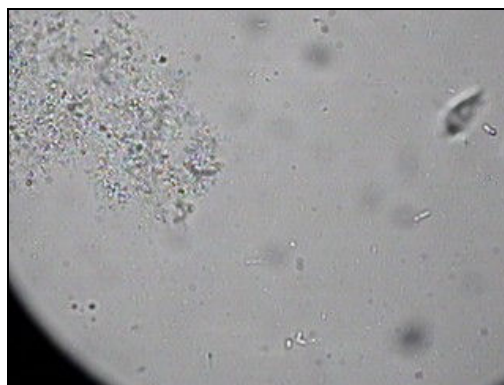


Figura 70 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento anaeróbico de efluente *In natura* (400x).

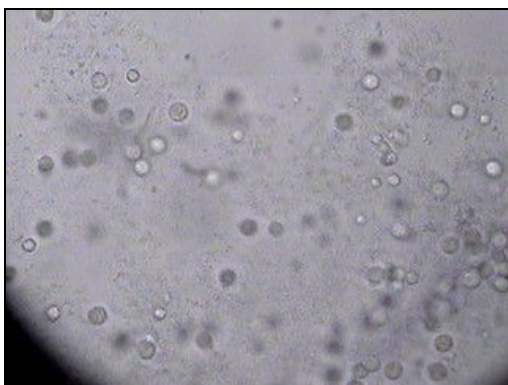


Figura 69 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento aeróbico de efluente *In natura* (400x).

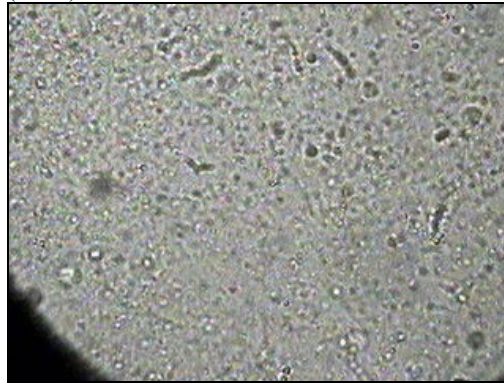


Figura 71 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento aeróbico de efluente diluído 1:1 (400x).

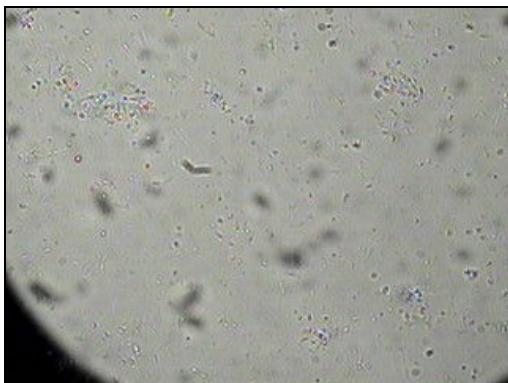


Figura 72 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento anaeróbico de efluente diluído 1:1 (400x).



Figura 74 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento anaeróbico de efluente diluído 1:3 (400x).



Figura 73 - Flora microbiana após 72 horas de tratamento aeróbico de efluente diluído 1:3 (400x).

De modo geral observa-se que, ao final dos experimentos, as floras microbianas empregadas nos sistemas anaeróbicos de degradação encontraram-se mais disseminado que aquelas empregadas nos sistemas de tratamento aeróbicos. Para os experimentos em condições de anaerobiose com efluente diluído na razão de 1:3 v/v observaram-se a formação de filamentos (Figura 74), caracterizando uma flora rica em bactérias e fungos filamentosos. A ocorrência e predominância deste tipo de flora são favorecidas em condições de anaerobiose, pois os microorganismos anaeróbicos e facultativos metabolizam carboidratos presentes no meio, convertendo-os em subprodutos como ácidos orgânicos, dióxido de carbono e água (CAMPBELL, 2000; VOET et al, 2002). Estes subprodutos levaram a redução do pH do meio nas condições de anaerobiose, em que o pH final foi de  $5,16 \pm 0,02$ . Comportamentos semelhantes foram observados, sem, contudo observar formação de filamentos, correspondendo aos sistemas anaeróbicos empregando-se as diluições de 1:3 v/v (Figura 72) e efluente *in natura* (Figura 70), em que os valores finais de pH foram de  $4,93 \pm 0,02$  e  $5,05 \pm 0,01$ , respectivamente.

Nas condições em que os sistemas empregados foram de aerobiose puderam-se observar, além de uma flora menos dispersa que a flora anaeróbica, a presença de microorganismo que servem de indicativos da qualidade do lodo, como a presença de rotíferas no meio (Figura 73), justificando a melhor eficiência de degradação da matéria orgânica do efluente.

Os pHs iniciais para os sistemas investigados - aeróbicos e anaeróbicos - compreenderam entre  $10,25 \pm 0,51$ .

#### 5.3.4 Avaliação dos parâmetros no tratamento do efluente bruto com o sistema lodo ativado (SLA)

Aplicou-se um planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) para a determinação dos melhores parâmetros do SLA. Os resultados foram reportados em termos de (%)  $DQO_{\text{reduzido}}$  (Tabela 65), para uma melhor avaliação dos parâmetros investigados.

Tabela 65 – Resultados, em %  $DQO_{\text{reduzido}}$ , do planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) para avaliação dos fatores do SLA .

Experimento	Nutrientes	Concentração inicial de Lodo ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Condicionamento Prévio em lactose	% $DQO_{\text{red}}$			
				(1 <sup>a</sup> ) batelada	(2 <sup>a</sup> ) batelada	média	Desvio
1	sem	32,0	Sem	46,4	41,5	43,95	3,46
2	com	32,0	sem	34,9	24,1	29,50	7,64
3	sem	64,0	sem	46,1	30,9	38,50	10,75
4	com	64,0	sem	32,8	29,2	31,00	2,55
5	sem	32,0	com	63,3	55,1	59,20	5,80
6	com	32,0	com	63,1	56,7	59,90	4,53
7	sem	64,0	com	66,0	60,8	63,40	3,68
8	com	64,0	com	66,0	64,3	65,15	1,20

A análise dos desvios padrão para cada duplicata mostra uma boa repetibilidade dos dados experimentais. Observa-se, também, que o lodo ativado condicionado previamente em lactose favoreceu maior eficiência para a degradação do efluente testado. Para determinar o grau de confiança dos fatores estudados na otimização do sistema lodo ativado fez-se um estudo de análise de variância (Tabela 66).

Tabela 66 - Análise de variância dos resultados obtidos em função planejamento fatorial utilizado (2<sup>3</sup>) para avaliação do SLA.

Fontes	GI <sup>1</sup>	SQ <sup>2</sup>	MQ <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	P <sup>5</sup>
Efeitos principais	3	2843,15	947,716	29,01	0,000
Interações (2 <sup>a</sup> ordem)	3	209,73	69,910	2,14	0,173
Interações (3 <sup>a</sup> ordem)	1	8,70	8,702	0,27	0,620
Erro residual	8	261,39	32,674		
Total	15				

<sup>1</sup>graus de liberdade; <sup>2</sup>soma quadrática; <sup>3</sup>média quadrática; <sup>4</sup>Fator F; <sup>5</sup>grau de confiança

Os efeitos principais referem-se aos fatores de 1<sup>a</sup> ordem investigados através do planejamento fatorial completo (2<sup>3</sup>) para avaliação do SLA. Com uma confiança de 99,9 % (p-valor  $\leq 0,001$ ), verificou-se que os efeitos principais foram os que mais influenciaram sobre a redução da carga orgânica pelo SLA. Este comportamento pode ser confirmado no gráfico de Pareto (95 % de confiança) dos efeitos padronizados, mostrado na figura 75.

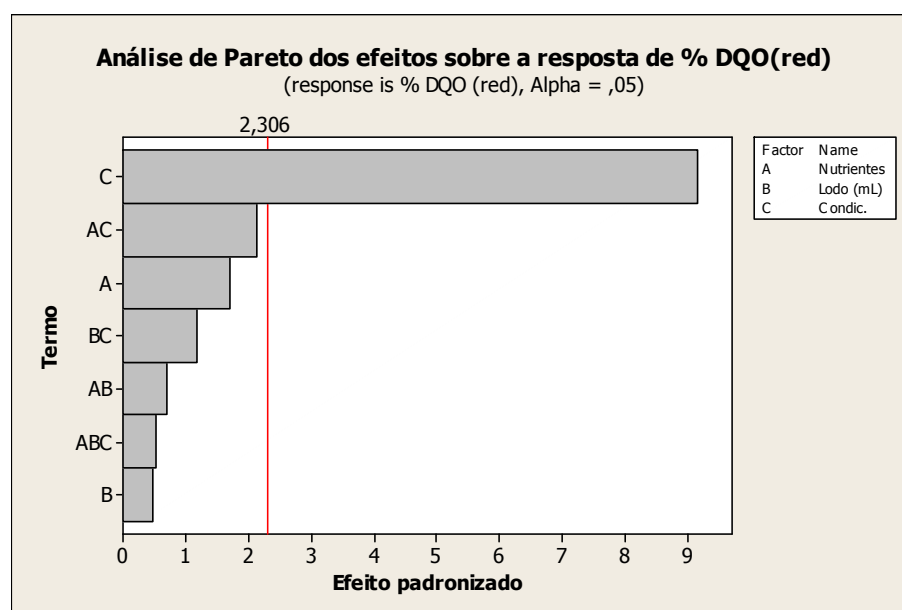


Figura 75 - Análise de Pareto dos efeitos sobre a otimização do SLA.

A partir da análise da figura 75 pode-se verificar que o termo C, referente ao condicionamento prévio do lodo com lactose, foi o que mais influenciou na eficiência de redução da carga orgânica. Comportamento semelhante foi reportado por Perle et al (1995), onde ao pesquisar os aspectos bioquímicos da digestão anaeróbica, os pesquisadores observaram que o condicionamento prévio da cultura digestora com caseína elevou a

eficiência de degradação do efluente lácteo, medido em termos de volume de biogás (mL), quando comparado a um sistema de digestão que continha culturas não condicionadas previamente. Para o lodo previamente condicionado observou-se um volume de biogás gerado igual a 300 mL, enquanto o processo conduzido com lodo não aclimatado se observou a geração de um volume de biogás equivalente a 25 mL. Em função do que foi exposto, verifica-se a importância da aclimação da cultura digestora, que neste trabalho, em questão, utilizou-se a lactose para aclimação do lodo biológico.

Em função dos valores experimentais obtidos para cada experimento e do planejamento fatorial empregado, avaliou-se os efeitos e a distribuição residual dos experimentos realizados (Figura 76).

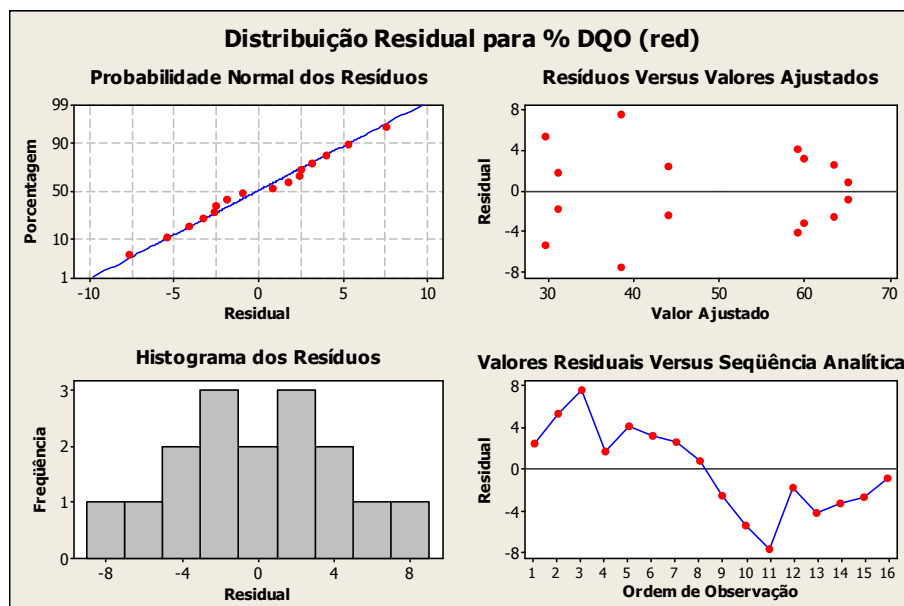


Figura 76 - Análise residual dos valores obtidos do planejamento fatorial ( $2^3$ ) para avaliação dos fatores do SLA.

Analisando-se a probabilidade normal percentual pode-se verificar que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 16), provenientes da matriz fatorial  $2^3$ , possuem comportamento *gaussiano*, em que as covariâncias observadas apresentaram significativo ajuste linear (BRUNS et al, 2003), confirmada pela distribuição do histograma de resíduos. Os valores de resíduos estão distribuídos simetricamente, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais gerados (PEIXOTO et al, 2008; BRUNS et al, 2003). Após análises estatísticas dos valores experimentais e residuais, plotaram-se os gráficos dos efeitos de 1ª ordem dos parâmetros avaliados e das interações de 2ª ordem (Figuras 77 e 78).

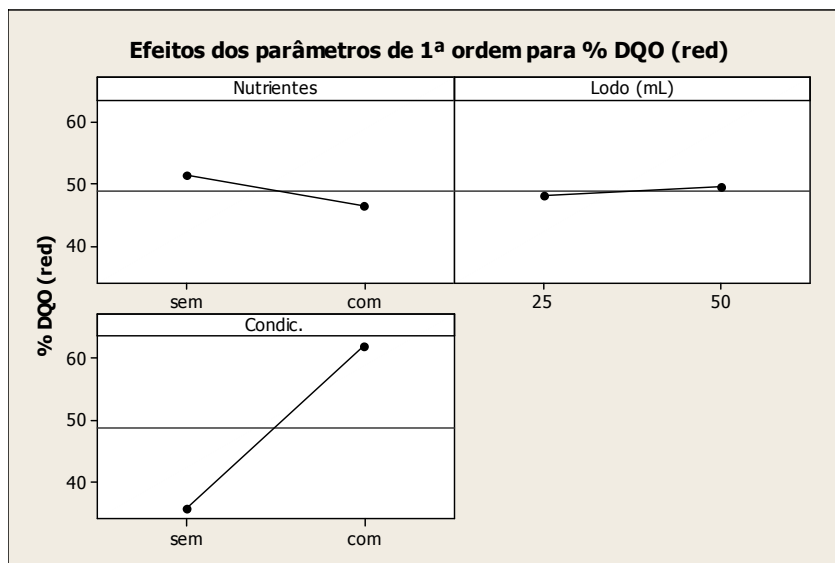


Figura 77 - Efeitos de 1ª ordem sobre % DQO<sub>reduzido</sub> na biodegradação do efluente lácteo bruto, segundo planejamento fatorial completo ( $2^3$ ).

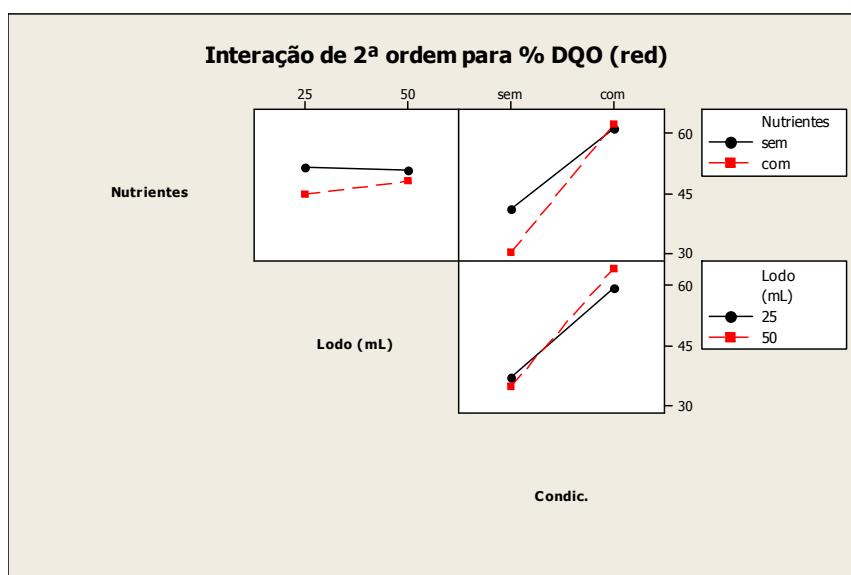


Figura 78 - Efeitos de 2ª ordem sobre % DQO<sub>reduzido</sub> na biodegradação do efluente lácteo bruto, segundo planejamento fatorial completo ( $2^3$ ).

Novamente verifica-se uma maior influência do fator referente ao condicionamento prévio da cultura digestora em lactose, comparadas aos outros efeitos e interações. Observa-se que o condicionamento promoveu eficiência de remoção em torno de 60 % (% DQO<sub>reduzido</sub>), enquanto os processos conduzidos sem condicionamento prévio do lodo apresentaram eficiência de remoção da carga orgânica em torno de 40 %. Comportamentos similares foram observados nas interações de 2ª ordem envolvendo o fator “condicionamento prévio”.

Em função dos resultados obtidos foi possível propor um modelo estatístico do experimento fatorial para o processo conduzido via SLA. A equação (23) representa a

modelagem obtida, tendo como fator de resposta a % DQO<sub>reduzida</sub> (BRUNS et al, 2003; PEIXOTO et al, 2008).

$$\%DQO_{reduzido} = 48,8250 - 2,4375 \cdot A + 0,6875 \cdot B + 13,0875 \cdot C + 1,0 \cdot A \cdot B \rightarrow \quad (23)$$

$$\rightarrow + 3,05 \cdot A \cdot C + 1,675 \cdot B \cdot C - 0,7375 \cdot A \cdot B \cdot C$$

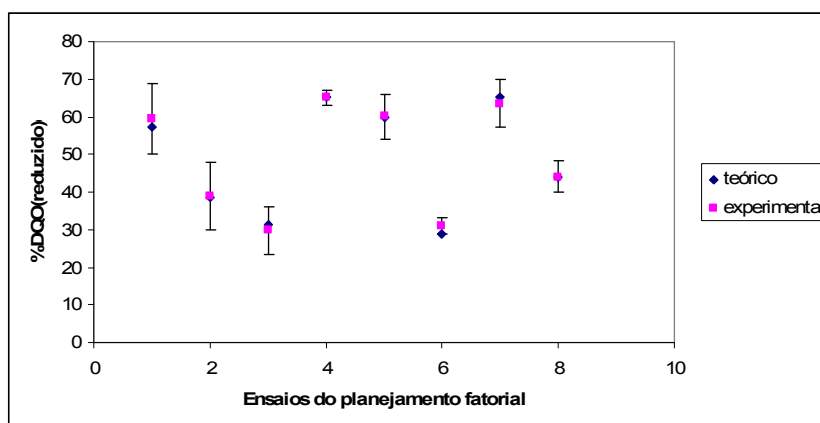
Em que:

A: nível do fator A (adição de nutrientes);

B: nível do fator B (volume de lodo empregado para biodegradação);

C: nível do fator C (condicionamento da cultura em lactose);

Ao testar o modelo proposto pode elaborar a figura 79, contendo a relação entre o que propôs o modelo e os dados analíticos. Observou-se um bom ajuste do modelo estatístico.



**Figura 79 - Avaliação do modelo estatístico em comparação às médias de resultados obtidos durante os ensaios de biodegradação para o efluente bruto.**

A figura acima se observa que o modelo estatístico proposto se ajusta aos dados experimentais obtidos. Este modelo matemático empírico gerado com o planejamento fatorial completo permite a predição da demanda química de oxigênio em efluente lácteo após o tratamento em sistema lodo ativado.

Em função dos dados obtidos dos planejamentos multivariado (2x3) e fatorial completo (2<sup>3</sup>) as melhores condições do SLA empregadas para o tratamento do efluente pré-tratado por POA encontram-se na tabela 67.

Tabela 67 - Parâmetros empregados para a condução do processo de biodegração por SLA.

<b>Parâmetros</b>	<b>Variáveis e condições adotadas</b>
Volume de efluente	0,5 L
Tempo de reação	72 horas
Concentração inicial de lodo ( $\text{mg L}^{-1}$ )	32,0 (~ 25,0 mL)
Condicionamento da flora digestora	Em lactose
Nutrientes	Sem adição
Aeração	$0,75 \text{ L min}^{-1}$

### 5.3.5 Avaliação do sistema híbrido (POA – SLA)

Em função do que prevê o artigo 18 da CETESB para o descarte de efluentes, observou-se que, ao caracterizar o efluente da DANONE, a DQO e O&G foram os únicos parâmetros em desacordo com os limites estabelecidos para o descarte. Em função deste fato avaliou-se a eficiência do sistema híbrido (POA – SLA) em função da taxa de redução da matéria orgânica, dada em termos de  $\%DQO_{\text{reduzido}}$ .

Após avaliação e adequação do sistema lodo ativado, descongelou-se as amostras oriundas do tratamento fotocatalítico, e empregaram-se 0,5 L de cada condição experimental do POA para a biodegradação no sistema otimizado de lodo ativado.

Primeiramente, realizou-se o tratamento das reações de branco, onde os dados de controle do sistema (temperatura e pH) e os analíticos ( $\% DQO_{\text{reduzido}}$ ) são mostrados nas tabelas 56, 57 e 58. Após 72 horas de tratamento por SLA observou-se a redução da DQO em  $25,19 \pm 4,91 \%$  em relação à carga inicial no sistema lodo ativado. Os resultados obtidos do tratamento deste sistema híbrido foram apresentados em termos de DQO, COT e  $\%DQO_{\text{reduzido}}$  (Tabela 68).

Tabela 68 – Resultados de DQO, COT e  $\%DQO_{\text{reduzido}}$  para o tratamento do efluente lácteo no sistema híbrido sem leito catalítico de  $\text{TiO}_2$  (n = 2).

<b>Fatores</b>	<b>Carga Orgânica inicial</b>	<b>Após POA</b>	<b>Após SLA</b>
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$2186,4 \pm 81,8$	$2161,4 \pm 70,3$	$1613,4 \pm 53,5$
COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$612,9 \pm 3,0$	$606,8 \pm 2,0$	$466,3 \pm 2,7$
$\% DQO_{\text{reduzido}}$	-	$1,14 \pm 1,27$	$23,91 \pm 0,81$



Ao analisar o sistema conjugado verificou-se uma eficiência total em  $26,01 \pm 5,23$  % na redução da carga orgânica. Estes resultados ratificam a necessidade de se fazer um pré-tratamento do efluente lácteo, que permita maior biodegradação deste quando submetido a tratamento biológico.

Após foto-tratamento e descongelamento do pré-tratado referente a esta condição avaliou-se a eficiência de degradação por SLA. Os parâmetros empregados para a condução do processo de biodegração do efluente pré-tratado, encontram-se na tabela 67. Amostras de efluente pré-tratado com POA foram submetidos ao tratamento biológico SLA. Os resultados foram reportados em termos % DQO<sub>reduzido</sub> e encontram-se na tabela 69.

Tabela 69 – Percentagem de DQO reduzida no efluente lácteo pré-tratado conforme condições do planejamento fatorial fracionado ( $2^{4-1}$ ) e posterior tratamento biológico em SLA otimizado (n=2).

% DQO(red)				
Testes	Após POA		Após SLA	
	média	desvio	Média	desvio
1	14,45	2,90	86,19	0,50
2	12,30	2,40	78,20	1,38
3	27,70	18,81	55,32	1,50
4	18,50	2,97	30,92	1,51
5	7,02	3,27	30,31	2,18
6	17,50	7,07	83,94	2,33
7	54,77	1,66	89,41	1,30
8	10,80	1,13	29,47	1,69

Observa-se maior eficiência de biodegradação da carga orgânica para as amostras oriundas do pré-tratamento referentes às condições experimentais 1, 2, 6, 7 do tratamento baseado em POA. Nestas condições o leito catalítico empregado era constituído de TiO<sub>2</sub> em fase anatase.

Empregando-se somente a condição experimental 7 verifica-se um %DQO<sub>reduzido</sub> em  $54,77 \pm 1,66$  e de uma percentagem de redução do carbono orgânico total em  $38,37 \pm 0,37$  % . Somente a degradação obtida na fotocatalise foi superior ao tratamento obtido pelo SLA para tratar o mesmo tipo de efluente (efluente *In natura* da DANONE). A seguir é apresentada a

seqüência analítica empregada para a biodegradação do efluente lácteo oriundo do pré-tratamento com POA para a condição experimental 7 (Tabela 70).

Tabela 70 - Seqüência analítica observada durante o tratamento do efluente lácteo – pré-tratado por POA – sob as melhores condições de processo biológico.

<b>Data</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>DQO (mg L<sup>-1</sup>)</b>
14/10/2008	5,01 ± 0,02	25,8 ± 0,9	1723,4 ± 34,6
15/10/2008	6,87 ± 0,01	26,3 ± 0,1	1710,4 ± 45,6
16/10/2008	7,74 ± 0,03	28,4 ± 0,7	620,9 ± 16,3
17/10/2008	8,12 ± 0,02	25,9 ± 0,2	236,1 ± 2,2

Os resultados obtidos do tratamento deste sistema híbrido nas melhores condições são apresentados em termos de DQO, COT e %DQO<sub>reduzido</sub> (Tabela 71).

Tabela 71 - Resultados de DQO, COT e %DQO<sub>reduzido</sub> para o tratamento do efluente lácteo no sistema híbrido com maior eficiência de degradação da carga orgânica (n=2).

<b>Fatores</b>	<b>Carga Orgânica inicial</b>	<b>Após POA</b>	<b>Após SLA</b>
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	3782,5 ± 37,6	1710,4 ± 0,3	236,8 ± 0,1
COT (mg L <sup>-1</sup> )	983,6 ± 2,6	606,8 ± 2,0	28,3 ± 0,3
% DQO <sub>reduzido</sub>	-	54,8 ± 2,3	93,7 ± 0,1

Após tratamento fotoquímico observou que a razão COT/DQO elevou-se de 0,26 para 0,35. Em função do observado verificou-se que o sistema de pré-tratamento com POA (TiO<sub>2</sub> UV<sub>solar</sub>) elevou a razão de biodegradabilidade do efluente lácteo. Este fato pode ter contribuído para elevar a eficiência de degradação do sistema biológico empregado. Verificou-se que a flora digestora levava um período de 24 horas para adaptar-se ao meio. Após adaptação observaram-se reduções significativas da carga orgânica. Ao avaliar o sistema híbrido (Tabela 71) para a redução da carga orgânica do efluente foi possível obter %DQO<sub>reduzida</sub> igual a 93,7 ± 0,1 % e % de carbono orgânico total reduzido em 97,12 ± 0,04%, após 72 horas de reação.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos ensaios quimiométricos puderam-se otimizar as metodologias empregadas para caracterização do efluente lácteo. As metodologias validadas determinaram as concentrações dos seguintes parâmetros de interesse, que são especificadas nas legislações para o descarte de efluentes: DBO; DQO alto teor e baixo teores; fósforo total; íon ferroso; elementos metálicos via espectrometria de absorção atômica (chama e forno de grafite) para os elementos As, Cd, Ca, Mg e Pb, e espectrometria de emissão atômica (ICP OES) para os elementos Al e Fe; sólidos (sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos voláteis, sólidos solúveis e sólidos dissolvidos); nitrogênio orgânico e amoniacal e óleos e graxas.

Dois tipos de efluentes laticinistas foram utilizados, com segmentos de produtos acabados distintos. Ao comparar os resultados de caracterização físico-química do efluente da DANONE e da Yakult, constatou-se a variabilidade que estes tipos de efluentes apresentam, sendo sua composição química influenciada por fatores de processamento, beneficiamento e da matéria prima empregada.

Para a confirmação das estruturas cristalinas dos pós de  $\text{TiO}_2$  (anatase e rutilo) empregados na fotocatalise heterogênea, bem como, da composição, da aderência e da homogênea camada depositada à superfície das placas metálicas, foram empregadas as técnicas de Microscopia ótica de captura de imagem, Análise de difração de Raio-X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS). As características do óxido de titânio P25–Degussa comparadas às do  $\text{TiO}_2$  de outros fornecedores, determinadas por técnica de Volumetria de Nitrogênio (BTE), foram melhores em termos de área superficial ( $42,5398 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), volume da partícula ( $0,1465 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e porosidade ( $137,7910 \text{ \AA}$ ), características importantes para uma maior eficiência do processo fotocatalítico. O valor da massa de  $\text{TiO}_2$  distribuída por área foi de  $0,025 \text{ g/cm}^2$ , e os filmes depositados sobre as superfícies metálicas, contendo as estruturas únicas de anatase ou rutilo, apresentaram espessuras variando de 55 a 65  $\mu\text{m}$ .

Fez-se também a análise morfológica da camada do filme aplicado sobre as placas, em que as características físicas visuais observadas foram de uma camada lisa, homogênea, aderente e com coloração branca para ambas. Do ponto de vista microscópico, as

micrografias confirmam as mesmas características observadas visualmente, ou seja, superfície homogênea e aderente em toda a extensão da placa e morfologia nodular.

Os testes individuais com POA e com SLA, realizados com o efluente lácteo bruto, mostraram uma baixa eficiência na degradação da carga orgânica, em termos de redução da DQO, comprovando a necessidade de se utilizar um sistema híbrido POA e lodo ativado. O tratamento da amostra do efluente *in natura* da DANONE, utilizando-se o sistema de lodo ativado por 72 horas e o POA resultou uma redução da DQO, em relação à carga inicial, em  $25,19 \pm 4,91$  %, representando a redução da DQO de  $2186,4 \pm 81,8$  mg L<sup>-1</sup> para  $1613,4 \pm 53,5$  mg L<sup>-1</sup>.

O uso de um reator fotoquímico aberto apresenta como característica a evaporação do efluente durante o processo oxidativo, podendo descaracterizar a cinética de degradação. Ao avaliar a influência dos parâmetros investigados no POA, utilizando-se uma placa sem a presença de TiO<sub>2</sub> (teste de branco), verificou-se que a adição de água destilada (~180 mL) para a correção da taxa de evaporação, não alterou a redução nos valores de DQO. Também, o teste de branco possibilitou comprovar um baixo rendimento da reação de fotólise dos compostos orgânicos no efluente lácteo, o que não interferiu propriamente nos resultados do planejamento estatístico do POA.

A partir de um planejamento fatorial fracionado 2<sup>4-1</sup> foi possível avaliar e determinar as melhores condições analíticas do processo oxidativo avançado. As variáveis de entrada foram: o tempo de reação (2 e 3 horas), tipo de TiO<sub>2</sub> (Anatase e Rutilo), pH (5 e 7) e concentração do efluente filtrado (1:1 v/v e *in natura*). A condição experimental 7 do planejamento fatorial (3 horas de reação, TiO<sub>2</sub> anatase, pH 5 e efluente *in natura*) foi a que apresentou o melhor resultado de degradação da matéria orgânica no efluente lácteo, resultando em um % DQO<sub>reduzido</sub> em  $54,77 \pm 1,66$  % e um % de COT em  $38,37 \pm 0,37$  %.

Com o planejamento multivariado (2x3) pôde-se avaliar e otimizar o efeito da carga orgânica e da aeração sobre a eficiência de degradação biológica nos efluentes. As variáveis investigadas foram: 1) concentração da carga orgânica inicial [bruto, diluído 1:1 v/v (efluente/água destilada) e diluído 1:3 v/v (efluente/água destilada)] e 2) a aeração (com ou sem). Observou-se menor tempo de retenção hidráulica para os sistemas aeróbios com diluição 1:3 v/v.

Através de um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>, verificou-se que as melhores condições analíticas do sistema lodo ativado para o tratamento do efluente pré-tratado com POA foram: concentração inicial de lodo igual a 32,0 mg L<sup>-1</sup> e condicionamento prévio da cultura digestora em lactose, para um tempo de reação de 72 horas, resultando em um %

DQO<sub>reduzido</sub> em  $59,20 \pm 5,80$  %, representando a redução da DQO de  $3342,2 \pm 184,2$  mg L<sup>-1</sup> para  $1359,4 \pm 32,2$  mg L<sup>-1</sup>. O fator 'condicionamento prévio' foi o mais significativo para o aumento da degradação da matéria orgânica presente nas amostras.

Através de ferramentas quimiométricas e de softwares de estatística pôde-se planejar, conduzir, analisar e interpretar os ensaios fotocatalíticos e biológicos. A partir dos planejamentos experimentais empregados foi possível desenvolver modelos estatísticos ajustados, validados para a predição da percentagem de redução da demanda química de oxigênio em efluente lácteo, após tratamento por processo oxidativo avançado e por sistema de lodo ativado.

O emprego dos sistemas de tratamentos otimizados POA-SLA apresentou uma efetiva redução na % de DQO igual a  $93,7 \pm 0,1$  e na % de COT em  $97,12 \pm 0,04$  %. Em função dos significativos resultados obtidos, aliando-se o tratamento com o processo oxidativo avançado, baseado na fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV<sub>solar</sub>), com o sistema de biodegradação com lodo ativado, pode-se dizer que este sistema híbrido apresenta grandes potenciais de aplicação para o tratamento de efluentes e águas residuárias do setor laticinista.

## REFERÊNCIAS

AKOUM, O.; JAFFRIN, M. Y.; DING, L. H.; FRAPPART, M. Treatment of dairy process waters using a vibration filtration system and NF an RO membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 235, p. 111 – 122, 2004.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; VERRAN, J.; STRATTON, J.; MALTBY, J.; BYGOTT, C. Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits. *Polymer Degradation and Stability*, n. 93, p. 1632 – 1646, 2008.

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

ALTURKMANI, A. Anaerobic Treatment of Whey in Stirred Batch Reactor *In: Dairy Industry Effluents Treatment*, 2006. p. 1 – 8. Homs Dairy Company Publication. Disponível em: <http://www.homs-dairy.com> Acesso em: 11 nov 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. *Programa de Acreditação de Laboratórios em Análises de Qualidade da Água*. Documento base – 26.05.2004;

ANALÍTICA. *Coluna HPLC*. *In: CONSUMÍVEIS para cromatografia e espectrometria. Catálogo 2007/2008* (CD).

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 14.ed. Washington, DC, 1979. p. 412 – 415

APHA-AWWA. *Standart methods for examination of water and wastewater*. 20.ed. Washington DC: American Public Health Association – American Water works association, 1998.

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

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

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

BANU, J. R.; ANADAN, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I. T. Treatment of dairy wastewater using anerobic and solar photocatalytic methods. *Solar Energy*, 2008 (in press)

BARBOSA, S. R. C. S. *A Temática Ambiental e a Pluralidade do Ciclo de Seminários do NEPAM*. Campinas: Ed. UNICAMP, 1998. 425p

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

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

CAMPBELL, M. K.; *Bioquímica 3ª ed.*, Porto Alegre: Artmed® Editora, 2000.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, n. 1 – 2, p. 33 – 177, 2004

CARVALHO, G.; VIEIRA, S. K. Desempenho estadual das exportações brasileiras de lácteos: 2000 e 2007. *Panorama do Leite*, ano 2, Nº 16, 2008. (on line). Disponível em: <http://www.cileite.com.br/panorama/produtos16.html> Acesso em: 4 dez. 2008.

CLARK, R. N. Milk Hygiene (Hygiene in Milk Production, processing and Distribution) / Water supply and waste disposal for milk processing plants. In: *World Health Organization Monograph Series No. 48*, World Health Organization Press, p.499 – 529, Geneva, 1962.

COLLINS, C. H.; BRAGA, C. H.; BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*. 7. ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2006. 452p

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **CONAMA Nº 357**: disposição sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: < [www.mma.gov.br/port/conama](http://www.mma.gov.br/port/conama) >. Acesso em: jul. 2007.

CUSTO, G.; LITTER, M. I.; RODRÍGUEZ, D.; VÁZQUEZ, C. Total reflection X-ray fluorescence trace mercury determination by trapping complexation: Application in advanced oxidation technologies. *Spectrochimica Acta, Part B*, p. 1119-1123, 2006.

DANONE Brasil. Fábricas. Disponível em: <  
<http://www.danone.com.br/empresa.php?pagina=fabricas> > Acesso em: 16 fev. 2008.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewater: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 8, p. 2583 – 2595, 2005.

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

DOMENECH, M. I. Soluções Seis Sigma / Treinamento – Consultoria e Suporte. *Planilha de Análise, Controle e Medição*. Disponível em: <http://www.statistical.com.br> Acesso em: 10 ago. 2007.

DRIESSEN, W.; YSPEERT, P. Anaerobic treatment of low, médium and high strength effluent in the agro – industry. *Water and Technology*. v. 40, n. 8, p. 221 – 228, 1999.

EMBRAPA – Gado de Leite (Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária). Disponível em: <http://www.cnpqgl.embrapa.br/nova/principal.php> Acesso em: 4 dez. 2008.

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

FARIA, E. A.; RODRIGUES, I. C.; BORGES, R. V. *Estudo do impacto ambiental gerado nos corpos d'água pelo efluente da indústria de laticínio em Minas Gerais*. Belo Horizonte, UFMG, 2004. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente)

FELDMANN, J. Sample preparation for analysis. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 7., 6 – 9 maio, 2008, São Carlos, Brasil. (impresso)

FERNANDES, M. *Curso Básico de Tintas*. Guarulhos, DuPont do Brasil S.A. 2005. (Apostila)



FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004

FILIPY, J.; RUMBURG, B.; MOUNT, G.; WESTBERG, H.; LAMB, B. Identification and quantification of volatile organic compounds from dairy. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 1480 – 1494, 2006.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. v. 1, n. 1, p. 1 – 21, 2000

FUJISHIMA, A.; XINTONG, Z. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches (Account / Revue). *Comptes Rendus Chimie*, v. 9, p. 750 – 760, 2009.

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

GILLIES, M. T. *Whey Processing and Utilization: Economic and Technical Aspects*. Ed. Noyes Data Corporation (NDC), 1974, 277p.

GOMES, S. T. *Diagnósticos e Perspectivas da Produção de Leite no Brasil*. Juiz de Fora: EMBRAPA, 1999. p. 1 – 13.

GUERRA FILHO, D. *Estudos do Tratamento de Efluentes de Laticínios utilizando Processos Oxidativos Avançados Integrados a Sistemas Biológicos (Lodos Ativados)*. Lorena, 2007. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

GUTIÉRREZ, J. L. R.; ENCINA, P. A. G.; POLANCO, F. F. Anaerobic treatment of cheese – production wastewater using a UASB reactor. *Bioresource Technology*, v. 37, n. 3, p. 271 – 276, 1991 (2003)

HARRIS, W. G.; WILKIE, A. C.; CAO, X.; SIRENGO, R. Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater. *Bioresource Technology*, p. 3036 – 3043, 2007.

HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. *Analytical Chimica Acta*, p. 365 – 377, 2003. (Review)

HU, Z.; GRASSO, D. Water Analysis: Chemical Oxygen Demand. In: P. WORSFOLD & C. POOLE (eds). *Encyclopedia of Analytical Science* 2. ed. Elsevier Academic Press, 2005. p. 325 – 330

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA (IEA). Os números da crise dos alimentos. *Análises e Indicadores do Agronegócio*, v. 3, n. 7, 2008. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br> Acesso em: 1 dez. 2008.

IZÁRIO FILHO H. *Determinação de Co, Cu, Fe, Mn e Mo em tântalo com alta pureza usando espectrometria por absorção atômica em forno de grafite*. Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

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

JUCHEN, C. R. *Tratamento de resíduos líquidos*. Medianeira, 2001, 75p. (apostila)

KAMOGAWA, M. Y. Uso de radiação ultravioleta no preparo de amostras: Princípios de aplicação. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 7., 6 – 9 maio, 2008, São Carlos, Brasil. (impresso)

KORN, M. Emprego de ultra-sons no preparo de amostras e o desafio para a integridade das informações químicas. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 7., 6 – 9 maio, 2008, São Carlos, Brasil. (impresso)

KRUG, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras / Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar 1ª ed.* Piracicaba: Ed.: CENA/USP, 2008. 340p.

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

LEAL, M. C. M. R.; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M. C.; SANT'ANNA Jr, G. L. Effect of enzymatic hidrolysis on anaerobic treatment of dairy wastewater. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 5, p. 1173 – 1178, 2006

LIAO, J. D.; CHEN, H. J.; CHANG, C. W.; CHIU, S. M.; CHEN, Z. S. Thin-film photocatalytic TiO<sub>2</sub> phase prepared by magnetron sputtering deposition, plasma ion implantation and metal vapor vacuum arc source. *Thin Solids Films*, v. 515, p. 176-185, 2006.

LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação de demanda bioquímica de oxigênio para teores  $\leq 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ . *Revista Analytica*, n. 25, p.52-57, 2006.

MAPLINK/TELE ATLAS. In: GOOGLE maps Brasil. Acesso disponível em: < <http://maps.google.com.br/?ie=UTF8&ll=-22.770325,-45.130119&spn=0.173478,0.276031&z=12> >. Acesso em: 19 maio 2008;

MARWAHA, S. S.; SETHI, R. P. Utilization of dairy waste for vitamin B<sub>12</sub> fermentation. *Agricultural Wastes*, v. 9, n. 2, p. 111 – 130, 1984 (2003)

MARTÍN, C. A.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. Photocatalytic reactors I. Optical behavior of titanium oxide particulate suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 76, n. 3, p. 199 – 208, 1993 (2000)

MEDEIROS, A. P.; CASAGRANDE, F.; BITTARELO, K. P. *Iogurte*. Florianópolis, UFSC, 2006. Monografia (Disciplina de Engenharia Bioquímica / Departamento de Engenharia Química e Alimentos)

MEIRA, J. C. R. *Chorume do aterro sanitário de Goiânia: tratamento por floculação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais*. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Produção), Universidade Federal de Santa Catarina.

MENDES, A. A. *Avaliação da biodegradabilidade de efluentes com alto teor de lipídios previamente tratados com enzimas hidrolíticas*. 2004. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

MENDES, A. A.; PEREIRA, E. B.; CASTRO, H. F. Biodegradação de Águas Residuárias do Laticínios Provenientemente Tratadas por Lipases. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 9, n. 2, p. 143-149, 2006.

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

MORGAN, J.; MARTIN, J. F. Performance of an ecological treatment system at three strengths of dairy wastewater loading. *Ecological Engineering*, v. 33, n. 3 – 4, p. 195 – 209, 2008

MURUGANANDHAM, M., SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo by UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes – a comparative study. *Separation Purification Technology*, v. 48, p. 297-303, 2006.

NAFFRECHOUX, E.; CHANOUX, S.; PETRIER, C.; SUPTIL, J. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 7, p. 255-259, 2000.

NAVROTSKY, A. Energetics clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles. In: THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA, *Proceedings* 2004. p. 12096 – 12101. v. 101

NDEGWA, P. M.; WANG, L.; VADDELLA, V. K. Potential strategies for process control and monitoring of stabilization of dairy wastewaters in batch aerobic treatment systems. *Process Biochemistry*, v. 42, n. 9, p. 1272 – 1278, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, 1998.

OPPELT, E. T. EPA Handbook: *Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Ed. EPA, 1998, Washington DC, 97p.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.

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

PANESAR, P. S.; KENNEDY, J. F.; GANDHI, D. N.; BUNKO, K. Bioutilisation of whey for lactic acid production. *Food Chemistry*, V. 105, N° 1, p. 1 – 14, 2007

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

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo

reagente de fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. *Química Nova*, v. 31, n. 7, 2008 (on-line)

PERLE, M.; KIMCHIES, S.; SHELEF, G. Some biochemical aspects of the anaerobic of dairy wastewater. *Water Research*, v. 29, n. 6, p. 1549 – 1554, 1995 (2000).

PIMENTEL, M. F., BARROS NETO, B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. *Química Nova*, v. 19, n. 3, 1995.

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. *Caracterização de Águas Residuárias / Medidas de Nitrogênio e Fósforo*. 1996, 29p. (apostila)

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. *Caracterização de Águas Residuárias / Material Solúvel em n-Hexano*. 1996, 12p. (apostila)

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. *Caracterização de Águas Residuárias / Metais Pesados*. 1996, 15p. (apostila)

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. *Caracterização de Águas Residuárias / Oxigênio Dissolvido e Medidas de Matéria Orgânica*. 1996, 52p. (apostila)

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. *Caracterização de Águas Residuárias / Sólidos*. 1998, 11p. (apostila)

PORTAL DO GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO: CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental); Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#dbo>>, Variáveis de Qualidade das Águas. Acesso em: 15 mar. 2007.

PREFEITURA MUNICIPAL DE GUARATINGUETÁ / Legislações. Disponível em: [http://www.saaeg.com.br/a/decretos\\_e\\_leis/lei3933\\_SAEG.pdf](http://www.saaeg.com.br/a/decretos_e_leis/lei3933_SAEG.pdf) Acesso em 15 dez. 2008.

PREFEITURA MUNICIPAL DE LORENA / Secretaria do Meio Ambiente, Agricultura. Disponível em: <http://www.lorena.sp.gov.br/semear/legislacao.php> Acesso em 15 dez. 2008.

QUICK, LAWER, MATUSKY. Packed tower trickling filtration for whey effluent. In: GILLIES, M. T. *Whey Processing and Utilization (Economic and Technical Aspects)*. London: Noyes Data Corporation, 1974. p. 19 – 23

RAJ, C. B. C.; QUEN, H. L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process through a statistical technique. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 5305 – 5311, 2005.

RANADE, M. R.; NAVROTSKY, A.; ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F.; ELDER, S. H.; ZABAN, A.; BORSE, P. H.; KULKARNI, S. K.; DORAN, G. S.; WHITFIELD, H. J. **Energetics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>**. In: THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA. *Proceedings...* 2002. p. 6476 – 6481, v. 99

RASTOGI, S.; RATHEE, P.; SAXENA, T. K.; MEHRA, N. K.; KUMAR, R. DBO analysis of industrial effluents: 5 days to 5 min. *Current Applied Physics*, nº 3, p. 191 – 194, 2003.

RIBEIRO, A. C. P.; CONCEIÇÃO Jr., J. C.; ROSA, D. R.; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M. C. Aplicação de Enzimas Hidrolíticas no Tratamento Aeróbio de Efluentes de Laticínios. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., Julho 24 – 27, 2005, Campinas, Brasil. (CD-ROM)

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

RODRÍGUEZ, J.; CANDAL, R. J.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESÁ, M. A. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, p. 135 – 152, [2006]

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

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

SAUER, T. *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

SEILER, H. A.; SIGEL, H.; SIGEL, A.; *handbook on TOXICITY OF INORGANIC COMPOUNDS*; Marcel Dekker, Inc. New York, 1988,

SENANAYAKE, S. D.; IDRIS, H. Photocatalysis and the origin of life: Synthesis of nucleoside bases from formamide on TiO<sub>2</sub>(001) single surface. In: THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA. *Proceedings*. 2006. p. 1194 – 1198. V. 103

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. *Principles of Instrumental Analysis* 4.ed. United States of America: Saunders College Publishing, 1992. p. 209-211.

SOTTORIVA, P. R. S. *Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Integrados a Lodos Ativadas*. 2006. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena

SOUZA, T. R. *Proposta de um evaporador de um filme descendente com promotor de película usando energia solar*. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo

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

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 126, p. 86-90, 2005.

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

TORRES, M. A. A.; LOBO, N. F.; SATO, K.; QUEIROZ, S. S. Fortificação do leite na prevenção e tratamento da anemia carencial ferropriva em crianças menores de 4 anos. *Revista de Saúde Pública*, v. 30 n. 4, p. 350 – 357, 1996.

UMAÑA, O.; NIKOLAEVA, S.; SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; RAPOSO, F. Treatment of screened dairy manure by upflow anaerobic fixed bed reactors packed with waste tyre rubber and zeolite: Effect of the hydraulic retention time. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 15, p.7412 – 7417, 2008.

VIDAL, G.; CARVALHO, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy waste waters. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 231-239, 2000.

VILELA, D.; LEITE, J. L. B.; RESENDE, J. C. Políticas para o leite no Brasil: passado, presente e futuro. In: ANAIS DO SUL-LEITE: SIMPÓSIO SOBRE SUSTENTABILIDADE DA PECUÁRIA LEITEIRA NA REGIÃO SUL DO BRASIL, P. 1 - 26, 2002, Maringá,

Brasil. (Impresso)

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

VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W.; *Fundamentos de Bioquímica*; Artmed Editora: Porto Alegre, 2002.

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

VYMAZAL, J. The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecological Engineering*. (in press)

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 21, n.3, p. 319-325, 1998.



## ANEXOS

### ANEXO A – Decreto do estado de São Paulo que regulamenta e padroniza o descarte de efluentes domésticos e industriais

O decreto estadual nº 8468, de em 8 de setembro de 1976 aprovou o regulamento de lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe:

(...)

#### **Seção II**

Dos padrões de emissão

**Art. 17-** Os efluentes de qualquer natureza somente poderão ser lançados nas águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas, situadas no território do Estado, desde que não sejam considerados poluentes, na forma estabelecida no artigo 3º deste regulamento.

**Parágrafo único-** A presente disposição aplica-se aos lançamentos feitos, diretamente, ou indiretamente, por fontes de poluição através de canalizações pública ou privada, bem como de outro dispositivo de transporte, próprio ou de terceiros.

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

- I- pH entre 5,0 (cinco inteiros), e 9,0 (nove inteiros);
- II- temperatura inferior a 40°C (quarenta graus Celsius);
- III- materiais sedimentáveis até 1,0 ml/l (um mililitro por litro) em teste de uma hora em “cone imhoff”
- IV- Substâncias solúveis em hexana até 100 mg/l (cem miligramas por litro);
- V- DBO 5 dias, 20°C no máximo de 60 mg/l (sessenta miligrama por litro). Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20°C do despejo em no mínimo 80% (oitenta por cento);
- VI- Concentrações máximas dos seguintes parâmetros:
  - a) Arsênico - 0,2 mg/l (dois décimos de miligramas por litro);
  - b) Bário - 0,5 mg/l (cinco miligramas por litro);

- c) Boro - 0,5 mg/l (cinco miligramas por litro);
- d) Cádmiu - 0,2 mg/l (dois décimos de miligrama por litro);
- e) Chumbo - 0,5 mg/l (cinco décimos de miligrama por litro);
- f) Cianeto - 0,2 mg/l (dois décimo de miligrama por litro);
- g) Cobre - 1,0 mg.l (um miligrama por litro);
- h) Cromo hexavalente - 0,1 mg/l (um décimo de miligrama por litro);
- i) Cromo total - 5,0 mg/l (cinco miligramas por litro);
- j) Estanho - 4,0 mg/l (quatro miligramas por litro)
- k) Fenol - 0,5 mg/l (cinco décimos de miligrama por litro);
- l) Ferro solúvel ( $\text{Fe}^{2+}$ ) - 15,0 mg/l (quinze miligramas por litro);
- m) Fluoretos - 10,0 mg/l (dez miligramas por litro);
- n) Manganês solúvel ( $\text{Mn}^{2+}$ ) - 1,0 mg/l (um miligrama por litro);
- o) Mercúrio - 0,01 mg/l (um centésimo de miligrama por litro);
- p) Níquel - 2,0 mg/l (dois miligramas por litro);
- q) Prata - 0,02 mg/l (dois centésimos de miligrama por litro);
- r) Selênio - 0, 02 mg/l (dois centésimos de miligrama por litro);
- s) Zinco - 5,0 mg/l (cinco miligramas por litro).

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

- (1) VIII – regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 (um vírgula cinco) vezes a vazão 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 individualizados, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um destes, ou ao conjunto após a mistura, a critério da CETESB.

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

- (2) §4º – Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, a CETESB poderá autorizar o lançamento com base em estudos de impacto ambiental,

realizado pela entidade responsável pela emissão, fixando o tipo de tratamento e as condições desse lançamento.

## ANEXO B – Procedimentos e reagentes empregados para os testes de DQO

## Preparação dos Reagentes (DQO)

$H_2SO_4 / Ag_2SO_4$  : este reagente foi preparado com ácido sulfúrico concentrado (0,67 % m/v). Portanto, para cada litro de  $H_2SO_4$  (95 – 97 % m/m) dissolviam-se 6,7 g de  $Ag_2SO_4$ . Após preparo da solução, a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar.

*Solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,1 eq  $L^{-1}$  e 1,0 eq  $L^{-1}$*  : primeiramente secou-se o sal a 105 °C por 2 horas e condicionou-o em dessecador. Com base na pureza do sal como sendo 99,9 % m/m, pesaram-se 49,0790 g e 4,9079 g para a preparação das soluções padrões de dicromato de potássio a 1,0 eq  $L^{-1}$  e 0,1 eq  $L^{-1}$ , respectivamente. Após a dissolução com água deionizada, transferiu-se quantitativamente para balões volumétricos de 1000,0 mL, completando o seu volume com água deionizada.

## Preparação dos Reagentes para DQO no tubo digestor

A tabela 72 representa o esquema de adição dos reagentes e as respectivas quantidades.

Tabela 72 - relação de reagentes para o preparo dos frascos para análise de DQO.

Reagentes	DQO (Alto teor)	DQO (Baixo teor)
HgSO <sub>4</sub>	40 mg	40 mg
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5 mL	2,5 mL
H <sub>2</sub> O (deionizada)	0,3 mL	0,3 mL
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1,0 eq $L^{-1}$	0,5 mL	--
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,1 eq $L^{-1}$	--	0,5 mL
Amostra	2,0 mL	2,0 mL

Alguns cuidados foram necessários para este procedimento: 1) a adição dos reagentes foi feita em ordem decrescente até a adição final da amostra do efluente; 2) homogeneizaram-

se bem os tubos digestores antes e durante a digestão; 3) quando necessário, mantiveram-se os tubos guardados em lugar adequados e protegidos de luz devido a fotodegradabilidade do dicromato de potássio.

#### Determinação do comprimento de onda mais sensível para as análises de DQO

Para a seleção do comprimento de onda para ambas as determinações de DQO (alta e baixa concentração), fez-se a varredura espectral de 400 a 800 nm.

#### Curvas de calibração e validação metodológica

Para os estudos quimiométricos e para avaliar a robustez do método, utilizou-se como amostra uma solução padrão de biftalato de potássio a  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$ , que deve apresentar um resultado de  $2.494 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$  (comprovação teórica que será apresentada posteriormente na discussão dos resultados para este método). A preparação deste padrão consistiu, primeiramente, no tratamento térmico em estufa à temperatura de  $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  e, após resfriamento em dessecador, pesou-se uma massa de biftalato de potássio para que a concentração final seja igual a  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$ . Para a validação do método, primeiramente determinou-se a faixa de concentração na qual a Lei de Beer - Lambert se mantém linear. Deste modo, prepararam-se por diluições da solução padrão, num total de 17 pontos, soluções com concentrações de 0 a  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$  para DQO de alto teor e de 0 a  $200 \text{ mg L}^{-1}$  para DQO de baixo teor.

Para verificar a eficiência da metodologia proposta, analisaram-se algumas amostras de efluente lácteo obtido do decantador da estação de tratamento de efluentes da DANONE que foram comparados com laudos técnicos sobre a DQO desta mesma unidade.

## ANEXO C – Procedimentos e reagentes empregados para os testes de DBO

### Aferição da solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 mol L<sup>-1</sup>

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

### 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 °C (dentro da Incubadora).

### Preparação da solução contendo os nutrientes

Após o repouso, adicionou-se à água destilada aerada, 1,0 mL das soluções de cloreto férrico (0,25 mg L<sup>-1</sup>), cloreto de cálcio (36,42 mg L<sup>-1</sup>), sulfato de magnésio (22,5 mg L<sup>-1</sup>) e tampão fosfato pH 7,2 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  /  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  /  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) para cada litro de água. Para a homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada para preparar a amostra em branco da determinação de  $\text{DBO}_5$ .

### Preparação da solução inóculo

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 *BODseed*. Agitou-se a solução durante 1 hora (não ocorreu a dissolução total do conteúdo da cápsula, como indicado na instrução de sua preparação, o que não acarretou problemas ao método).

#### Procedimento para incubar o “branco”

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO, de tal modo que minimize a formação de bolhas de ar. Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 °C (foram denominadas de soluções branco b2 e b3); reservou-se o terceiro frasco (b1) para a quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos de DBO na incubadora. Estes foram mantidos submersos em água, impedindo-se a absorção de bolhas de ar.

#### Procedimento para incubar o inóculo

Utilizando-se o 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

Primeiramente preparou-se uma solução diluída contendo 10,0 mL do efluente bruto em 1000,0 mL de água deionizada. Em frascos específicos de DBO foram adicionadas alíquotas da amostra diluída, cujos volumes foram de 25,0 mL, 50,0 mL, 75,0 mL e 100,0 mL. Para

cada três frascos preparados para um mesmo volume amostral, dois foram incubados por 5 dias a 20°C e o último determinava-se a quantidade de oxigênio dissolvido. Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição.

Para o preparo de cada frasco adotou-se os procedimentos a seguir: 1) adicionou-se o volume de amostra diluída desejado, 2) pipetou-se 2,0 mL do inóculo (SEED) e, por fim, 3) adicionou-se a solução nutriente até atingir o menisco do frasco, com o cuidado de não ocorrer a formação e/ou a permanência de bolhas.

#### Quantificação após 5 dias

Tanto no frasco sem incubar quanto os incubados de cada alíquota, retirava-se o selo d'água e adicionava 2,0 mL de soluções de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $364,0 \text{ g L}^{-1}$  e 2,0 mL de azida de sódio ( $\text{NaOH} / \text{NaI} / \text{NaN}_3$ , 50:14:1), nesta ordem. Tampavam-se os frascos e retirava-se o excesso na adição de cada reagente, promovendo-se a agitação manual do frasco, sempre com cuidado de não permitir a formação de bolhas no interior dos frascos. Após a adição dos dois reagentes, observou-se a formação de sedimento de cor amarronzado. Deixava-se o precipitado formado sedimentar e agitava-se por mais duas vezes. Por fim, adicionava-se 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 tiosulfato de sódio  $0,025 \text{ eq L}^{-1}$  e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200,0 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 ( $\text{mg L}^{-1}$ ) utilizou-se a expressão abaixo (eq. A).

$$DBO = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \times V_{\text{frasco}} \times dil}{V_{\text{aliq}}} \quad (A)$$

Em que:



*DBO*: demanda bioquímica de oxigênio ( $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$ );

$V_o$ : volume titulado correspondente ao frasco de DBO que não foi incubado (mL);

$V_f$ : volume titulado correspondente ao frasco de DBO que foi incubado por 5 dias (mL);

$B_c$ : volume de branco a ser descontado (mL);

$V_{\text{frasco}}$ : volume correspondente ao frasco de DBO (mL);

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

$V_{\text{aliq}}$ : volume de amostra utilizada para os testes (mL);

Para o cálculo de  $B_c$  utilizou-se da expressão abaixo (eq. B):

$$B_c = B_0 - \frac{\sum B}{n} \quad (B)$$

## ANEXO D – Procedimentos e reagentes empregados para determinação de $\text{Fe}^{2+}$ pelo método fenantrolina

### Preparo dos Reagentes

*Solução padrão de Acetato de Amônio:* para a preparação do tampão de Acetato de Amônio foram adicionados 62,5 g de acetato em 37,5 mL de água deionizada e posteriormente colocados 175 mL de ácido acético concentrado.

*Solução de Fenantrolina:* foram dissolvidos 250 mg de fenantrolina monohidratada em 250 mL de água deionizada aquecida a 80 °C, guardado em frasco âmbar e conservado em geladeira.

*Solução de Íon Ferroso (Padrão Secundário) a 200 mg L<sup>-1</sup>:* dissolveram-se 0,9950 g do  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com 20,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado em 50 mL de água deionizada. Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o volume com água deionizada. Por ser um padrão secundário, a solução de ferro deve ser padronizada.

*Aferição do padrão:* fez-se a aferição da solução de  $(\text{FeSO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  adicionando-se a um erlenmeyer de 250 mL uma alíquota de 100,0 mL da solução de ferro, juntamente com 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1 v/v) e 3 gotas de indicador difenilamina. Esta solução é titulada com solução padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,1 eq L<sup>-1</sup>), através de uma bureta de 25,00 mL, até obter uma coloração do meio reacional violeta, devido a oxidação do indicador a difenilcarbazida.

### Preparo das amostras e das curvas analíticas

Em onze balões volumétricos de 100,0 mL adicionaram-se 10 mL da solução padrão de acetato de amônio. Em seguida adicionaram-se 20 mL da solução de fenantrolina. A adição de padrão obedeceu a uma razão de 0,3 mL até 3,0 mL, em um total de dez pontos para a elaboração de curva de calibração mais o branco analítico, conforme observado a seguir (tab 13).

Tabela 73 - Absorbância do complexo ferroso em função da massa de  $\text{Fe}^{2+}$  adicionado.

<b>Pontos</b>	<b>m <math>\text{Fe}^{2+}</math> (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>V (mL) Padrão</b>
Branco	0	0,0
1	60	0,3
2	120	0,6
3	180	0,9
4	240	1,2
5	300	1,5
6	360	1,8
7	420	2,1
8	480	2,4
9	540	2,7
10	600	3,0

Após a adição de todos os reagentes e completado o volume dos balões com água deionizada. A reação ocorreu na ausência total de luz por 15 a 20 minutos. Em seguida, as medidas espectrofotométricas foram realizadas. Para o preparo de amostras de efluente seguiu-se a seqüência analítica adota para o preparo das curvas de calibração, porém adicionou-se 10,0 mL da amostra ao invés de padrão.

Para a obtenção do melhor comprimento de onda para a análise do complexo ferro – fenantrolina fez-se a varredura para obter o espectro de absorção entre 410 a 560 nm.

## ANEXO E – Procedimentos e reagentes empregados para determinação de fósforo pelo método espectrofotométrico do ácido vanadomonolibdofosfórico

### Reagentes e soluções utilizados para determinação de fósforo

- Indicador de fenantrolina em solução aquosa;
- Ácido clorídrico (38 % m/m), ácido nítrico (65 % m/m), ácido sulfúrico (95 – 97 % m/m);
- Reagente molibdato-vanadato;

Solução A: dissolveram-se 25 g de molibdato de amônio em 300 mL de água deionizada  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ;

Solução B: dissolveram-se 1,25 g de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) em água deionizada por aquecimento até fervura por aproximadamente 10 min. Após o resfriamento, adicionaram-se 330 mL de HCL conc. Uma vez que a solução B novamente esfriou a temperatura ambiente adicionou-se a solução A em B, agitando-se com cuidado e, em seguida, diluiu-se a solução para BV (1000,0 mL).

Solução padrão de fosfato: dissolveram-se em água deionizada 219,5 mg de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  anidro para BV (1000,0 mL). A relação estequiométrica a ser obedecida foi que: cada 1,00 mL de solução equivaleria a 50,0  $\mu\text{g}$  de  $\text{PO}_4^{3-}\text{P}$ .

Para melhor conservação das soluções utilizadas para as determinações e otimizações da metodologia condicionaram-se as soluções em geladeira a 4 °C em frascos de vidro âmbar.

### Preparo de curva de calibração e de amostras para análise de fósforo

Para cada 10,0 mL de amostra adicionaram-se 1,5 mL de  $\text{HNO}_3$  e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Levou a solução para aquecimento, aquecendo-se até fervura e permanecendo até que restasse um volume por volta de 1 mL. Por fim avolumou-se até 10,0 mL.

Para o preparo da curva de calibração utilizou-se do procedimento apresentado a seguir: em balões de 10,0 mL colocaram-se até 8,0 mL do padrão. Em seguida, acrescentaram-se 2,0 mL da mistura de reagentes. Aguardaram-se 10 minutos para que ocorresse a reação por completo. Quando necessário avolumou-se para 10,0 mL. Verificou-se a robusteza do método

a partir de estudos estatísticos de análise de sistemas de medição por variável cruzada, que consistiu na avaliação do método para diferentes analistas.

Tanto os valores que se referem à curva de calibração quanto aos valores de caracterização foram determinados por espectrofotometria. O comprimento de onda utilizado foi  $\lambda = 470 \text{ nm}$ .

ANEXO F – Procedimentos e reagentes empregados para determinação de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal

Reagentes para metodologia de determinação de N

- *Tampão de Borato*: adicionaram-se 88 mL de solução de NaOH 0,1 eq L<sup>-1</sup> a 500 mL de solução de borato de sódio 0,025 mol L<sup>-1</sup> (5,0 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, ou 9,5 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O, diluídos a 1000,0 mL em B.V com água deionizada).
- *Solução de Hidróxido de Sódio 6 eq L<sup>-1</sup>*: dissolveram-se 240 g NaOH, em 1L de água deionizada.
- *Ácido Sulfúrico*, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 % m/m) e *Sulfato de Potássio*, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ambos PA.
- *Solução de Sulfato Mercúrico*: dissolveram-se 2 g de óxido mercúrico vermelho, HgO, em 25 mL de solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 eq L<sup>-1</sup>.
- *Reagente Hidróxido tiosulfato de sódio*: dissolveram-se 500 g NaOH e 25 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O , em água deionizada e diluiu-se em 1,0 L. Em seguida a solução foi acondicionada em frasco de polietileno escuro.
- *Solução de Ácido Bórico*: dissolveu-se 20 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, em água deionizada e diluiu-se em 1,0 L.
- *Reagente de Nessler*:
  1. Dissolveram-se 61,75 g de iodeto de potássio (KI), em 200 mL de água deionizada;
  2. Dissolveram-se 180 g de hidróxido de potássio (KOH), em 250 mL de água deionizada;
  3. Preparou-se uma solução saturada de cloreto de mercúrio (HgCl<sub>2</sub>), a quente (aproximadamente 30 g/ 400 mL de água deionizada);
  4. Pesaram-se 0,75 g de iodeto de potássio (KI), em separado;
  5. Adicionaram-se as soluções dos procedimentos (3) em (1), vagarosamente e com agitação, até precipitação do HgI<sub>2</sub> vermelho intenso. Dissolveu-se o precipitado com (4). Adicionar (2) quando frio, e completar a 1000 mL com água deionizada.
  6. Armazenou-se em frasco âmbar.

- *Solução-estoque de Amônia:* dissolveram-se 3,819 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  anidro, seco em estufa a 100 °C por 2 h, em água deionizada, e diluiu-se a 1000,0 mL em B.V. (1,00mL = 1,00 mg N- $\text{NH}_3$ ).
- *Solução-padrão de Amônia:* diluíram-se 10,0 mL da solução acima a 1000,0 mL em B.V, com água deionizada (1,00 mL = 10  $\mu\text{g}$  N- $\text{NH}_3$ ).

Para a boa eficiência das análises de nitrogênio alguns cuidados foram tomados. Traços de nitrogênio que estejam contidos nas vidrarias utilizadas para as análises costumam ser a principal fonte de interferência nesta análise, superestimando o sinal analítico. Deste modo, efetuou-se uma pré-destilação em meio alcalino, como forma de pré-tratar a vidraria e minimizar as interferências. As amostras não analisadas imediatamente foram preservadas por até 7 dias pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  até  $\text{pH} < 2$  e refrigeração a 4°C.

Quando se determinar valores de concentrações de N orgânico inferiores a 5  $\text{mg L}^{-1}$ , a determinação espectrofotométrica é a mais indicada. Para outras concentrações, a titulação é adequada, e a faixa de concentração é função do volume de ácido bórico empregado e da concentração do titulante.

## Metodologias para o preparo de amostras

Para este procedimento dividiu-se em três etapas. A primeira etapa referiu-se à obtenção do nitrogênio amoniacal. A segunda etapa consistiu na retirada dos fumos brancos e, por fim, a terceira etapa consistiu na obtenção do nitrogênio amoniacal.

### 1ª Etapa: determinação do nitrogênio amoniacal

Num balão de fundo chato (500 mL) com boca esmerilhada adicionaram-se 10,0 mL da amostra de efluente, e ajustou-se o pH do meio para 9 com solução de NaOH a 5  $\text{eq L}^{-1}$ . Em seguida, adicionaram-se 20,0 mL da solução tampão de borato para começar a etapa de destilação e obtenção do nitrogênio amoniacal. Aqueceu o sistema, recolhendo-se o destilado em balão volumétrico (100,0 mL) contendo 15 mL de solução de ácido bórico, mantendo-se a saída do destilador, adaptado por uma mangueira, submerso no ácido. Após recolher 90 mL

do destilado, aproximadamente, cessava-se a destilação e completava o volume do balão volumétrico com água deionizada. Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL do reagente de Nessler. Após o período de reação para complexação por 15 min, realizaram-se as medidas espectrofotométricas em 420 nm.

## 2ª Etapa: determinação do nitrogênio orgânico

No mesmo balão de fundo chato utilizado no procedimento anterior, à solução que não foi destilada adicionaram-se 50 mL de água deionizada, 3 g de sulfato de potássio, 2,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e 0,5 mL de sulfato de mercúrio. Promoveu-se a digestão, aquecendo o balão até que houvesse a eliminação de fumos brancos. Após resfriamento, adicionaram-se 3 gotas de fenolftaleína e solução de NaOH 2,0 eq  $\text{L}^{-1}$ , se necessário, para garantir a alcalinidade do meio. Por fim, adicionaram-se mais 50 mL de água deionizada e deu-se prosseguimento à destilação. Recolheu-se o destilado em balão volumétrico (100,0 mL) e realizou-se a medida espectrofotométrica idêntico aos procedimentos anteriores.

Metodologia para o preparo de curvas de calibração.

Em onze balões volumétricos de 50,0 mL adicionaram-se 7,5 mL de ácido bórico. Em seguida, adicionaram-se alíquotas da solução padrão de amônia em uma razão aritmética de 0,1 mL até 0,9 mL, num total de nove pontos, para a elaboração da curva de calibração, mais o branco analítico, conforme observado na tabela 74. Completou-se o volume com água deionizada e, em seguida, adicionou-se 1 mL do reagente de Nessler em cada balão.



Tabela 74 - Valores adotados para a elaboração da curva de calibração do nitrogênio amoniacal e orgânico.

<b>Pontos</b>	<b>[N] (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>V (mL) Padrão</b>
Branco	0	0
1	10,16	0,1
2	20,32	0,2
3	30,48	0,3
4	40,64	0,4
5	50,8	0,5
6	60,96	0,6
7	71,12	0,7
8	81,28	0,8
9	91,44	0,9

Após o período de reação de 15 min, realizaram-se as medidas espectrofotométricas a 420 nm. Futuramente serão feitos estudos para se otimizar o comprimento de onda para estas determinações (espectro de absorção para o complexo). Para estes testes adotou-se o comprimento de onda recomendado pela APHA-AWWA (1998).

## ANEXO G – Procedimentos empregados para determinação de óleos e graxas (O&G)

Em um becker (400 mL) adicionaram-se 200 mL de amostra de efluente. Em seguida, adicionaram-se duas espátulas de porcelana da mistura de Diatomácea/Caulim e, por fim, 2 mL de HCl concentrado. Aqueceu-se a solução em chapa de aquecimento à ebulição, permanecendo por cinco minutos.

Após resfriamento, filtrou-se em funil de buchner com papel de filtro Whatman n° 40. O filtrado foi descartado, e o papel de filtro foi seco em estufa a 80 °C por 60 minutos.

Após secagem, condicionou-se cuidadosamente o papel de filtro em um cartucho de papelão, transferindo-o para o extrator de um sistema Soxhlet. O balão utilizado neste sistema, contendo pérolas de vidro para ebulição, foi previamente tarado a 105 °C (A). Após montagem de todo o sistema de extração sobre uma chapa de aquecimento, adicionou-se o solvente n-hexano pela extremidade superior do condensador, até promover o sifão no extrator. Aqueceu-se todo o conjunto à ebulição, permanecendo o processo de extração por aproximadamente 4 horas.

Posteriormente promoveu-se a separação do solvente do balão sob aquecimento, e a evaporação do seu resíduo foi feita em estufa a 80 °C, durante 30 min (nesta condição, não ocorre a degradação do resíduo). Condicionou-se o balão em dessecador e, em seguida, pesou-se o balão, e repetiu o procedimento de secagem e pesagem até atingir peso constante. Pesou-se o conjunto balão + pérolas + óleos e graxas (B) e, por diferença entre (B) e (A) pode-se determinar a massa de óleo e graxa (O&G).

## ANEXO H – Descrição de equipamentos, insumos e procedimentos empregados para determinação de açúcares e ácidos voláteis

### Aparelhagem e reagente

O cromatógrafo líquido utilizado para as análises foi um CLAE Shimadzu, equipado com um detector por índice de refração IR @ 32x. O sistema tem um auto-injetor Shimadzu Sil-9A, no qual se injetaram 20  $\mu\text{L}$  da amostra. As separações cromatográficas foram feitas com uma coluna Aminex™ HPX-87H, 300 mm X 7,8 mm (Marca: BIO-RAD). A eluição isocrática foi realizada com um fluxo de 0,60 mL  $\text{min}^{-1}$  com uma solução de 0,005 eq  $\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pressão de 60 psi e temperatura de 25 °C.

### Preparo das amostras para determinação por HPLC

O procedimento utilizado é uma adaptação da metodologia de preparo de amostra para análise em HPLC utilizado pelo *Laboratório de Materiais Lignocelulósicos* do Departamento de Biotecnologia (DEBIQ) da EEL - USP. O procedimento analítico é descrito abaixo.

As amostras (n = 4) foram homogeneizadas e condicionadas a 25 °C, utilizando-se ultrassom por 40 min para melhor homogeneização e solubilização do material em suspensão. Para a preparação das soluções, retiraram-se alíquotas de 50,0 mL, transferindo para Erlenmeyer 100 mL, condicionando-se a pH 1 com adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e tampando-os, posteriormente, com rolhas de algodão e gaze. Em seguida, fez-se a autoclavagem das amostras por 30 minutos a 1 atm, de maneira a degradar os polissacarídeos e oligossacarídeos a monômeros. Após resfriamento, filtraram-se as amostras em papel de filtro (*Wathman, 6Φ*), previamente tarados, para a determinação da massa residual, e o papel foi lavado com 40 mL de água deionizada, de maneira a garantir a exatidão analítica. O filtrado foi recolhido em balões de 100,0 mL e avolumados. Por fim fez-se a filtração das amostras contidas no balão com uso de filtro Sep-pak (C18) e o material eluído era, então, levado para análise no CLAE.

Anexo I – Valores empregados para a elaboração das curvas de calibração e validação da DQO alto teor e DQO baixo teor

Tabela 75 - Valores de DQO adotados em função da concentração de biftalato para estimar a faixa de linearidade das curvas analíticas.

Concentração de biftalato contida nos frascos (mg L <sup>-1</sup> )		Concentração de O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	
DQO (Alto Teor)	DQO (Baixo Teor)	DQO (Alto Teor)	DQO (Baixo Teor)
0,0	0,0	0,0	0,0
125,0	12,5	156,6	15,66
250,0	25,0	313,1	31,31
375,0	37,5	469,7	46,97
500,0	50,0	626,2	62,62
625,0	62,5	782,8	78,28
750,0	75,0	939,3	93,93
875,0	87,5	1096,4	109,64
1000,0	100,0	1253,0	125,30
1125,0	112,5	1409,6	140,96
1250,0	125,0	1566,1	156,61
1375,0	137,5	1722,6	172,26
1500,0	150,0	1879,2	187,92
1625,0	162,5	2035,3	203,53
1750,0	175,0	2182,4	218,24
1875,0	187,5	2338,2	233,82
2000,0	200,0	2494,1	249,41

ANEXO J – Sinais obtidos para a elaboração das curvas de calibração e análise estatística do método para a determinação de fósforo em efluente lácteo

<b>Analista</b>	<b>Amostra</b>	<b>Valor</b>			
			1	6	0,189
1	1	0,041	1	6	0,19
1	1	0,039	1	6	0,19
1	1	0,041	2	6	0,19
2	1	0,038	2	6	0,187
2	1	0,04	2	6	0,189
2	1	0,04	1	7	0,218
1	2	0,07	1	7	0,219
1	2	0,068	1	7	0,22
1	2	0,069	2	7	0,215
2	2	0,067	2	7	0,218
2	2	0,069	2	7	0,22
2	2	0,068	1	8	0,25
1	3	0,103	1	8	0,252
1	3	0,1	1	8	0,252
1	3	0,104	2	8	0,25
2	3	0,103	2	8	0,253
2	3	0,104	2	8	0,25
2	3	0,101	1	9	0,279
1	4	0,132	1	9	0,281
1	4	0,129	1	9	0,279
1	4	0,131	2	9	0,28
2	4	0,13	2	9	0,28
2	4	0,134	2	9	0,28
2	4	0,129	1	10	0,311
1	5	0,16	1	10	0,315
1	5	0,158	1	10	0,313
1	5	0,158	2	10	0,311
2	5	0,157	2	10	0,315
2	5	0,159	2	10	0,311
2	5	0,16			

ANEXO K - Sinais obtidos para a elaboração das curvas de calibração e análise estatística do método para a determinação de íon ferroso em efluente lácteo.

<b>Analista</b>	<b>Amostra</b>	<b>Absorbância</b>			
			3	5	0,627
			1	6	0,735
1	1	0,122	1	6	0,724
1	1	0,104	2	6	0,727
2	1	0,11	3	6	0,759
3	1	0,13	3	6	0,763
3	1	0,132	1	7	0,862
1	2	0,248	1	7	0,843
1	2	0,25	2	7	0,853
2	2	0,223	3	7	0,866
3	2	0,25	3	7	0,870
3	2	0,254	1	8	0,974
1	3	0,374	1	8	0,956
1	3	0,367	2	8	0,965
2	3	0,383	3	8	0,983
3	3	0,383	3	8	0,986
3	3	0,388	1	9	1,099
1	4	0,492	1	9	1,098
1	4	0,496	2	9	1,099
2	4	0,494	3	9	1,105
3	4	0,496	3	9	1,109
3	4	0,498	1	10	1,210
1	5	0,627	1	10	1,199
1	5	0,608	2	10	1,205
2	5	0,624	3	10	1,220
3	5	0,624	3	10	1,224

ANEXO L – Taxas de radiação UVA e UVB e índices UV fornecidos para elaboração da curva de crescimento e decaimento da irradiação solar

<b>25 de março de 2008</b>					
Faixa de medidas	hora	UV-A+B non-weighted (mW m <sup>-2</sup> )	Índice UV	Temperatura	Ângulo Zenite
ux 286,5 – 363,0 nm	10:32:00	3707,3048	0,49	22	71,06
ux 286,5 – 363,0 nm	11:02:05	5690,7609	1,09	23	64,28
ux 286,5 – 363,0 nm	11:32:04	7707,3475	1,69	23	57,64
ux 286,5 – 363,0 nm	12:02:01	15818,2904	3,9	25	51,16
ux 286,5 – 363,0 nm	12:31:57	8797,6434	2,79	27	44,93
ux 286,5 – 363,0 nm	13:01:50	22339,7047	6,73	28	39,07
ux 286,5 – 363,0 nm	13:31:40	23975,7735	8,28	31	33,76
ux 286,5 – 363,0 nm	14:01:20	25321,8804	8,97	33	29,33
ux 286,5 – 363,0 nm	14:30:29	27208,79	9,93	35	26,22
ux 286,5 – 363,0 nm	14:54:45	14126,1103	6,19	36	24,9
ux 286,5 – 363,0 nm	15:35:22	22062,82	5,98	37	25,78
ux 286,5 – 363,0 nm	16:03:49	25552,1371	9,03	37	28,51
ux 286,5 – 363,0 nm	16:33:22	9558,3043	3,75	39	32,68
ux 286,5 – 363,0 nm	17:03:09	22066,737	5,82	38	37,82
ux 286,5 – 363,0 nm	17:32:58	3793,5821	1,07	38	43,57
ux 286,5 – 363,0 nm	18:02:52	4795,9372	1,33	35	49,73
ux 286,5 – 363,0 nm	18:32:49	5201,5004	1,18	30	56,15
ux 286,5 – 363,0 nm	19:02:47	3632,9188	0,73	28	62,76
ux 286,5 – 363,0 nm	19:32:45	2792,0979	0,42	27	69,49
ux 286,5 – 363,0 nm	20:02:43	878,3499	0,12	26	76,3

<b>26 de março de 2008</b>					
Faixa de medidas	hora	UV-A+B non-weighted (mW m <sup>-2</sup> )	Índice UV	Temperatura	Ângulo Zenite
ux 286,5 – 363,0 nm	10:32:00	4911,8446	0,73	21	71,15
ux 286,5 – 363,0 nm	11:02:06	6972,6734	1,34	22	64,38
ux 286,5 – 363,0 nm	11:32:04	9314,7273	2,5	23	57,76
ux 286,5 – 363,0 nm	12:02:00	6218,1452	1,93	24	51,31
ux 286,5 – 363,0 nm	12:31:57	20814,9656	4,01	24	45,1
ux 286,5 – 363,0 nm	13:01:50	19274,608	6,43	26	39,27
ux 286,5 – 363,0 nm	13:31:38	25314,9106	8,56	27	34,01
ux 286,5 – 363,0 nm	14:01:18	24213,2313	9,51	28	29,63
ux 286,5 – 363,0 nm	14:30:27	26899,1195	9,78	30	26,57
ux 286,5 – 363,0 nm	14:54:29	27040,7431	10,02	31	25,29
ux 286,5 – 363,0 nm	15:35:22	26589,2844	7,59	32	26,18
ux 286,5 – 363,0 nm	16:03:50	25839,1806	9,26	33	28,89
ux 286,5 – 363,0 nm	16:33:23	23741,291	8,11	33	33,04
ux 286,5 – 363,0 nm	17:03:10	21326,3744	6,76	33	38,15
ux 286,5 – 363,0 nm	17:32:58	18816,8575	5,42	34	43,87
ux 286,5 – 363,0 nm	18:02:53	6030,086	1,72	33	50,01
ux 286,5 – 363,0 nm	18:32:50	4163,3903	1,04	31	56,42
ux 286,5 – 363,0 nm	19:02:47	2288,9472	0,38	30	63,01
ux 286,5 – 363,0 nm	19:32:45	2882,5996	0,46	29	69,73
ux 286,5 – 363,0 nm	20:02:44	1106,3568	0,14	28	76,54



<b>27 de março de 2008</b>					
Faixa de medidas	hora	UV-A+B non-weighted (mW m <sup>-2</sup> )	Índice UV	Temperatura	Ângulo Zenite
ux 286.5 - 363.0 nm	13:05:04	21696,7455	6,78	26	38,87
ux 286.5 - 363.0 nm	13:31:38	24544,6337	8,48	27	34,25
ux 286.5 - 363.0 nm	14:01:17	21898,2469	9,1	30	29,93
ux 286.5 - 363.0 nm	14:30:25	26174,998	9,53	31	26,92
ux 286.5 - 363.0 nm	14:54:15	27621,971	10,08	32	25,68
ux 286.5 - 363.0 nm	15:35:22	27196,143	9,73	34	26,58
ux 286.5 - 363.0 nm	16:03:50	11778,8203	6,55	35	29,27
ux 286.5 - 363.0 nm	16:33:23	24990,3063	8,29	36	33,39
ux 286.5 - 363.0 nm	17:03:10	12776,5297	6,29	37	38,47
ux 286.5 - 363.0 nm	17:32:58	13067,5055	3,72	36	44,17
ux 286.5 - 363.0 nm	18:02:53	5798,6221	1,44	36	50,29
ux 286.5 - 363.0 nm	18:32:50	5763,3993	1,19	32	56,68
ux 286.5 - 363.0 nm	19:02:47	5109,2207	0,98	29	63,26
ux 286.5 - 363.0 nm	19:32:45	1941,698	0,34	28	69,97
ux 286.5 - 363.0 nm	20:02:43	1481,1705	0,18	26	76,77
ux 286.5 - 363.0 nm	13:05:04	21696,7455	6,78	26	38,87
ux 286.5 - 363.0 nm	13:31:38	24544,6337	8,48	27	34,25
ux 286.5 - 363.0 nm	14:01:17	21898,2469	9,1	30	29,93
ux 286.5 - 363.0 nm	14:30:25	26174,998	9,53	31	26,92
ux 286.5 - 363.0 nm	14:54:15	27621,971	10,08	32	25,68

## ANEXO M – Condições experimentais durante reação de branco por POA.

Tabela 76 - Seqüência analítica para os brancos de reação, via POA, realizado no dia 17/07/2008.

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Observações</i>
0	5,04 ± 0,03	17,1 ± 0,2	•
17	4,96 ± 0,01	25,3 ± 0,5	•
27	4,98 ± 0,03	29,1 ± 0,3	•
37	5,02 ± 0,03	30,0 ± 0,1	•
51	5,01 ± 0,02	32,1 ± 0,4	•
72	5,01 ± 0,01	34,2 ± 0,4	• Adição de 180 mL de H <sub>2</sub> O – dest.
83	5,01 ± 0,02	34,1 ± 0,2	•
102	4,99 ± 0,01	34,8 ± 0,3	•
119	4,99 ± 0,03	35,2 ± 0,3	•
127	4,98 ± 0,04	35,0 ± 0,2	• Adição de 180 mL de H <sub>2</sub> O – dest.
155	5,00 ± 0,02	35,0 ± 0,1	•
160	5,00 ± 0,01	33,3 ± 0,2	•
170	5,00 ± 0,02	33,4 ± 0,5	•
180	5,02 ± 0,02	32,4 ± 0,5	• Congelamento de 2,0 L do pré-tratado

Tabela 77 - Medidas de temperatura do efluente sobre a placa metálica (leito catalítico sem TiO<sub>2</sub>) ao longo da fotocatalise.

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
30	30,2 ± 0,3
70	34,2 ± 0,2
130	35,5 ± 0,8
180	34,1 ± 0,2

ANEXO N – Condições experimentais que resultaram na maior taxa de redução da carga orgânica, via POA.

Tabela 78 - Sequência analítica para degradação do efluente lácteo, via POA.

<i>Tempo de reação (min)</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Observações</i>
0	5,12 ± 0,05	22,2 ± 0,3	•
10	5,98 ± 0,01	22,1 ± 0,3	• Correção do pH (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5,0 eq L <sup>-1</sup> )
20	4,73 ± 0,13	24,7 ± 0,9	•
30	5,88 ± 0,05	24,5 ± 0,1	• Correção do pH (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5,0 eq L <sup>-1</sup> )
40	5,00 ± 0,03	26,3 ± 0,5	•
50	5,02 ± 0,02	27,1 ± 0,5	•
60	4,93 ± 0,09	26,3 ± 0,3	• Adição de 180 mL de H <sub>2</sub> O – dest. • Correção do pH (NaOH 5,0 eq L <sup>-1</sup> )
70	6,47 ± 0,32	24,0 ± 2,1	• Correção do pH (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5,0 eq L <sup>-1</sup> )
80	5,24 ± 0,11	25,7 ± 1,2	•
90	5,55 ± 0,13	24,1 ± 1,3	•
100	5,25 ± 0,07	25,0 ± 0,7	•
110	5,25 ± 0,07	25,2 ± 0,7	• Correção do pH (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5,0 eq L <sup>-1</sup> )
120	5,25 ± 0,05	27,2 ± 0,4	• Adição de 180 mL de H <sub>2</sub> O – dest. • Correção do pH (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5,0 eq L <sup>-1</sup> )
130	4,93 ± 0,10	28,4 ± 0,4	• Correção do pH (NaOH 5,0 eq L <sup>-1</sup> )
140	5,46 ± 0,06	25,4 ± 1,3	• Correção do pH (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5,0 eq L <sup>-1</sup> )
150	5,03 ± 0,09	25,3 ± 0,7	•
160	5,04 ± 0,05	25,3 ± 0,7	•
170	4,95 ± 0,06	24,6 ± 1,3	•
180	5,01 ± 0,05	25,0 ± 0,4	• Adição de 180 mL de H <sub>2</sub> O – dest. • Congelamento de 2,0 L do pré-tratado

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)