



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AMANDA CARMELO DA ROCHA**

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS  
INTEGRADOS AO PROCESSO BIOLÓGICO NO TRATAMENTO DE  
SORO DE QUEIJO**



**AMANDA CARMELO DA ROCHA**

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS  
INTEGRADOS AO PROCESSO BIOLÓGICO NO TRATAMENTO DE  
SORO DE QUEIJO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia como exigência para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área: Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Patrícia A. Vieira

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vicelma L. Cardoso

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

R672a      Rocha, Amanda Carmelo da, 1994-  
2019      Avaliação dos processos oxidativos avançados integrados ao  
             processo biológico no tratamento de soro de queijo [recurso eletrônico]  
             / Amanda Carmelo da Rocha. - 2019.

Orientadora: Patrícia A. Vieira.

Coorientadora: Vicelma L. Cardoso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.674>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Soro de queijo. 3. Efluentes tóxicos e  
poluentes - Tratamento. 4. Indústria de laticínios. I. Vieira, Patrícia A.,  
1978- (Orient.). II. Cardoso, Vicelma L., 1960- (Coorient.). III.  
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. IV. Título.

---

CDU: 66.0

Gerlaine Araújo Silva - CRB-6/1408

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br

**ATA**

Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

DEFESA DE: Dissertação de Mestrado Acadêmico, 06/2019, PPGEQ

DATA: 14 de fevereiro de 2019 - 14:00

DISCENTE: 11712EQU002 - Amanda Carmelo da Rocha

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação dos processos oxidativos avançados integrado ao processo biológico no tratamento de efluentes oriundos da indústria de laticínios

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos

LINHA DE PESQUISA: Engenharia ambiental

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Tratamento de efluente empregando processos oxidativo e processos biológicos

Às 14 horas do dia 14 de fevereiro do ano de 2019, na sala 1K228 - *Campus* Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, reuniu-se a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Diego Andrade Lemos - ICTE/UFTM; Marcio Ricardo Salla - FECIV/UFU; Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros - FEQUI/UFU; Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, coorientadora e Patricia Angélica Vieira - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos, a presidente da mesa, Profa. Dra. Patricia Angelica Vieira, apresentou a Comissão Examinadora e a Candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais.

Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou a candidata aprovada e estabeleceu novo título para o trabalho: Avaliação dos processos oxidativos avançados integrados ao processo biológico no tratamento de soro de queijo.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, legislação e regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos às 16 horas e 10 minutos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Patrícia Angélica Vieira - PPGEQ/UFU - Orientadora

Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU - Coorientadora

Diego Andrade Lemos - ICTE/UFTM



Marcio Ricardo Salla - FECIV/UFU

Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros - FEQUI/UFU



Documento assinado eletronicamente por **Patricia Angelica Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2019, às 16:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2019, às 16:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcio Ricardo Salla, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2019, às 16:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2019, às 16:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Diego Andrade Lemos, Usuário Externo**, em 14/02/2019, às 16:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0986341** e o código CRC **F173C492**.

Dedico este trabalho aos meus pais:  
**REIS E ELIANA**, que com simplicidade e  
amor sempre me deram suporte em todos  
os momentos da minha vida.

**Muito Obrigada.**

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, a Deus, autor da vida e fonte de sabedoria, por sempre me iluminar e me permitir superar todos os desafios ao longo desses anos.

A meus pais, meus maiores exemplos, pelo amor e incentivo constante, compartilhando cada etapa da minha vida. A minha irmã, Beatriz, pelo incentivo e companheirismo. Vocês são especiais. Quero dividir com vocês os méritos dessa conquista.

Em especial, agradeço as minhas orientadoras, Patrícia e Vicelma, pela amizade e confiança em mim depositadas e pelo incentivo, discussões e profissionalismo no desenvolvimento do trabalho.

Ao Bruno, pelo carinho, paciência, ajuda e pelo incansável otimismo nos momentos difíceis.

As minhas amigas Suellen e Tamires, pela amizade construída na pós-graduação, não esquecerei de vocês.

A minha família e meus amigos por sempre estarem ao meu lado e me proporcionarem momentos alegres e divertidos.

A todos os mestrandos, doutorandos, funcionários, professores do NUCBIO e alunos de IC, pela companhia, ajuda, pelo carinho e pelas longas horas de jornada de trabalho com bom humor e motivação.

À CNPq pela concessão da bolsa.

À UFU, CAPES e FAFEMIG.

*“Quando a última árvore for cortada, quando o último rio for poluído, quando o último peixe for pescado, aí sim eles verão que dinheiro não se come...” (Chefe Siuox)*

## RESUMO

Apesar de representar uma importante atividade econômica, a indústria de laticínios é responsável pela geração de efluentes líquidos com alto potencial poluidor e a disposição do soro é um dos seus maiores problemas. O presente trabalho teve como objetivo a melhoria da biodegradabilidade do subproduto soro de queijo utilizando tratamentos combinados, em destaque, coagulação/floculação e processos oxidativos avançados (POAs), seguidos do tratamento anaeróbio. Este soro de queijo *in natura* foi proveniente de uma indústria da região do triângulo mineiro. Além da coagulação/floculação utilizando Quitosana, Tanfloc e semente de mamão processada, foi proposto o uso de POAs do tipo Fenton e foto-Fenton. Após estes pré-tratamentos, foi submetido a um tratamento anaeróbio em Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA). Na etapa de coagulação/floculação, foram avaliadas as influências do pH e dos coagulantes naturais sobre as respostas remoções de carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez. Em pH 10 e com coagulante semente de mamão processada a concentração de 1g/L, foram alcançadas remoções de 17,4% de COT, 21,7% de DQO e 95,5% de turbidez. Este foi redirecionado ao POA Fenton e foto-Fenton, onde foram avaliadas a influência das concentrações de peróxido de hidrogênio e íon ferroso e ferro metálico, considerando remoções de COT, DQO e peróxido de hidrogênio residual. À concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1,92 M, razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 55 e tempo reacional de 90 min, obteve-se remoções de 62,2% em COT e 70,0% em DQO sem residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O pré-tratamento combinado do soro de queijo permitiu as remoções globais em torno de 76% de DQO, 64% de COT e 99% de turbidez. Eficiência equivalente ao processo Fenton foi alcançada pelo foto-Fenton em concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1,92 M, razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 65 e tempo reacional de 60 min. O soro de queijo previamente tratado teve sua biodegradabilidade aumentada, com razão DQO/DBO de 2,6 para 1,8. Após 30 dias de degradabilidade em reator anaeróbio, a remoção de DQO foi de 87%. O soro de queijo após ser submetido aos tratamentos integrados de coagulação/floculação, POA foto-Fenton e tratamento anaeróbio obteve uma remoção global de DQO de 97%.

Palavras chave: Indústria de Laticínios. Soro de queijo. Tratamento de Efluentes. Coagulantes Naturais. Processos Oxidativos Avançados. Foto-Fenton. Reator UASB.

## ABSTRACT

*Although it represents an important economic activity, the dairy industry is responsible for the generation of liquid effluents with high polluting potential and the disposal of cheese whey is one of its biggest problems. The aim of the present work was to improve the biodegradability of by-product cheese whey using combined treatments, in particular, coagulation/flocculation and advanced oxidative processes (AOPs), followed by anaerobic treatment. This cheese whey in natura came from an industry in the Minas Gerais triangle region. For its treatment, in addition to coagulation/flocculation using Chitosan, Tanfloc and processed papaya seed, the use of Fenton and photo-Fenton POAs was proposed. After these pre-treatments, it was submitted to an anaerobic treatment in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor. In the coagulation/flocculation stage, the influences of pH and natural coagulants were evaluated on the responses of total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD) and turbidity. At pH 10 and with coagulant seed of papaya processed (1 g/L), removals of 17.4% of TOC, 21.7% of COD and 95.5% of turbidity were achieved. The supernatant was redirected to the Fenton and photo-Fenton, where the influence of the concentrations of hydrogen peroxide and ferrous ion and iron were evaluated, considering removals of TOC, COD and residual hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ). In the  $H_2O_2$  concentration of 1.92 M, molar ratio  $H_2O_2/Fe^{2+}$  of 55 and reaction time of 90 min, removals of 62.2% TOC and 70.0% COD were obtained, without residual  $H_2O_2$ . The combined pre-treatment of cheese whey allowed the global removals around 76% COD, 64% TOC and 99% turbidity. Efficiency equivalent to the Fenton process was achieved by photo-Fenton in  $H_2O_2$  concentration of 1.92 M, molar ratio  $H_2O_2/Fe^{2+}$  of 65 and reaction time of 60 min. The previously treated cheese whey had its biodegradability increased (COD/BOD ratio 2.6 to 1.8). After 30 days of degradation in anaerobic reactor, COD removal was 87%. The cheese whey, after being submitted to the integrated coagulation flocculation treatments, photo-Fenton POA and anaerobic treatment, obtained an overall COD removal of 97%.*

**Keywords:** Dairy Industry. Cheese whey. Effluent Treatment. Natural Coagulants. Advanced Oxidative Processes. Photo-Fenton. UASB reactor.

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

ABIA – Associação Brasileira das Indústrias Alimentícias  
COT – Carbono orgânico total  
DBO – Demanda Biológica de Oxigênio  
DCC – Delineamento de Composto Central  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
FIEMG – Federação das Indústrias de Minas Gerais.  
FIESP – Federação das Indústrias de São Paulo  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
IVL – Índice Volumétrico do Lodo  
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
ND – Nada Declarado  
NT – Nitrogênio Total  
O&G – Óleos e Gorduras  
POA – Processo Oxidativo Avançado  
POAs – Processos Oxidativos Avançados  
RAFA – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente  
SS – Sólidos em Suspensão  
SST – Sólidos em Suspensão Totais  
SSV – Sólidos em Suspensão Voláteis  
UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket

## Lista de Ilustrações

Figura 1 – Fluxograma das etapas genéricas da indústria de produção de produtos lácteos.....	6
Figura 2 – Processo de produção de queijos de forma generalizada. ....	10
Figura 3 – Configuração esquemática da dupla camada elétrica (nuvem de íons), potencial de Stern e potencial zeta.....	16
Figura 4 – Mecanismo de Coagulação/Floculação.....	17
Figura 5 – Famílias de POAs utilizados no tratamento de efluentes gasosos e líquidos.....	20
Figura 6 – Representação esquemática das principais etapas da digestão anaeróbica. ....	26
Figura 7 – Comparação da conversão biológica nos sistemas aeróbios e anaeróbios. ....	27
Figura 8 – Reator anaeróbio de fluxo ascendente.....	28
Figura 9 – Esquema etapa 1: coagulação/floculação.....	33
Figura 10 – Fotos das (a) sementes de mamão higienizadas e secas, e (b) sementes de mamão processadas e peneiradas. ....	35
Figura 11 – Esquema POA Fenton. ....	36
Figura 12 – Esquema POA foto-Fenton. ....	38
Figura 13 – Esquema do reator de aclimação anaeróbio batelada.....	39
Figura 14 – Reator UASB. ....	41
Figura 15 – Partida do reator UASB. ....	43
Figura 16 – Percentagem de (a) $H_2O_2$ residual e (b) DQO removida em relação a inicial após o POA Fenton aplicado ao Soro de queijo pré-coagulado com Tanfloc em que adotou-se a razão molar $H_2O_2/Fe^{2+}$ igual a 20 (◆), 33 (■) e 50 (▲). ....	55
Figura 17 – Percentagem de (a) $H_2O_2$ residual e (b) DQO removida em relação a inicial após o POA Fenton aplicado ao Soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada em que adotou-se a razão molar $H_2O_2/Fe^{2+}$ igual a 20 (◆), 33 (■) e 50 (▲). ....	56
Figura 18 – Percentagem de (a) $H_2O_2$ residual e (b) DQO removida em relação a inicial após o POA Fenton aplicado ao Soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada em que adotou-se a razão molar $H_2O_2/DQO$ igual a 1/3 (◆) e 1/4 (▲). ....	58
Figura 19 – Reduções de COT e DQO, e $H_2O_2$ residual dos experimentos propostos no DCC (POA Fenton). ....	60
Figura 20 – Diagramas de Pareto para (a) redução de DQO, (b) redução de COT e (c) $H_2O_2$ residual através do DCC (POA Fenton). ....	61



Figura 21 – Curvas de contorno para percentagem de remoção de DQO. ....	64
Figura 22 – Curvas de contorno para percentagem de remoção de COT. ....	65
Figura 23 – Curvas de contorno para percentagem água oxigenada residual. ....	66
Figura 24 – Função <i>Desirability</i> . ....	68
Figura 25 – Experimento POA foto-Fenton com (a) lâmpada “desfocalizada” e (b) lâmpada “focalizada”. ....	70
Figura 26 – Percentagem de (a) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual e (b) DQO removida em relação a inicial após (●) POA Fenton, (■) POA foto-Fenton com lâmpada desfocalizada, (▲) POA foto-Fenton com lâmpada focalizada e (◆) POA foto-Fenton com lâmpada focalizada e o dobro de amostragem. ....	71
Figura 27 – Percentagem de (a) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual e (b) remoção de DQO após POA foto-Fenton otimizado nas razões molares H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> de (◆) 55, (□) 65, (▲) 75, (×) 85 e (●) 95. ....	72
Figura 28 – Período de aclimação do lodo anaeróbio com alimentação gradativa de (●) 10% soro, (■) 30% soro, (◆) 50% soro, (▲) 70% soro e (×) 90% soro (mistura soro de queijo in natura e água de abastecimento público). ....	74
Figura 29 – Monitoramento da (●) remoção de DQO e do (◆) pH na partida do reator UASB. ....	75
Figura 30 – Valores referências de carbono orgânico total (COT) de cada solução de biftalato de potássio e suas respectivas absorbâncias em 600 nm. ....	97
Figura 31 – Valores referências de soluções-padrão de fósforo e suas respectivas absorbâncias em 420 nm. ....	101
Figura 32 – Valores referências de soluções-padrão de peróxido de hidrogênio e suas respectivas absorbâncias em 446 nm. ....	107

## **Lista de Quadros**

Quadro 1 – Operações e processos que geram efluentes líquidos na indústria de laticínios.....	7
Quadro 2 – Alternativas de aproveitamento do soro para as indústrias de laticínios.....	12
Quadro 3 – Classificação dos POAs mais utilizados para geração do radical hidroxila. ....	21

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Faturamento dos principais setores das indústrias de produtos alimentares.....	4
Tabela 2 – Maiores indústrias processadoras de leite em 2017.....	5
Tabela 3 – Caracterização dos efluentes não tratados das indústrias de laticínios.....	8
Tabela 4 – Parâmetros e limites para lançamento de efluentes não domésticos na rede coletora de esgotos por ramo de atividade. ....	9
Tabela 5 – Comparativo da caracterização de efluentes brutos de indústrias de laticínios produtoras de queijo. ....	10
Tabela 6 – Principais características físico-químicas do soro de queijo. ....	11
Tabela 7 – Comparação do poder de oxidação de várias espécies. ....	21
Tabela 8 – Relações estequiométricas (molares) envolvidas no tratamento de diversos poluentes pelo processo Fenton. ....	25
Tabela 9 – Parâmetros fixados experimento 1: coagulação/floculação.....	33
Tabela 10 – Experimentos propostos para a avaliação da eficiência dos coagulantes no pré-tratamento 1: coagulação/floculação. ....	34
Tabela 11 – Experimentos propostos com diferentes concentrações dos coagulantes quitosana e tanfloc. ....	34
Tabela 12 – Razões molares $H_2O_2/Fe^{2+}$ propostas no teste preliminar. ....	36
Tabela 13 – Variáveis de controle e respectivos níveis do DCC Fenton. ....	36
Tabela 14 – Matriz Experimental do DCC Fenton.....	37
Tabela 15 – Requisitos para o start-up de uma planta UASB. ....	40
Tabela 16 – Parâmetros reator UASB. ....	41
Tabela 17 – Caracterização das amostras de soro de queijo <i>in natura</i> .....	48
Tabela 18 – Caracterização do lodo anaeróbio.....	49
Tabela 19 – Comparação das remoções avaliadas no experimento 1: coagulação/floculação do soro de queijo em relação a literatura. ....	50
Tabela 20 – Resultados após coagulação/floculação do Soro de queijo. ....	51
Tabela 21 – Remoções obtidas na coagulação/floculação do Soro de queijo. ....	51
Tabela 22 – Avaliação do pH inicial para coagulação/floculação com semente de mamão processada.....	52
Tabela 23 – Resultado da avaliação da semente de mamão como agente coagulante. ....	53

Tabela 24 – Remoções alcançadas na avaliação da semente de mamão como agente coagulante.....	53
Tabela 25 – Reduções de COT e DQO, e $H_2O_2$ residual dos experimentos propostos no DCC (POA Fenton). ....	59
Tabela 26 – Caracterização do Soro de queijo bruto e pré-tratado, e respectivas reduções globais dos parâmetros avaliados. ....	69
Tabela 27 – Parâmetros otimizados POA Fenton e foto-Fenton. ....	73
Tabela 28 – Remoção de DQO durante a etapa de aclimação (Reator Batelada). ....	74
Tabela 29 – Especificação dos valores de amostra e o fator de escala OXITOP utilizados na quantificação de DBO, a partir do procedimento OXITOP segundo as faixas de DBO. ....	93
Tabela 30 – Valores referências de carbono orgânico total (COT) de cada solução de biftalato de potássio e suas respectivas absorbâncias em 600 nm para curva de calibração. ....	97
Tabela 31 – Valores referências de soluções-padrão de fósforo e suas respectivas absorbâncias em 420 nm para construção da curva de calibração. ....	101
Tabela 32 – Valores referências de soluções-padrão de peróxido de hidrogênio e suas respectivas absorbâncias em 446 nm para construção da curva de calibração.....	107
Tabela 33 – Resultado do monitoramento de $H_2O_2$ para o POA Fenton do soro pré-coagulado com Tanfloc a uma razão mássica $H_2O_2$ /DQO 1/3.....	110
Tabela 34 – Resultado da avaliação da DQO para o POA Fenton do soro de queijo pré-coagulado com Tanfloc a uma razão mássica $H_2O_2$ /DQO 1/3. ....	111
Tabela 35 – Resultado do monitoramento de $H_2O_2$ para o POA Fenton do soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada a uma razão mássica $H_2O_2$ /DQO 1/3. ....	112
Tabela 36 - Resultado da avaliação da DQO para o POA Fenton do soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada a uma razão mássica $H_2O_2$ /DQO 1/3. ....	113
Tabela 37 – Resultado do monitoramento de $H_2O_2$ para o POA Fenton do Soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada a uma razão molar $H_2O_2/Fe^{2+}$ 33.....	114
Tabela 38 – Resultado da avaliação da DQO para o POA Fenton do Soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada a uma razão molar $H_2O_2/Fe^{2+}$ 33.....	114
Tabela 39 – Resultados com os desvios e as respectivas reduções de COT e DQO, e $H_2O_2$ residual dos experimentos propostos no DCC (POA Fenton). ....	115
Tabela 40 – Resultados do monitoramento de $H_2O_2$ residual no estudo POA foto-Fenton a razão molar $H_2O_2/Fe^{2+}$ 55.....	116
Tabela 41 – Resultados da avaliação da redução da DQO no estudo POA foto-Fenton a razão molar $H_2O_2/Fe^{2+}$ 55. ....	116

Tabela 42 – Resultados do monitoramento de $\text{H}_2\text{O}_2$ residual em experimentos POA foto-Fenton “focalizado” a razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ variadas. ....	117
Tabela 43 – Resultados da avaliação da redução da DQO em experimentos POA foto-Fenton “focalizado” a razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ variadas.....	117
Tabela 44 - Período de aclimação do lodo anaeróbio.....	119
Tabela 45 – Acompanhamento das respostas do estudo da degradabilidade do efluente em reator UASB. ....	120

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	OBJETIVOS .....	3
2.1	Geral .....	3
2.2	Específicos.....	3
3	FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA .....	4
3.1	Características das Indústrias de Laticínios no Brasil .....	4
3.2	Efluentes da Indústria de Laticínios .....	6
3.2.1	Qualificação e quantificação .....	6
3.2.2	Requisitos legais aplicáveis.....	8
3.3	Resíduos da Produção de Queijo .....	9
3.3.1	Características do Soro de Queijo .....	11
3.4	Sistemas de Tratamento de Efluentes de Laticínios .....	13
3.4.1	Tratamentos Físico-Químicos .....	15
3.4.1.1	Coagulação/Floculação .....	15
3.4.1.1.1	Uso de coagulantes químicos .....	17
3.4.1.1.2	Uso de coagulantes de origem natural.....	18
3.4.1.2	Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	19
3.4.1.2.1	Processo Fenton e foto-Fenton .....	21
3.4.2	Tratamento Biológico Anaeróbio.....	25
3.4.2.1	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA) – Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) 27	
3.4.3	Sistemas de tratamentos de efluentes integrados e tecnologias emergentes .....	29
4	MATERIAL E MÉTODOS .....	31
4.1	Equipamentos .....	31
4.2	Metodologia Experimental .....	32
4.2.1	Coleta do soro de queijo.....	32
4.2.2	Coleta de lodo – Processo anaeróbio.....	32
4.2.3	Caracterização – Soro de queijo e lodo anaeróbio .....	32
4.2.4	Pré-tratamento 1: Etapa de coagulação/floculação.....	32
4.2.4.1	Testes Preliminares – Etapa 1 .....	32
4.2.4.2	Testes Preliminares – Etapa 2 .....	34
4.2.4.3	Testes Preliminares – Etapa 3 .....	34
4.2.5	Pré-tratamento 2: Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	35
4.2.5.1	Teste preliminar POA Fenton.....	35
4.2.5.2	Planejamento Fenton: Delineamento de Composto Central (DCC).....	36
4.2.5.3	Processo Foto-Fenton.....	38

4.2.6	Tratamento Biológico.....	39
4.2.6.1	Aclimação da Biomassa do UASB.....	39
4.2.7	Inoculação e Partida do Biorreator UASB .....	40
4.3	Métodos Analíticos.....	43
4.3.1	Acidez e Alcalinidade Total (Anexo A1).....	43
4.3.2	Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) (Anexo A2).....	43
4.3.3	Condutividade .....	44
4.3.4	Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) (Anexo A3) .....	44
4.3.5	Demanda Química de Oxigênio (DQO) (Anexo A4).....	44
4.3.6	Ferro II .....	44
4.3.7	Fósforo (Anexo A5) .....	44
4.3.8	Índice Volumétrico do Lodo (Anexo A6) .....	45
4.3.9	Óleos e Graxas (O&G) (Anexo A7).....	45
4.3.10	pH.....	45
4.3.11	Sedimentabilidade (Anexo A8).....	45
4.3.12	Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos (Anexo A9) .....	45
4.3.13	Turbidez .....	45
4.3.14	Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (Anexo A10) .....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
5.1	Coleta.....	47
5.2	Caracterização.....	47
5.2.1	Caracterização do soro de queijo.....	47
5.2.2	Caracterização da Biomassa.....	49
5.3	Pré- Tratamento 1- Etapa de coagulação/floculação: Etapas 1 e 2 .....	49
5.3.1.1	Testes Preliminares – Etapa 3 .....	51
5.4	Pré-tratamento 2: Processos Oxidativos Avançados (POAs) .....	53
5.4.1	Experimentos Exploratórios POA Fenton .....	54
5.4.2	Delineamento de Composto Central (DCC) POA Fenton.....	59
5.4.3	Experimentos POA foto-Fenton.....	70
5.5	Tratamento Biológico .....	73
5.5.1	Aclimação do Biomassa .....	73
5.5.2	Estudo da evolução da degradabilidade do efluente pré-tratado em reator UASB .....	74
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	77
6.1	Conclusões.....	77
6.2	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79
	ANEXO A.....	86
	Métodos Analíticos .....	86
	ANEXO A1 .....	87

Soluções e Padronização para as Titulações .....	87
Teor de Acidez e Alcalinidade por Titulação.....	88
ANEXO A2.....	91
Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT).....	91
ANEXO A3.....	92
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) .....	92
ANEXO A4.....	96
Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	96
ANEXO A5.....	100
Fósforo .....	100
ANEXO A6.....	102
Índice Volumétrico do Lodo .....	102
ANEXO A7.....	103
Método de extração por solvente (extração soxhlet).....	103
ANEXO A8.....	104
Determinação de resíduos sedimentáveis.....	104
ANEXO A9.....	105
Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos .....	105
ANEXO A10.....	107
Peróxido de hidrogênio .....	107
ANEXO B .....	109
Resultados Experimentais pré-tratamento 2: POAs .....	109
ANEXO B1 .....	110
Resultados experimentos exploratórios POA Fenton.....	110
ANEXO B2.....	115
Resultados delineamento de composto central (DCC) POA Fenton.....	115
ANEXO B3 .....	116
Resultados estudo POA foto-Fenton .....	116
ANEXO C .....	118
Resultados Tratamento Biológico Anaeróbio .....	118
ANEXO C1 – Aclimação.....	119
ANEXO C2 – Estudo da degradabilidade do efluente em reator UASB .....	120



## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias empregam a água para remoção de impurezas, na refrigeração, geração de vapor e como matéria-prima. No caso dos laticínios, a limpeza de equipamentos e pisos é o principal responsável pelo grande volume de água gasto, gerando um efluente composto por leite, soro, detergentes, sais e condimentos diversos diluídos (LOURES, 2011).

O grande problema referente ao efluente oriundo de laticínios é com relação ao soro, pois aproximadamente 85% do leite utilizado na produção de queijo é descartado através do envio do soro de queijo a corpos receptores, e a maioria das indústrias de laticínios não possui um tratamento adequado para sua eliminação. Apesar de existirem diversas formas de reaproveitamento do soro, grande parte das indústrias ainda o descarta como efluente. E este descarte resulta em um sério risco ambiental, pois devido ao alto teor de matéria orgânica, ao ser despejado em corpos d'água, a quantidade de oxigênio dissolvido é diminuída, podendo reduzir a vida aquática (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012).

Neste sentido, a procura por tratamento de resíduos visando atender a legislação, tem aumentado, devido: (i) ao surgimento de decretos e normas cada vez mais rigorosos como o PREMEND adotado em Uberlândia, que segue o padrão ABNT/NBR 9800/1987; (ii) à conscientização da sociedade; (iii) e pelo avanço tecnológico, que permite o desenvolvimento de novos métodos mais eficientes para o tratamento de efluentes. Pode-se verificar que são diversas as possibilidades para esse tipo de tratamento, as quais se destacam o tratamento biológico, processos químicos e físicos, ou uma combinação entre eles (SILVA, 2005).

O tratamento biológico, que utiliza microrganismos para degradação da matéria orgânica biodegradável, é o mais empregado atualmente, devido à alta eficiência em tratar grandes volumes. Outra vantagem é a vasta literatura encontrada abordando este tema. Entretanto, na aplicação desse tipo de tratamento há variáveis importantes, tais como: variações de pH, temperatura, toxicidade substâncias recalcitrantes entre outras, que quando não avaliadas corretamente ocasionam limitações no desempenho do tratamento (JANCZUKOWICZ; ZIELINSKI; DĘBOWSKI, 2008).

Além disso, um problema bastante comum da indústria láctica é a oscilação da carga orgânica no efluente de laticínio, causada por derramamentos, acidentes e necessidade de descarte de soro de queijo. Estas oscilações podem causar a não decantação do lodo biológico e sua perda na saída do decantador e o consequente comprometimento da eficiência do

tratamento. Este problema pode ser evitado por meio de uma etapa de pré-tratamento, como coagulação/floculação que remove as partículas suspensas, ou um tratamento emergencial que possa baixar rapidamente a carga orgânica e permitir o prosseguimento do tratamento biológico (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Visando contornar estas limitações de aplicação dos processos biológicos diretos, há a possibilidade de promover o tratamento prévio deste efluente, empregando processos físicos e químicos, tais como a coagulação/floculação, em que são comumente empregados metais trivalentes, como alumínio e ferro. Este tratamento apresenta custos baixos, com excelente remoção de materiais suspensos nos efluentes, propiciando a redução em parâmetros, como turbidez, DQO e DBO. No entanto, estes processos podem gerar um volume de lodo elevado e as águas tratadas podem conter alumínio e ferro, que podem ser prejudiciais aos organismos vivos. Como fonte alternativa, o uso de coagulantes de origem natural tem crescido significativamente, podendo ser aplicados de forma isolada ou associados a polímeros, pois são biodegradáveis, não são tóxicos e poluem menos que coagulantes de origem química, produzindo assim efluentes com menores quantidades de elementos (MENDES, 2014).

A quitosana é um composto orgânico natural, derivado da quitina, obtida de exoesqueletos de animais marinhos como lagostas, camarões e caranguejos, e pela presença de grupos amino em sua estrutura, a quitosana pode ser utilizada como coagulante e floculante em tratamentos de efluentes (SARKAR *et al.*, 2006). Já os taninos são compostos vegetais polifenólicos solúveis que apresentam boa atividade como coagulante no tratamento da água (WOLF *et al.*, 2015).

Outra possibilidade de tratamento físico-químico é referente aos Processos Oxidativos Avançados, pois estes tratamentos são tecnologias extremamente eficientes para decomposição de compostos orgânicos de difícil degradação e podem ser consideradas tecnologias limpas, pois, quando se atinge a eficiência na degradação, não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes, sendo, então, utilizados para o tratamento de diversos tipos de efluentes, por resultar em produtos mineralizados (dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos). Dentre esses processos, a reação foto-Fenton tem atraído grande interesse no tratamento de efluentes, devido ao seu alto poder oxidante que, gerando radicais hidroxila, é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos (LOURES, 2011).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Este trabalho teve como objetivo central estudar o tratamento de um dos subprodutos da indústria de laticínios, o soro de queijo, por meio do Processo Oxidativo Avançado, através da reação Fenton e foto-Fenton, preliminarmente tratado pelo processo de coagulação/floculação com coagulantes de origem natural, sendo posteriormente empregado tratamento biológico anaeróbio.

### 2.2 Específicos

Os objetivos específicos foram:

- (i) Coletar e caracterizar o subproduto soro de queijo bruto;
- (ii) Estudar a atividade de diferentes agentes coagulantes naturais (quitosana, derivado de tanino e semente de mamão processada), analisando-se as influências do pH e concentrações dos coagulantes sobre carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez;
- (iii) Verificar a melhor condição do processo Fenton para o tratamento do soro de queijo, através de testes preliminares no soro de queijo pré-coagulado/floculado, seguido de um delineamento composto central, adotando as variáveis pH, concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  no reagente Fenton e tempo de reacional, tendo como variáveis respostas carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e concentração de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) residual;
- (iv) Empregar o sistema foto-Fenton, visando a otimização da razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  após testes preliminares;
- (v) Aplicar ao soro de queijo, pré-tratado por coagulação/floculação e foto-Fenton, o tratamento biológico anaeróbio, em reator do tipo UASB, com lodo previamente aclimatado;

### 3 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Características das Indústrias de Laticínios no Brasil

Devido ao grande crescimento da população, a indústria de alimentos se consagra como essencial para a economia brasileira. A indústria de laticínios é muito expressiva no Brasil, uma vez que o leite é um alimento com inúmeros nutrientes e relativamente barato, tornando a sua produção e a de seus derivados (queijo, requeijão, manteiga, sorvetes, leite em pó, dentre outros) imprescindível (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2013).

A produção de leite brasileira vem aumentando significativamente a cada ano, sendo que entre 2007 e 2016, o aumento foi de 47%, atingindo 27,1 mil toneladas de leite fluido produzidos (MAPA, 2016). O aumento na produção do leite refletiu no faturamento da indústria de laticínios que, segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos (2017), se encontra na segunda posição dos principais setores de alimentos, com faturamento de R\$ 70,2 bilhões em 2017, sendo uma fatia importante do faturamento total de R\$ 520,7 bilhões da indústria de produtos alimentares, conforme os dados ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Faturamento dos principais setores das indústrias de produtos alimentares.

<b>Indústria de Produtos Alimentares (Faturamento Líquido a Preços Correntes)</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>
Derivados de Carne	100,8	115,6	129,1	133,1	137,6
Beneficia/o de Café, Chá e Cereais	52,8	56,9	56,7	67,6	69,8
Açúcares	40,9	38,3	36,6	46,6	47,7
Laticínios	50,1	55,2	56,9	67,5	<b>70,2</b>
Óleos e Gorduras	42,3	44,7	47,7	49,2	51,7
Derivados de Trigo	26,8	29,5	31,6	33,6	36,9
Derivados de Frutas e Vegetais	23,7	25,8	26,3	30,3	32,0
Diversos (salgadinhos, sorvetes, temperos, etc)	28,7	31,5	33,1	34,6	38,0
Chocolate, Cacau e Balas	13,1	13,4	13,7	14,5	15,2
Desidratados e Superg. (pratos prontos, cong., etc)	11,3	13,2	14,5	15,4	16,2
Conservas de Pescados	4,0	4,6	4,6	5,0	5,3
<b>Total</b>	<b>394,6</b>	<b>428,7</b>	<b>452,8</b>	<b>497,3</b>	<b>520,7</b>

Valores em (R\$ Bi)

Fonte: Adaptado de ABIA (2017).

A criação do Plano Real e o fim da inflação ao longo da década de 90 proporcionaram diversas transformações no setor lácteo. A maior estabilidade econômica e o fim do controle de mercado pelo Estado possibilitaram o crescimento do consumo interno, gerando grandes

investimentos nesse setor. Estas alterações resultaram em uma nova configuração na estrutura da indústria, que levou a uma série de fusões e aquisições, reestruturação da produção, criação de novas plantas industriais com maior capacidade produtiva, além da reorganização de setores de distribuição, embalagem e logística (MARTINS *et al.*, 2004).

O Brasil está conquistando novos mercados e tem grande potencial para aumentar as exportações. Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2017), a meta é triplicar as exportações com prioridade para os mercados da China, que importa 14% da produção de leite mundial, no valor de US\$ 6,4 bilhões, e da Rússia, que compra 7% da produção de leite mundial no valor de US\$ 3,4 bilhões. Do volume produzido em 2017, cerca de 8,6 bilhões de litros foram destinadas às 14 maiores empresas de laticínios do Brasil, distribuídos conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Maiores indústrias processadoras de leite em 2017.

Classificação <sup>1</sup>	Empresas/Marcas	Quantidade consumida (milhões de litros)
1º	NESTLÉ	1694,4
2º	LATICÍNIOS BELA VISTA	1322,3
3º	UNIUM <sup>2</sup>	1139,7
4º	CCPR/ITAMBÉ	995,7
5º	EMBARÉ	569,3
6º	AURORA	488,0
7º	JUSSARA	439,1
8º	CCGL	394,7
9º	DANONE	378,7
10º	VIGOR	312,7
11º	DPA BRASIL	246,4
12º	FRIMESA	217,9
13º	CENTRO LEITE	214,3
14º	CONFEPAR/CATIVA	192,1
	<b>Total do Ranking<sup>3</sup></b>	<b>8605,2</b>

<sup>1</sup>Classificação com base recepção (produtores + terceiros) no ano de 2017.

<sup>2</sup>Intercooperação de Lácteos das Cooperativas Frisia, Castrolanda e Capal.

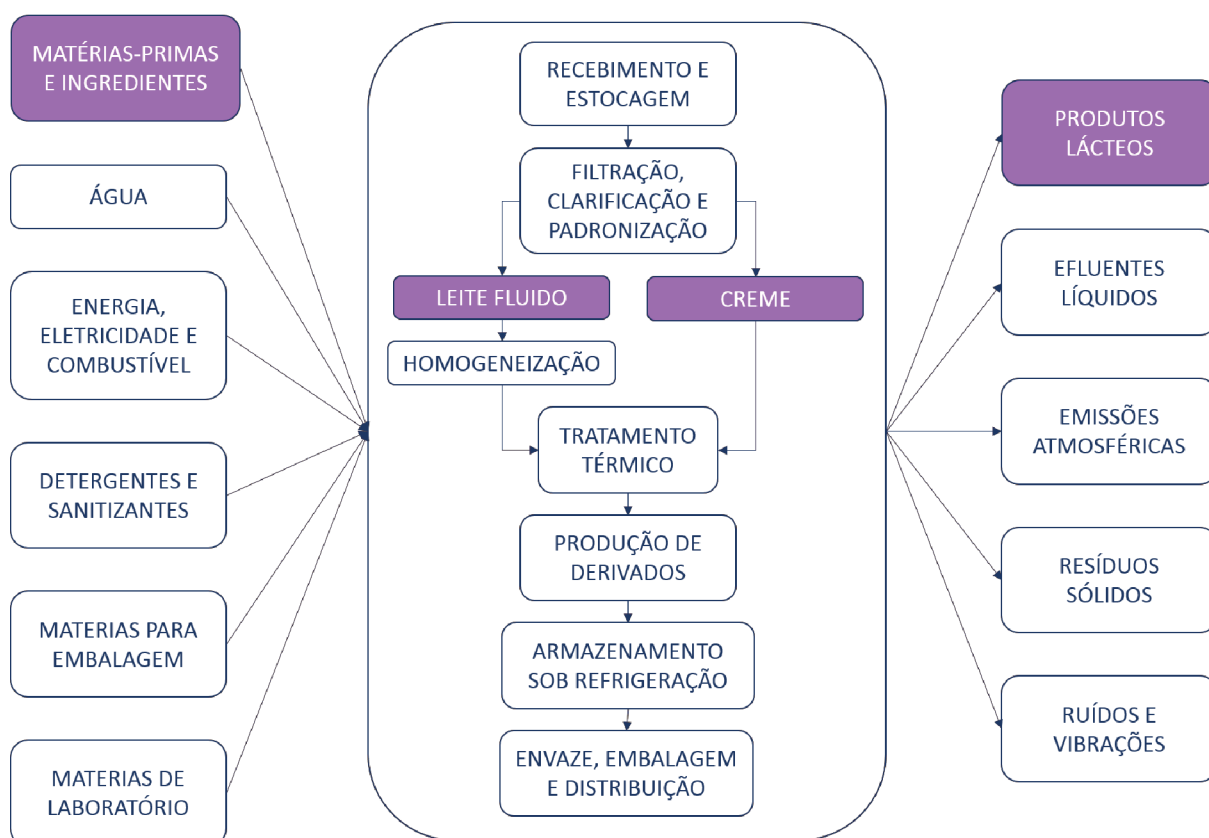
<sup>3</sup>O total de terceiros não inclui o leite recebido de participantes do ranking devido a duplicidade.

Fonte: Adaptado de Leite Brasil (2017).

Sobre o funcionamento dos laticínios, a logística e recepção correta do leite é fundamental, afinal, é um alimento altamente perecível e caso não haja um resfriamento logo após a coleta, a qualidade dos produtos pode ser prejudicada. Quando o leite é recebido na indústria, são feitos diversos testes de qualidade, seguidos do tratamento de pasteurização e padronização para eliminação de bactérias patogênicas e uniformização da gordura,

respectivamente (FIEMG, 2014). Como diversos produtos são feitos a partir da mesma matéria prima (desde o processamento do leite ou queijo, a derivados como iogurte, manteiga, creme, leite em pó, leite condensado entre outros), são necessários vários tipos de processos diferentes. O fluxograma da Figura 1 representa o processo global de obtenção de produtos lácteos, e os principais aspectos ambientais, indicados como entradas e saídas.

Figura 1 – Fluxograma das etapas genéricas da indústria de produção de produtos lácteos.



Fonte: Adaptado de FIESP (2006).

## 3.2 Efluentes da Indústria de Laticínios

### 3.2.1 Qualificação e quantificação

Os laticínios geram quantidades significativas de efluentes líquidos com alta carga orgânica, resíduos sólidos e também, emissões atmosféricas resultantes do processo industrial. Segundo Machado *et al.* (2002), em relação aos resíduos sólidos, seus principais constituintes são os resíduos domésticos, bombonas, embalagens plásticas e de papel, cinzas de caldeiras, aparas de queijo e em menor quantidade, metais e vidros. Já as emissões atmosféricas são

provenientes da queima de combustíveis nas caldeiras, geralmente a óleo ou a lenha, cujo vapor é usado para limpeza e desinfecção de pisos e equipamentos e em etapas do processo produtivo, como a pasteurização de leites e fabricação de queijos.

Contudo, segundo Ramjeawon (2000), o efluente líquido é o que mais contribui para a poluição gerada por laticínios, devido à quantidade de água gasta para a produção, mas também, a depender do tratamento empregado, geram grande volume de lodo biológico. Outro fator relevante além da água, é o soro proveniente da fabricação de queijo, pois este possui um fator poluente cem vezes maior que o esgoto doméstico (SILVA, 2011).

O efluente líquido gerado da indústria de laticínios é constituído de quantidades consideráveis de nutrientes, poluentes orgânicos e agentes infectantes. Apresentam elevada concentração de matéria orgânica, além dos resíduos de leite, gorduras, carboidratos, proteínas e resíduos de produtos de limpeza (como detergentes, lubrificantes, desinfetantes) oriundos das lavagens de equipamentos, pisos e demais instalações (GALVÃO; GOMES, 2017).

Na Quadro 1, estão descritos os efluentes líquidos produzidos pela indústria de laticínios os principais processos responsáveis pela geração dos mesmos.

Quadro 1 – Operações e processos que geram efluentes líquidos na indústria de laticínios.

Fase/Operação	Descrição
Limpeza e/ ou higienização do empreendimento	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Retirada de impurezas presentes em latões de leite, tanques, tubulações de leite, mangueiras de soro, bombas e utensílios utilizados na produção;</li> <li>✓ Lavagem de pisos e paredes; operações de limpeza na linha de produção.</li> </ul>
Descarte e/ou descargas	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Descarte do soro, leite e leite ácido nas tubulações, de finos provenientes da fabricação de queijos, produtos provenientes da operação de empacotamentos perdidos durante o procedimento e produtos retornados a indústria.</li> </ul>
Vazamentos e/ ou derramamentos	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Vazamento de leite nas tubulações e equipamentos devido a operações inadequadas; transbordamento de tanques;</li> <li>✓ Negligência durante as operações que possam ocasionar perdas e causar derramamentos em diversos locais.</li> </ul>

Fonte: Adaptado de Machado *et al.* (2002).

Dentre os problemas que envolvem estes efluentes estão a variação de quantidade gerada e a concentração dos seus constituintes, dependendo do tipo de indústria, das técnicas

usadas, processos e equipamentos (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2013). Sarkar *et al.* (2006) também destacam que a demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) deste tipo de efluente variam de acordo com o produto fabricado, portanto, diferentes quantidades de oxigênio são necessárias para a oxidação de diferentes constituintes do leite, como gorduras, carboidratos e proteínas. Contudo, outros parâmetros também merecem atenção durante o tratamento destes efluentes, como sólidos em suspensão e dissolvidos, pH, temperatura, constituintes orgânicos e inorgânicos e detergentes. A Tabela 3 expõe as características do efluente bruto para diversos parâmetros.

Tabela 3 – Caracterização dos efluentes não tratados das indústrias de laticínios.

Parâmetros	Referências	
	European Comission Integrated Pollution Prevent and Control (2000)	ABIQ <sup>1</sup> (2006)
SS	24 – 5700 mg/L	100 – 1000 mg/L
SST	135 – 8500 mg/L	100 – 2000 mg/L
DQO	500 – 4500 mg/L	6000 mg/L
DBO <sub>5</sub>	450 – 4790 mg/L	4000 mg/L
Proteína	210 - 560 mg/L	ND
O&G <sup>2</sup>	25 – 500 mg/L	95 – 550 mg/L
Carboidrato	252 – 931 mg/L	ND
Amônia	10 – 100 mg/L	ND
Nitrogênio	15 - 180 mg/L	116 mg/L
Fósforo	20 – 250 mg/L	0,1 – 46 mg/L
pH	5,3 – 9,4	1 – 12
Temperatura	12 - 40° C	20 – 30 °C

<sup>1</sup>Associação Brasileira de Indústrias Químicas; <sup>2</sup>Óleos e Gorduras.

Fonte: Adaptado de FIESP (2006).

### 3.2.2 Requisitos legais aplicáveis

As legislações que devem ser seguidas para verificar as condições e padrões de lançamentos de efluentes são (i) a Resolução CONAMA N° 430/2011, em nível federal, (ii) a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH – MG N° 1/2008, no estado de Minas Gerais, (iii) o PREMEND que segue o padrão ABNT/NBR 9800/1987 (Conforme item 4.4 da ABNT/NBR 9800), para a cidade de Uberlândia.

Na Tabela 3 observa-se valores de SST, DQO e DBO muito mais altos do que os padrões permitidos para despejos, conforme a Tabela 4 a seguir. Assim há a necessidade do tratamento prévio dos efluentes líquidos antes do lançamento nos corpos d'água. Afinal, se



não houver tratamento, a biota aquática do ambiente receptor é afetada devido à redução de oxigênio dissolvido para decomposição da carga poluidora, causando um grande impacto ambiental (SILVA, 2011).

Tabela 4 – Parâmetros e limites para lançamento de efluentes não domésticos na rede coletora de esgotos por ramo de atividade.

GRUPOS DE EMPRESAS	PARÂMETROS	LIMITE PERMITIDO (mg/l)
GRUPO I: Indústrias de alimentos, bebidas e atividades afins	Cromo total	5,0
	Cromo hexavalente	0,5
	DQO <sup>1</sup>	600
	DBO <sup>2</sup>	350
	Mercúrio total	0,5
	Amônia	100
	Níquel	2,0
	pH	6 – 10
	Óleos e graxas	100
	Sólidos dissolvidos	750
	Sólidos suspensos totais	450
	Sólidos totais	1200
	Sólidos sedimentáveis	20
	Sulfato	1000
	Sulfeto	1,0
	Surfactantes	5,0
	Temperatura	40

<sup>1</sup>demanda química de oxigênio; <sup>2</sup>demanda biológica de oxigênio em 5 dias.

Fonte: Adaptado de Uberlândia (2012).

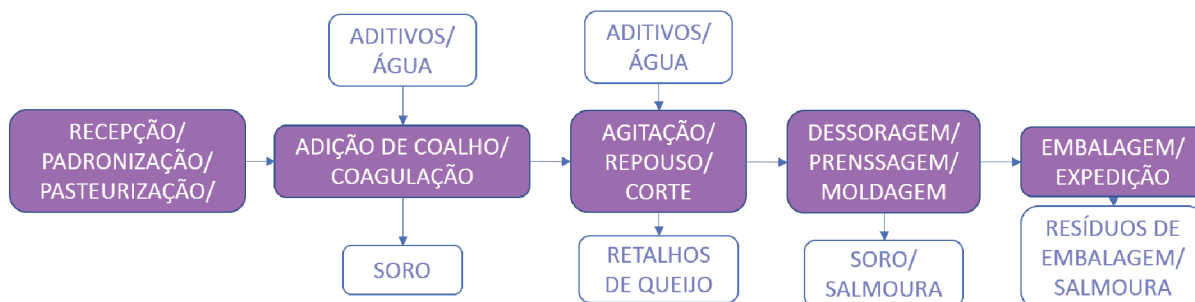
### 3.3 Resíduos da Produção de Queijo

Os efluentes gerados na indústria de laticínios da produção de queijo podem causar sérios impactos ambientais, independentemente do tipo de queijo produzido, pois a quantidade de matéria orgânica pode variar de 0,8 – 102 g/L em DQO e 0,6 – 60 g/L de DBO, fazendo com que haja um elevado consumo do oxigênio dissolvido dos corpos d'água receptores (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2013). Elevados valores de DQO e DBO são justificados pela presença em grande quantidade de lactose e gorduras, acarretando sérios problemas se estes efluentes forem tratados em estações de tratamento de esgoto doméstico (MENDES, 2014).

A fabricação de queijo é responsável pelos efluentes: soro de queijo *in natura* (oriundo da produção do queijo) e pelo efluente de soro de queijo (águas de lavagem de tubulações, tanques e equipamentos), que também contém o soro de queijo. O processo de obtenção do

queijo é através da coagulação do leite e uma posterior desidratação da coalhada, como está demonstrado na Figura 2.

Figura 2 – Processo de produção de queijos de forma generalizada.



Fonte: Adaptado de FIEMG (2014).

Efluentes da produção de queijo possuem também fósforo total dentro da faixa de 0,006 – 0,5 g/L, nitrogênio total entre 0,01 – 1,7 g/L e sólidos totais que variam entre 0,1 – 22,0 g/L. A presença do nitrogênio e fósforo faz com que os efluentes do queijo apresentem um risco de eutrofização em rios e lagos. A característica desse efluente é normalmente ter um pH ácido, porém foi reportado uma larga faixa de 3,3 – 9,0 (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2013).

Os derramamentos de leite e soro bruto, além de resultarem em perdas de produtividade, são significativas contribuições para a carga poluidora do efluente final. Assim, o descarte do soro gerado na produção de queijos também afeta significativamente a qualidade dos efluentes das indústrias que não estão adaptadas para sua recuperação, conforme pode ser verificado na Tabela 5.

Tabela 5 – Comparativo da caracterização de efluentes brutos de indústrias de laticínios produtoras de queijo.

Parâmetros <sup>1</sup>	Efluente I <sup>2</sup>	Efluente II <sup>3</sup>
DBO <sub>5</sub>	2397	5312
DQO	5312	20559
Gorduras	96	463
Nitrogênio Total	90	159
Fósforo Total	26	21

<sup>1</sup>Em mg/L; <sup>2</sup>Efluente composto minimamente por soro de queijo, provindo de indústria de laticínios que promove a recuperação do soro de queijo durante o processo; <sup>3</sup>Efluente provindo de indústria de laticínios que não possui alternativas de recuperação do soro de queijo.

Fonte: Adaptado de FIESP (2006).

### 3.3.1 Características do Soro de Queijo

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, no ano de 2016, cerca de 766 mil toneladas de leite foram destinadas para a produção de queijo. O soro é um subproduto da produção de queijo, caseína e outros produtos de leite acidificado. Sua composição é metade do extrato seco do leite, correspondendo por lactose, proteínas solúveis e sais. Do leite destinado a produção de queijo, 75 a 85% do seu volume resultam em soro, desta forma, para fabricação de 1 kg de queijo, em média são utilizados 10 litros de leite e formados 9 kg de soro. Portanto, devido seu volume gerado, a disposição do soro de queijo representa um forte problema ambiental (ZACARCHENCO *et al.*, 2008).

O soro do queijo pode ser obtido em escala de laboratório ou industrial por três processos principais: coagulação enzimática visando a separação da caseína para produção de queijos e o soro “doce”; precipitação ácida da caseína no ponto isoelétrico, transformando a caseína em caseinatos e obtenção do soro “ácido”; e separação física das micelas por microfiltração, formando concentrado ou isolado protéico de micelas e proteínas do soro. A composição aproximada pode ser definida por 70 – 80% de lactose, 9% de proteínas e 8 – 20% de sais minerais, entre outros componentes secundários (MENDES, 2014). A Tabela 6 evidencia as principais características físico-químicas do soro do queijo.

Tabela 6 – Principais características físico-químicas do soro de queijo.

Parâmetros	Referências		
	Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008)	Siso (1996)	Saddoud, Hassaïri e Sayadi (2007)
pH	5,8	ND	4,9 ±0,3
Lactose (g/L)	ND	45 – 50	45,9 ±0,9
Proteína (g/L)	ND	6 – 8	2,71 ±0,05
DQO (g/L)	73,4	60 – 80	68,6 ±3,3
DBO (g/L)	29,5	30 – 50	37,7 ±2,9
DBO/DQO	0,4	0,5 – 0,63	0,55
SST (g/L)	ND	ND	5,9 ±0,4
O&G (g/L)	0,99	4 – 5	9,4 ±1,1

O potencial poluidor do soro é grande devido as altas concentrações de lactose e proteína, e ao comparar a carga orgânica do soro com a de um efluente doméstico comum, indica-se uma poluição de cem vezes maior (cf. item 3.3). Segundo Venetsaneas *et al.* (2009), o soro de queijo cru pode atingir variações de 50 – 102 g/L no parâmetro DQO e 27 – 60 g/L

para DBO, além dos sólidos em suspensão totais (SST) que apresentam valores dentro de 1,3 – 22,0 g/L. O soro de queijo também possui uma alta salinidade, com condutividade próxima de 8 mS/cm, que é consequência do tipo de produção deste soro e se houve adição de cloreto de sódio (NaCl) durante a produção do queijo.

De acordo com as características apresentadas na Tabela 5, pode-se verificar que a disposição inadequada do soro é um dos maiores problemas nas indústrias de laticínios. A produção mundial anual de soro de leite é de 190 milhões de toneladas, sendo que somente 50% deste total são processados e o restante é um grande incômodo, tornando-se um problema para as indústrias, em termos de tratamento (BALDASSO; BARROS; TESSARO, 2011).

Uma alternativa para este problema de disposição inadequada é realizar o aproveitamento para manufatura de outros produtos, o que acarreta um valor de mercado ao mesmo e evita o descarte indevido do efluente (Quadro 2).

Quadro 2 – Alternativas de aproveitamento do soro para as indústrias de laticínios.

Produto	Forma de obtenção	Características do produto e processo
Ricota	Precipitação de proteínas do soro por aquecimento e acidificação	<b>Produto:</b> textura delicada, nutritivo e com alta digestibilidade. Pode ser empregado em receitas e alimentação dietética. <b>Processo:</b> fabricação simples, não requer equipamentos adicionais, a acidez do soro deve ser baixa e gera soro de ricota, que precisa de uma destinação final.
Bebida Láctea	Produto elaborado a partir do soro de queijo e acrescido de leite e outros componentes alimentares	<b>Produto:</b> sabor delicado e consistência suave e viscosa e tem boa aceitação pelo mercado consumidor. <b>Processo:</b> Fabricação simples, não requer equipamentos adicionais e todo o soro pode ser aproveitado.
Soro em pó	Secagem do soro com tratamento térmico (evaporador ou secador)	<b>Produto:</b> pode ser empregado em produtos de panificação, confeitaria, sorvetes, etc. <b>Processo:</b> Resolve os problemas de transporte e armazenamento, pode desnaturar as proteínas, é necessário cristalizar a lactose antes da secagem por evaporador, para evitar problemas de aglomeração e formação de grumos, e possui alto gasto de energia.
Lactose	Acúmulo do soro em evaporador, cristalização, separação e secagem.	<b>Produto:</b> ampla faixa de utilização nas indústrias alimentícia, química e farmacêutica.
Soro <i>in natura</i> para alimentação animal	Soro utilizado <i>in natura</i>	É um alimento altamente nutritivo e que poderá ocorrer redução substancial no custo da alimentação. Demora no consumo pelos animais, facilita a acidificação do soro. Poluição pelos dejetos da suinocultura.

Fonte: Adaptado de Machado, Freire e Silva (2000).

Uma outra solução é realizar o tratamento adequado. Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008) analisaram efluentes de laticínios de pontos selecionados da linha de processamento de produtos lácteos (seção de manteiga, de queijo e queijo cottage, recebimento de leite e sala dos equipamentos) e chegaram à conclusão de que o soro deve ser tratado separadamente dos efluentes gerados do processo, pois possui complexa biodegradação, podendo sobrecarregar o sistema de tratamento.

Prazeres, Carvalho e Rivas (2012) classificaram os possíveis tratamentos do soro de queijo em três grupos. O primeiro baseia-se na aplicação da valorização de tecnologias para recuperar compostos tais como proteínas e lactose, pois cada litro de soro de queijo cru contém cerca de 50 g de lactose e 10 g de proteínas com alto teor nutricional e valor funcional. A segunda opção depende da aplicação de processos biológicos. Estes também podem ser usados afim de recuperar compostos, tais como, monossacarídeos de lactose (glicose e galactose), peptídeos e/ou aminoácidos que são gerados a partir da hidrólise da lactose e de proteínas. A terceira escolha é a aplicação de tratamentos físico-químicos, como a coagulação, processos oxidativos avançados, precipitação termocálcica, ácida e alcalina, entre outros.

Os custos associados aos métodos de recuperação de proteínas e lactose não são normalmente acessíveis por indústrias de pequeno e médio porte, portanto, tratamentos biológicos e/ou físico-químicos constituem a alternativa mais viável e atraente.

### **3.4 Sistemas de Tratamento de Efluentes de Laticínios**

Segundo Machado, Freire e Silva (2000), é essencial, antes da seleção da alternativa de tratamento de efluentes lácticos, a busca da otimização do processo industrial como um todo. Portanto a empresa deve buscar a adequação do consumo de insumos e a implantação de tecnologias viáveis para reutilização dos subprodutos (soro de queijo *in natura*, leite e leite ácido). Assim, com essas ações espera-se obter uma redução dos custos de implantação e operação do sistema de tratamento.

De acordo com Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008), a taxa de biodegradação dos efluentes gerados em diferentes setores dos laticínios depende do teor das águas residuais e suas características, desta forma, são feitos estudos e análises sobre volume produzido, carga orgânica e composição destes resíduos para definir o tratamento ideal a ser aplicado. As condições ambientais e geográficas onde a indústria está estabelecida também são fatores a

serem considerados durante a escolha. Afinal, cada região possui diferentes leis ambientais as quais o efluente deve ser adequado (PATTNAIK *et al.*, 2007).

O controle e tratamento dos efluentes líquidos industriais devem contemplar uma sequência de operações unitárias e processos constituídos basicamente por três subsistemas. Um tratamento preliminar, para separação de sólidos grosseiros carregados nos despejos, um tratamento primário, removendo-se sólidos em suspensão e gorduras, com a consequente redução na concentração de DBO e, finalmente, um tratamento secundário, em que ocorrerá a redução da matéria orgânica, através de processos biológicos, propostos como última etapa do tratamento (FIEMG, 2014). Portanto, os sistemas de tratamento de efluentes de laticínios tem como finalidade a retirada de sólidos sedimentáveis, areia, óleos e graxas e também a redução de nutrientes como fósforo e nitrogênio, DBO<sub>5,20</sub>, DQO e turbidez.

Alternativas para o tratamento de efluentes líquidos gerados de indústrias lácticas foram abordadas por Machado, Silva e Freire (2001). Segundo estes autores, as unidades preliminares de tratamento geralmente encontradas nas estações de tratamento de efluentes de indústrias de laticínios são as grades simples, que são utilizadas para a retirada de sólidos grosseiros, e desarenadores para remoção da areia proveniente das operações de lavagem na plataforma de recepção. A retirada de gorduras também é priorizada, então são empregadas caixas comuns de gordura com remoção manual ou por meio de raspadores de superfície. Esta etapa pode envolver a formação de emulsão que deve ser quebrada pela adição de produtos químicos e utilização de flotação com ar dissolvido. E após o tratamento preliminar, geralmente, o efluente passa por sistemas de tratamento secundário, envolvendo processos biológicos, em virtude da grande quantidade de matéria orgânica facilmente biodegradável presente em sua composição.

Os processos biológicos mais citados na literatura especializada e encontrados em estações de tratamento em escala real são: filtro anaeróbio, filtro biológico, lagoas de estabilização, lodos ativados convencional e reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (MACHADO; SILVA; FREIRE, 2001). Contudo, Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008) ressaltam alguns fatores que podem levar à sobrecarga do sistema biológico, como: faixa de pH limitada; variações súbitas de carga orgânica; e características físico-química do efluente que podem levar ao intumescimento do lodo.

Neste sentido, muitos estudos de combinações de técnicas são realizados para aprimorar o tratamento e assim diminuir as limitações e aumentar a eficiência dos processos. Tecnologias baseadas em processos enzimáticos e métodos de tratamento físico-químico,

classificado como processos oxidativos avançados (POAs), são novos processos considerados promissores para o tratamento do efluente lácteo (MENDES; PEREIRA; CASTRO, 2006).

### 3.4.1 Tratamentos Físico-Químicos

Os tratamentos físicos são operações unitárias em que atuam forças físicas promovendo a separação de fases, e, de acordo com Metcalf e Eddy (2003), os processos físicos são a maior parte dos sistemas de tratamento de efluentes, pois permitem uma depuração do efluente, não o eliminando, mas transferindo-o para outra fase. Podem ser usados em etapa de pré-tratamento ou como polimento do processo final.

A utilização desses processos irá depender do projeto de estação de tratamento a ser instalado, devido às características do efluente e os objetivos a serem alcançados. No estudo de caso deste projeto, são utilizados os processos de coagulação/floculação e processos oxidativos avançados.

#### 3.4.1.1 Coagulação/Floculação

Nos efluentes encontram-se materiais dissolvidos, tais como compostos orgânicos, íons e materiais em suspensão como microrganismos e coloides. A maioria das partículas coloidais apresenta cargas negativas, o que causa repulsão entre as partículas mantendo-se estável por períodos de tempo extensos (PAVANELLI, 2001).

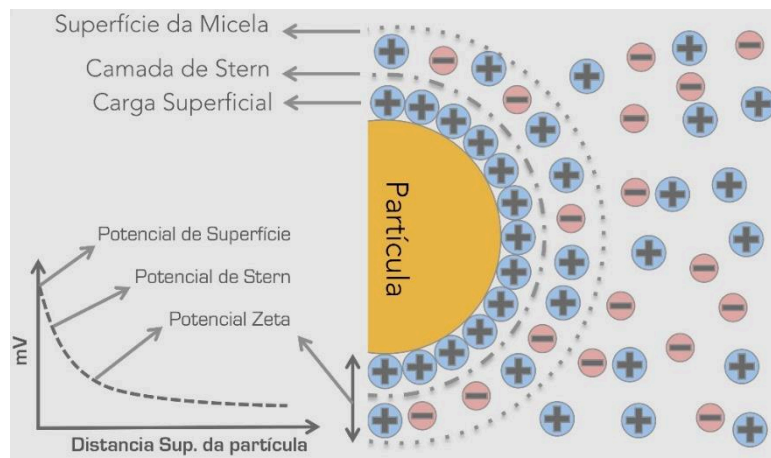
A coagulação corresponde à desestabilização da dispersão coloidal obtida pela redução das forças de repulsão entre as células de carga negativa através da adição de coagulantes químicos ou naturais, neste caso ocorre uma mistura rápida de coagulante com o meio ambiente e posteriormente nesta fase, ocorre à formação de floco, denominada floculação (SILVA, 2005).

Pavanelli (2001) ainda ressalta que as partículas em suspensão têm tamanhos que variam de  $10^{-3}$  mm a  $10^{-1}$  mm, de forma que, por meio de sedimentação ou flotação, consegue-se a separação das fases líquida/sólida em tempo razoável (na prática, em torno de uma hora). A faixa  $10^{-6}$  mm a  $10^{-3}$  mm corresponde às dispersões coloidais nas quais pode atuar a coagulação química. Essas partículas, devido ao tamanho reduzido, levariam um tempo muito longo para sedimentar, impossibilitando sua remoção somente por sedimentação. Estas partículas coloidais possuem predominantemente cargas negativas, as quais atraem uma

grande quantidade de íons de carga oposta (positiva) presentes, porém, devido às dimensões das superfícies das partículas, apenas um número limitado de íons positivos consegue ser adsorvidos. Esta adsorção faz com que os íons adsorvidos permaneçam de maneira rígida sobre a superfície da partícula, dando origem à denominada camada compacta ou camada de Stern.

Quando soluções contendo as partículas coloidais são submetidas à passagem de corrente elétrica, dependendo das cargas dos íons, são atraídas por um dos eletrodos, gerando uma nuvem de íons, conforme ilustrado na Figura 3. O potencial da superfície desta nuvem é denominado de “potencial zeta”, e seu valor deveria ser teoricamente igual ao de Stern, mas isso não ocorre, porque o mesmo muda de acordo com a concentração dos íons e do pH (METCALF; EDDY, 2003). Portanto, a medição do potencial zeta oferece uma visão detalhada sobre as causas da dispersão, agregação ou floculação, podendo ser aplicada para melhorar a formulação de dispersões, emulsões e suspensões.

Figura 3 – Configuração esquemática da dupla camada elétrica (nuvem de íons), potencial de Stern e potencial zeta.

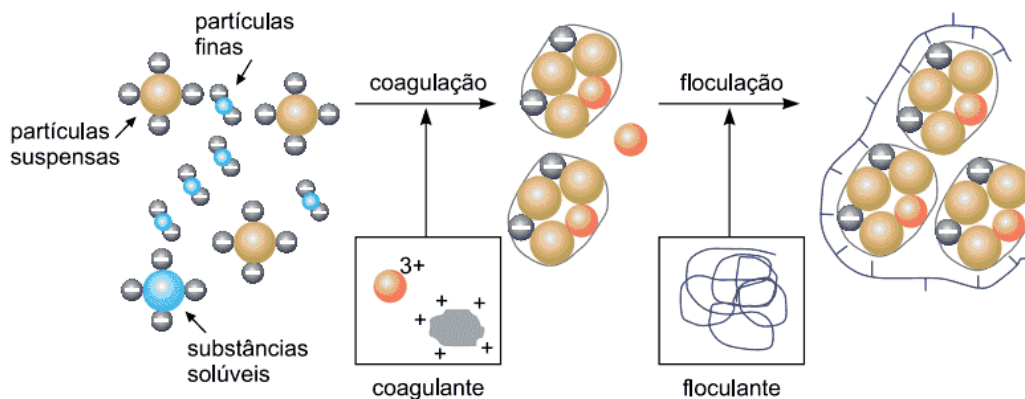


Fonte: nChemi (2017).

Então, para desestabilização deste sistema coloidal com as mesmas cargas, a adição de um coagulante deve ser capaz de neutralizar ou superar as forças de repulsão destas partículas. A desestabilização ocorre por meio dos mecanismos de: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização de cargas; adsorção e formação de pontes; e varredura. E estes mecanismos podem ocorrer em decorrência do uso de diversos produtos químicos (PAVANELLI, 2001). A Figura 4 evidência um esquema do mecanismo do processo de coagulação/floculação.



Figura 4 – Mecanismo de Coagulação/Floculação.



Fonte: Adaptado de Kurita (2017).

Assim sendo, o processo de coagulação e floculação permite a redução dos parâmetros de cor e turbidez (por suspensão de partículas coloidais), remoção de algumas substâncias dissolvidas, além da redução do teor de matéria orgânica, o que contribui para a redução da DQO no efluente (WOLF *et al.*, 2015). Dentre os diferentes processos físico-químicos disponíveis, é provavelmente o sistema mais simples e econômico (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2013).

#### 3.4.1.1.1 Uso de coagulantes químicos

Rivas *et al.* (2010) compararam o desempenho de dois coagulantes à base de íons ferrosos e férricos. Ambos os sistemas apresentaram reduções de DQO, reduções de turbidez e concentrações de fósforo aceitáveis. Os sobrenadantes, ao fim do processo de coagulação/floculação, possuíam caráter altamente biodegradável. Mais tarde, Rivas, Prazeres e Carvalho (2011) verificaram a viabilidade do processo de precipitação sob condições alcalinas, utilizando cal ou NaOH, em que quase 50% de DQO foi reduzida. Isso se deve ao fato de que o aumento do pH envolve a precipitação de proteínas. Da mesma forma que as etapas de coagulação/floculação com sais de ferro, o sobrenadante foi altamente biodegradável.

Os sais de alumínio são os coagulantes mais utilizados no tratamento de água por serem eficientes na remoção de turbidez e cor. No entanto, o uso de sais de alumínio deve ser controlado, pois uma certa quantidade de alumínio residual pode ser encontrada na água tratada. Sarkar *et al.* (2006) mencionaram que entre as desvantagens do alumínio residual está

a geração de grandes quantidades de lodo, que além de outros males podem causar o mal de Alzheimer e câncer no sangue. Desvantagens semelhantes foram relatadas para sais de ferro e polímeros sintéticos (DUARTE; HERNÁNDEZ, 2015).

Assim, o uso de coagulantes de origem natural tem crescido significativamente, podendo ser de forma isolada ou associada a polímeros, pois são biodegradáveis, não são tóxicos e poluem menos que coagulantes de origem química, produzindo assim efluentes com menores quantidades de elementos metálicos quando comparado aos coagulantes químicos (MENDES, 2014).

#### 3.4.1.1.2 Uso de coagulantes de origem natural

A quitosana é um composto orgânico natural, derivado da quitina, obtida de exoesqueletos de animais marinhos como lagostas, camarões e caranguejos, as quais apresentam alta afinidade por proteínas, devido à alta densidade catiônica, pela presença de grupos amino em sua estrutura (SARKAR *et al.*, 2006). Devido à sua biodegradabilidade, a quitosana pode ser utilizada como coagulante/floculante em tratamentos de efluentes, aparecendo como polímero em potencial para substituição de materiais sintéticos (TREVISAN *et al.*, 2016).

De acordo com Renault *et al.* (2009), comparado a sais metálicos, a quitosana é mais eficiente em mais baixas concentrações, produzindo flocos maiores e facilitando assim a velocidade de sedimentação, pois aumenta consideravelmente a densidade do lodo e facilita sua secagem em comparação com o lodo produzido com sais metálicos. Contudo, o volume de lodo produzido é menor, causando menor impacto ambiental, porém essa eficiência é limitada ao pH de processo neutro ou alcalino. Mendes (2014) relatou que existem poucos estudos relacionados ao uso da quitosana como agente coagulante em efluentes de laticínios.

O tanino vegetal, outro tipo de coagulante natural, é extraído das cascas de vegetais, tais como a acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wild), goiabeira (*Psidium guajava*), jacarandá-branco (*Platypodium elegans*), dentre outras fontes encontradas no Brasil. Os taninos vegetais são compostos polifenólicos solúveis em água, com estruturas capazes de formar complexos com proteínas, outras macromoléculas e compostos minerais (MENDES, 2014).

Trevisan *et al.* (2016) evidenciaram que os taninos agem em sistemas coloidais neutralizando as cargas e a formando pontes entre estas partículas. Este processo é responsável pela formação de flocos e subsequente sedimentação. Além disso, o tanino não

muda o pH do efluente tratado, uma vez que não consome a alcalinidade do ambiente, e também tem a vantagem de ser eficaz em uma ampla faixa de pH, de 4,5 a 8,0.

Cruz *et al.* (2005) afirmaram que o uso de um material primordial renovável, como taninos vegetais, tem menor contribuição de ânions sulfato para o lodo final, menor geração de massa de lodo e obtenção de lodo orgânico com maior facilidade de eliminação. Coral, Bergamasso e Bassetti (2010) analisaram o sulfato de alumínio e tanino da marca Tanfloc e obtiveram resultados similares em ambos os coagulantes, mas com a vantagem de o último não ter metal remanescente na água tratada e no lodo gerado no final do processo.

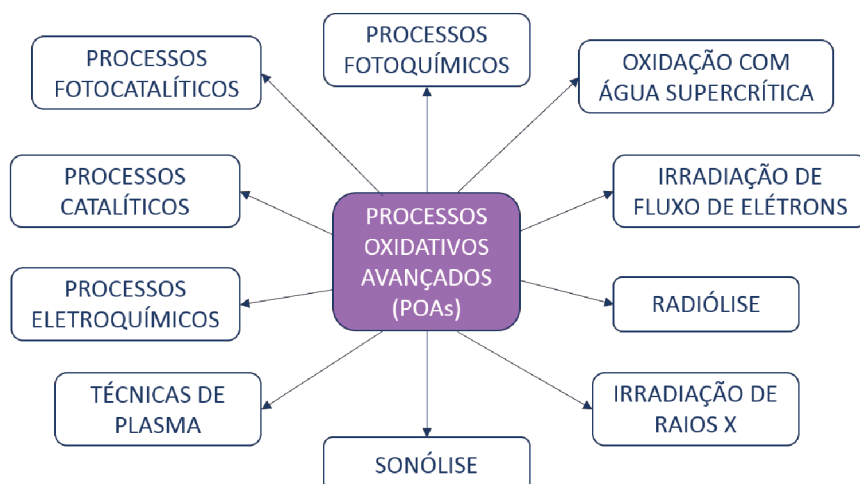
Considerando a grande quantidade de efluente produzido e o custo de seu tratamento, várias linhas de pesquisa têm focado esforços no estudo de adsorventes alternativos provindos de frutíferos. Exemplos desses estudos são evidenciados por Arim, Rodrigues e Almeida (2015), que mencionam o potencial de adsorção de materiais orgânicos do tipo talo de açaí, casca de cupuaçu, bagaço de cana, bagaço de laranja, bagaço de maracujá, casca de pinhão e casca de maracujá amarelo.

Segundo Melo (2011), o Brasil, devido ao seu clima tropical e subtropical, é um dos maiores produtores de mamão. Uma alternativa de aproveitamento das sementes pode ser a sua utilização como agente coagulante no tratamento de efluentes. Entretanto, Almeida *et al.* (2011) indicam que para melhorar o poder adsorvente dessa biomassa é necessária a aplicação de operações unitárias para o preparo do material.

#### **3.4.1.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Os processos oxidativos avançados são utilizados para oxidar constituintes orgânicos complexos dificilmente biodegradáveis. Através de reações de degradações envolvendo espécies transitórias oxidantes, estes compostos complexos são transformados em dióxido de carbono, ânions inorgânicos e água, diferindo-se de outros processos em que há apenas mudança de fase. Assim, cresce cada vez mais o interesse pela utilização desta tecnologia (FLORES, 2008). A Figura 5 mostra as famílias de POAs utilizados no tratamento de efluentes.

Figura 5 – Famílias de POAs utilizados no tratamento de efluentes gasosos e líquidos.



Fonte: Adaptado de Mendes (2014).

A oxidação química pode ser uma alternativa como pré ou pós-tratamento de efluentes com elevada toxicidade, no primeiro caso, diminui a toxicidade à montante para tratamento biológico convencional e no segundo, oxida resíduos não biodegradados no processo anterior.

Salazar (2009) reuniu um apanhado de vantagens e desvantagens dos POAs. Segundo o autor, estes processos de oxidação são vantajosos por proporcionarem a transformação química dos contaminantes e não somente a sua troca de fase; pela capacidade de promover a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos de forma completa; por serem aplicáveis ao tratamento de efluentes com alto grau de toxicidade; por atingirem resultados satisfatórios no tratamento de efluentes em ampla faixa de concentração; e serem ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamento alternativo. Contudo, como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente no tratamento de qualquer tipo de resíduo. Existem condições que limitam a sua aplicabilidade, dentre as quais é possível destacar o fato de que nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas e que eles podem apresentar restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes.

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), os POAs são definidos como processos que envolvem a geração e uso do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) como um forte oxidante para destruir componentes que não são oxidados por oxidantes convencionais, como cloro, ozônio e oxigênio. A formação dos radicais hidroxila pode ser alcançada a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ozônio ( $\text{O}_3$ ), sais de ferro II ou III, semicondutores, radiação UV e ultrassom. Os processos podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos

(utilização de semicondutores como catalisadores sólidos). O Quadro 3 correlaciona os POAs mais utilizados para geração do radical livre.

Quadro 3 – Classificação dos POAs mais utilizados para geração do radical hidroxila.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH	TiO <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> /UV	Eletro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> /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>		

Fonte: Adaptado de Mendes (2014).

A Tabela 7 mostra resumidamente o poder relativo de oxidação de alguns compostos, e percebe-se que, com exceção do flúor, o radical hidroxila é um dos oxidantes mais forte conhecido.

Tabela 7 – Comparação do poder de oxidação de várias espécies.

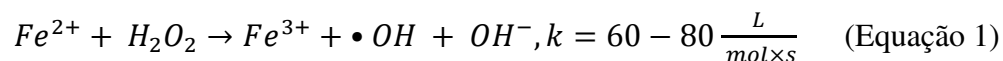
Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2003).

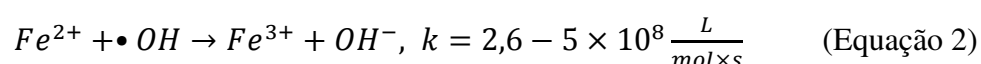
Os processos escolhidos para serem abordados mais detalhadamente foram o POA Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) e o POA foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV).

#### 3.4.1.2.1 Processo Fenton e foto-Fenton

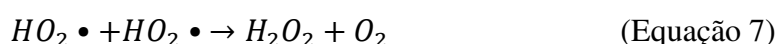
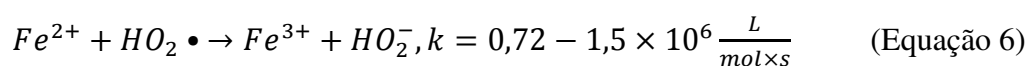
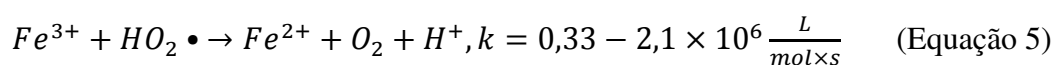
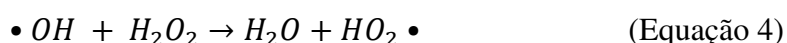
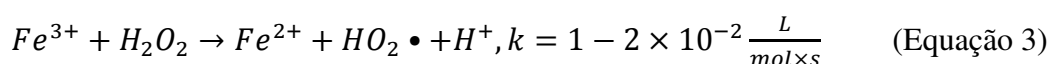
No POA Fenton, a obtenção de radicais hidroxila é através da Reação de Fenton, esquematizada na Equação 1, onde há a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por íon de ferro II (Fe<sup>2+</sup>) em meio ácido para que não haja precipitação de hidróxidos férricos (LOURES, 2011). O mecanismo proposto por Pignatello, Oliveros e Mackay (2006) é apresentado pelas Equações 1 a 7.



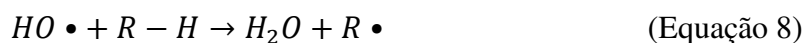
O radical hidroxila obtido pode oxidar outro íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) a íon férrico ( $Fe^{3+}$ ), na ausência de um substrato ou na predominância de altas concentrações do íon ferroso, como na Equação 2.



Os íons  $Fe^{3+}$  formados também podem decompor o  $H_2O_2$ , no entanto com velocidade mais lenta conforme a Equação 3. E quando se tem excesso de  $H_2O_2$ , o mesmo pode atuar também como sequestrador de radical hidroxila de acordo com a Equação 4. As Equações 3 e 4 resultam na formação o radical hiperhidroxila ( $HO_2\bullet$ ) que apresenta um menor potencial de redução ( $E^\circ = 1,42 \text{ V}$ ) e pode reagir com os íons de ferro II e III em menor velocidade, afetando assim a degradação do substrato e, consequentemente, o tempo estimado para o tratamento do determinado efluente. Portanto, as Equações 3 a 7 mostram que os íons férricos formados podem decompor o peróxido de hidrogênio cataliticamente a oxigênio e água (MENDES, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2007).



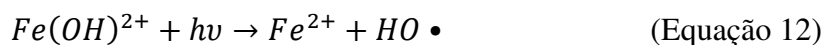
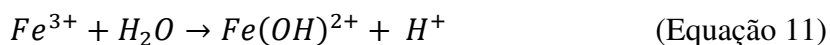
As reações do radical hidroxila com os compostos orgânicos advêm por meio da abstração de hidrogênio, adicionando-se em ligações duplas ou em anéis aromáticos, como representado pelas Equações 8 a 10, respectivamente (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



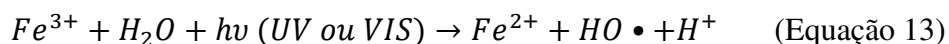
De acordo com Galvez e Rodriguez (2003), a reação de Fenton tem função dupla, em um primeiro momento pela oxidação dos compostos orgânicos e um segundo momento como coagulante, devido às propriedades coagulantes dos íons férricos. O reagente de Fenton é de baixo custo, favorece a formação de radicais hidroxila, de elevado poder oxidante, além de possibilitar o tratamento *in situ*, sendo sua principal vantagem com relação aos outros POAs.

Já Loures (2011) afirmou que o sucesso do processo de oxidação Fenton depende, principalmente das características da reação (pH, temperatura e quantidade dos componentes orgânicos e inorgânicos) e das condições dos reagentes (às relações entre  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$ ). Com isso, uma otimização prévia desses parâmetros é imprescindível para garantir uma alta eficiência da reação.

O processo foto-Fenton pode ser considerado uma variante do Fenton, no qual a irradiação ultravioleta no reagente Fenton provoca a fotorredução dos íons  $Fe^{3+}$  anteriormente formados (MENDES, 2014). Portanto, há a produção de mais um radical hidroxila, de acordo com as Equações 11 e 12. A Equação 11 representa o equilíbrio de hidrólise, na qual o pH adequado favorece a formação das espécies hidroxiladas ( $Fe(OH)^{2+}$ ) (LOURES, 2011).



Na Equação 13 é representada a reação geral da fotorredução de íons férricos, também conhecida por reação de foto-Fenton, esta é menos favorecida que a reação de Fenton como pode se observar pelo valor da constante de reação global,  $k = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (MENDES, 2014).



A formação do radical hidroxila, de acordo com a Equação 13, se dá pela oxidação do ligante, através da transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), ou seja, quando o  $\text{Fe}^{3+}$  é irradiado, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, o que implica na redução de ferro III a II (NOGUEIRA *et al.*, 2007)

Consequentemente, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  produzidos, na presença de peróxido de hidrogênio, reagem com o oxidante desencadeando o processo Fenton, conforme a Equação 1. Assim sendo, um ciclo regenerativo de íons  $\text{Fe}^{2+}$  é estabelecido (LOURES, 2011; MENDES, 2014).

Segundo Pignatello, Oliveros e Mackay (2006), o pH interfere diretamente na velocidade de degradação do composto orgânico, sendo a faixa de pH ideal de 2,5 a 3,0. Para valores de pH menores que 2,5, como a concentração de  $\text{H}^+$  é alta, este acaba sequestrando radicais hidroxila e para valores maiores que 5,0 pela formação de óxi- hidróxidos férricos, causando assim a diminuição na eficiência do processo.

Estudos evidenciaram que a taxa de oxidação é determinada pela quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente no sistema. Tem-se verificado que a porcentagem de degradação do poluente cresce com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio, isto é, quanto maior a dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , maior a formação de radicais hidroxila e, consequente, maior taxa de oxidação. Mas em alguns casos, acima de determinados valores, o aumento da concentração do peróxido não causa aumento significativo na eficiência de degradação (LOURES, 2011). Kwon *et al.*, (1999) constataram que, para a degradação do p-clorofenol com reagente Fenton, independente da concentração inicial de íons ferrosos, ao utilizar uma mesma concentração de peróxido de hidrogênio, a decomposição do poluente cessava sempre em um mesmo nível. E Kim, Geissen e Vogelpohl (1997) apresentaram que o peróxido de hidrogênio quando adicionado ao sistema numa razão estequiométrica em relação à DQO assume-se que ocorra sua oxidação completa, assim como mostra a Equação 14 apresentada por esses autores.

$$1 \text{ gDQO} = 1 \text{ gO}_2 = 0,03125 \text{ molO}_2 = 0,0625 \text{ molH}_2\text{O}_2 = 2,125 \text{ gH}_2\text{O}_2$$

(Equação 14)

Quanto a concentração de íons ferrosos, Pérez *et al.*, (2002), ao avaliarem a oxidação de efluentes têxteis, observaram que, apesar de, nos primeiros minutos, reações com concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  estequiométricas terem conduzido a uma alta taxa de degradação, em tempos maiores de duração, a queda da DQO observada foi apenas ligeiramente superior



àquela obtida para concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  menores que a condição estequiométrica. Portanto, conclui-se que a dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reação (CHAMARRO; ESPLUGAS; MARCO, 1999). Todavia, o excesso de qualquer um destes reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, uma vez que tanto o  $\text{H}_2\text{O}_2$  quanto o  $\text{Fe}^{2+}$  podem capturar radicais hidroxila, conforme demonstrado pelos mecanismos de reação das Equações de 1 a 7. Na Tabela 8 são apresentadas as razões  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{poluente}$  usadas para o tratamento de algumas substâncias com reagente Fenton. Como pode-se observar, não há relações estequiométricas universais para a reação de Fenton.

Tabela 8 – Relações estequiométricas (molares) envolvidas no tratamento de diversos poluentes pelo processo Fenton.

Referência	Poluente	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Poluente}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
Tang e Huang (1997)	Etilenos colorados	ND	5 – 11
Tang e Tassos (1997)	Bromofórmio	ND	2 – 5
Teel <i>et al.</i> (2001)	Tricloroetileno	2,5	ND
Goi e Trapido (2002)	Nitrofenóis	5 – 10	10 – 20
Malik e Saha (2003)	Corantes	9,1 – 14	17 – 33
Kavitha e Palanivelu (2004)	Efluente Industrial de Resina	2,2	0,026
Burbano <i>et al.</i> (2005)	Metil terc-butil éter	10	ND
Villa, Silva e Nogueira (2007)	Efluente de Laticínio	1,5 - 25*	167 - 333
Prazeres, Carvalho e Rivas (2013)	Efluente de Soro de Queijo	0,7*	2 - 20

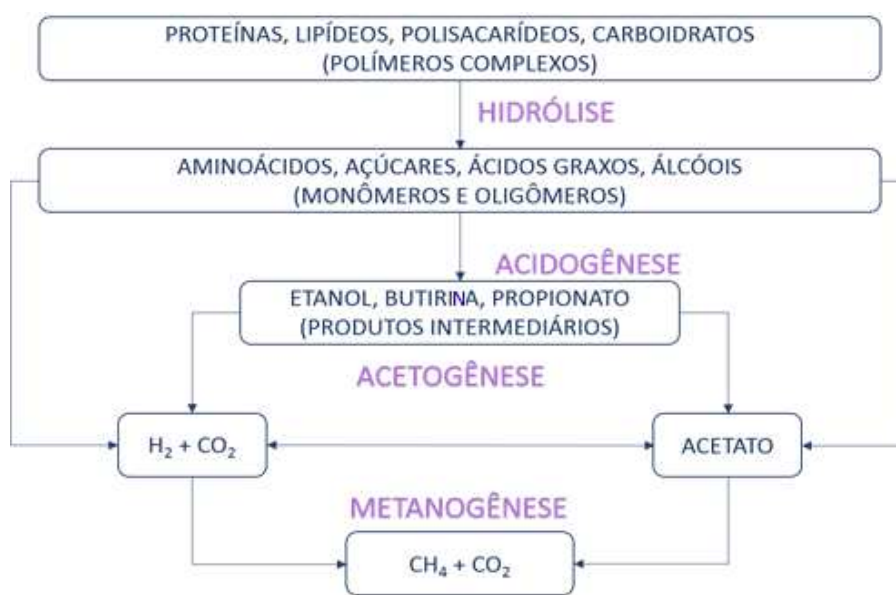
### 3.4.2 Tratamento Biológico Anaeróbio

O tratamento biológico é o mais utilizado no tratamento de efluentes industriais devido a capacidade de tratar grandes volumes de lodo e pela vasta literatura encontrada acerca das várias configurações desse processo. O objetivo do tratamento biológico de efluentes industrial é a remoção ou redução de compostos orgânicos e inorgânicos, e a eliminação da DBO. A estabilização dessa matéria orgânica presente nos efluentes é realizada biologicamente através do uso de uma variedade de microrganismos como algas, fungos, protozoários, rotíferos, nematódeos e principalmente as bactérias (METCALF; EDDY, 2003).

De acordo com Sarkar *et al.*, (2006), a classificação dos processos é com relação à função metabólica dos microrganismos, então podem ser divididos em aeróbios (no qual ocorrem na presença de oxigênio e o aceptor de elétrons é o oxigênio molecular levando a formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e biomassa), e anaeróbios (ocorrem na ausência de oxigênio e os

aceptores de elétrons podem ser algumas formas de carbono, enxofre ou nitrogênio, e forma-se  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ). Assim, aplicação da digestão anaeróbia tem aumentado significativamente, substituindo processos anaeróbios e incentivada pelo valor agregado do biogás produzido e pelos custos crescentes dos sistemas aeróbios. Na Figura 6 são apresentadas as principais etapas do processo de digestão anaeróbia.

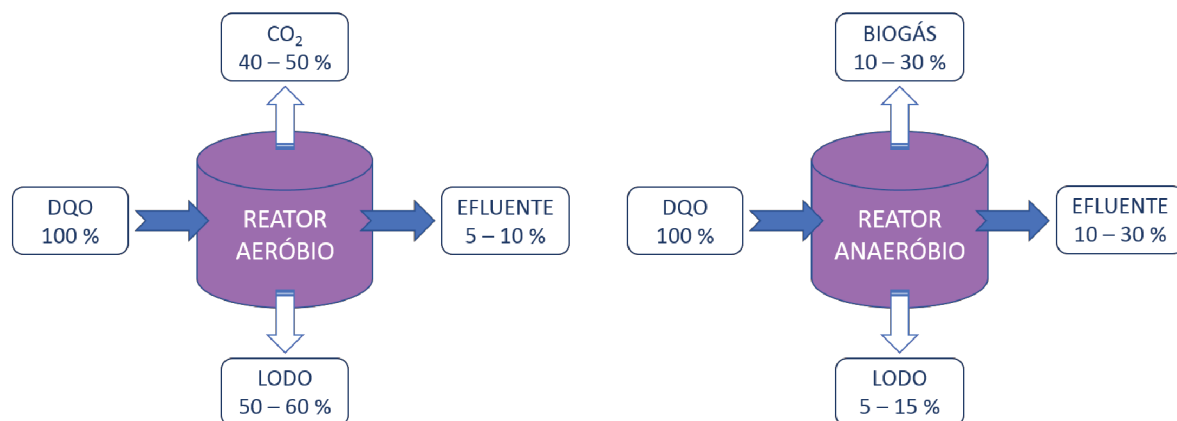
Figura 6 – Representação esquemática das principais etapas da digestão anaeróbica.



Fonte: Adaptado de Yasar e Tabinda (2010).

A tecnologia anaeróbia é simples, de baixo custo e com algumas vantagens quanto à operação e à manutenção. James, Chernicharo e Campos (1990) classificaram como vantagens a baixa produção de sólidos; baixo consumo de energia; baixa demanda de área, baixos custos de implantação; baixo consumo de nutrientes; produção de gás combustível; preservação da biomassa, sem a alimentação do reator, por meses; tolerância a elevadas cargas orgânicas; e aplicabilidade em pequena escala. Quanto às desvantagens, os mesmos autores ressaltaram a possibilidade de inibição das bactérias anaeróbias por um grande número de compostos; a partida lenta do reator na ausência de lodo adaptado; necessidade de pré ou pós-tratamento; possibilidade de geração de maus odores; além de remoção insatisfatória de patogênicos. A Figura 7 apresenta uma visualização mais clara de algumas das vantagens da digestão anaeróbia em relação ao tratamento aeróbio, notadamente no que se refere à produção de biogás e à produção de sólidos.

Figura 7 – Comparação da conversão biológica nos sistemas aeróbios e anaeróbios.



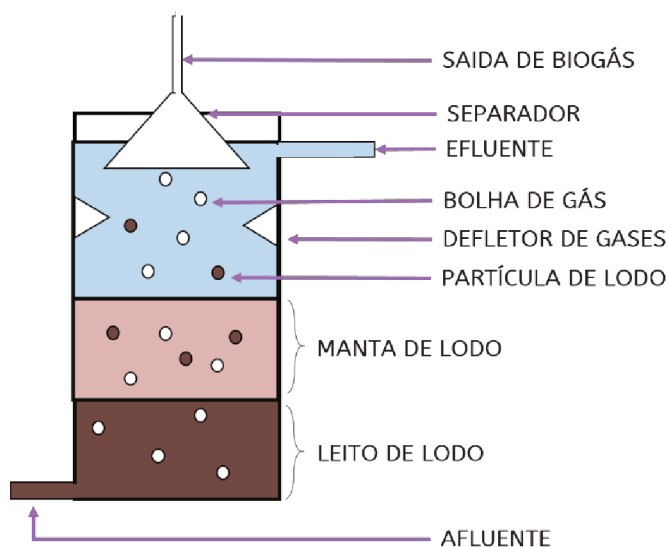
Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997).

Dentre os reatores não convencionais, o reator anaeróbio de fluxo ascendente merece destaque por contribuir de forma relevante na ampliação dos conhecimentos da digestão anaeróbia.

#### 3.4.2.1 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA) – Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB)

De acordo com Yasar e Tabinda (2010), o UASB é composto por uma seção tubular (coluna UASB), um separador de fase gás-líquido-sólido (decantador) e instalações de extração de efluentes. A porção tubular contém biomassa (lodo) e o leito de lodo e atua como uma zona de digestão, que geralmente está na forma de grânulos gerados pela auto-imobilização de bactérias. A presença do decantador no topo da zona de digestão permite que o sistema mantenha a massa de lodo no reator UASB, o que melhora a eficiência do tratamento do sistema. A Figura 8 apresenta de forma esquemática a composição um reator UASB.

Figura 8 – Reator anaeróbico de fluxo ascendente.



Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997).

Agrawal *et al.*, (1997) salientaram que a tecnologia UASB se mostrou economicamente mais atraente do que lagoas facultativas e valas de oxidação para tratamento de esgoto em países tropicais e subtropicais. No entanto, uma ampla gama de fatores (condições do processo) influencia o desempenho da digestão anaeróbica. Estes autores mencionam como fatores relevantes parâmetros como temperatura, pH, tempo de retenção hidráulica, taxa de carregamento orgânico, granulação do lodo, projeto do separador de fases, envelhecimento do lodo, grau de mistura, requisitos nutricionais, controle de sulfato de amônia e presença de compostos tóxicos no aflente.

Além disso, o sucesso na partida desse tipo de reator depende de uma série de requisitos, os quais relacionam-se principalmente com a concentração e a atividade da biomassa presente, e também ao regime de mistura e ao padrão de fluxo de ar do reator. O reator deve possuir um sistema de distribuição uniforme na entrada do aflente, visando um melhor contato entre o substrato e os microrganismos, evitando a formação de canais preferenciais. Outro requisito é que todos os fatores ambientais (temperatura, pH, alcalinidade, etc) estejam controlados e operando em sua faixa ótima (CHERNICHARO, 1997). Portanto, certos procedimentos devem ser tomados durante as etapas de inoculação, alimentação da efluente e monitoramento do processo.

### 3.4.3 Sistemas de tratamentos de efluentes integrados e 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 na integração de processos físico-químicos, como coagulação/floculação e processos oxidativos avançados, a processos biológicos. Trabalhos e projetos de pesquisas estão sendo desenvolvidos com objetivo de solucionar as questões pertinentes ao descarte e aproveitamento dos resíduos advindos da produção deste setor, mas muitos poucos trabalhos são conduzidos empregando-se POAs (LOURES, 2011).

Salazar e Izário (2009) investigaram o tratamento de efluentes de indústria láctica através do POAs de fotocatalise heterogenia ( $\text{TiO}_2/\text{UVsolar}$ ) e alcançaram redução de DQO de 54%. Contudo, quando Salazar (2009) apostou no tratamento do mesmo efluente integrando o POAs como pré-tratamento ao posterior processo biológico de lodos ativados, a redução de DQO atingiu 94% em relação à DQO do efluente inicial. Seguindo a mesma linha, Loures (2011), ao integrar POA do tipo foto-Fenton a lodos ativados, atingiu reduções de DQO de 97%.

Mendes (2014) também verificou alternativas de pré-tratamento de efluentes de soro de queijo para melhoramento do posterior tratamento biológico e constatou que tanto o processo de coagulação/floculação com o agente coagulante quitosana (com reduções de DQO de aproximadamente 13%), quanto a aplicação do POAs do tipo foto-Fenton (com reduções de DQO de aproximadamente 51%) são soluções promissoras. Dentro dessa perspectiva, Prazeres, Carvalho e Rivas (2013) estudaram o processo de coagulação/floculação com cloreto férrico seguido do POA foto-Fenton no tratamento também de efluente de soro de queijo e reduziu a DQO em 80% em relação a DQO do efluente inicial.

Já Yasar e Tabinda (2010) evidenciaram que o uso dos processos oxidativos avançados como alternativa de pós-tratamento ao efluente láctico provindo de tratamento em reator do tipo UASB é extremamente eficiente, atingindo até 90% de eficiência na desinfecção de patogênicos e até 100% de eficiência na redução de cor. Em outro estudo, Kempka *et al.* (2012) também verificaram o uso dessas tecnologias integradas, constituído por um tratamento primário anaeróbio (UASB) e um pós-tratamento POA foto-Fenton e ao analisar a eficiência de remoção de cargas orgânicas, observou a redução em torno de 98% de

DQO. Entretanto, utilizaram de reagente Fenton em excesso em relação à DQO do efluente láctico inicial.

Estes trabalhos estão entre os pioneiros na aplicação de POA integrado a processo biológico 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.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento da metodologia experimental encontram-se listados a seguir:

- Agitadores magnéticos (IKA, RH B1 e RTC B);
- Aparelho DBO<sub>5</sub> (Oxitop, IS 6 WTW DBO);
- Aparelho TOC-L (Shimadzu, SSM 5000A);
- Balança analítica (OHAUS, Analytical Standard, precisão 0,0001 g);
- Bomba peristáltica (Masterflex, 77201-60);
- Centrífuga (Beckman Coulter, Avanti j-25);
- Condutivímetro (BEL);
- Cromatógrafo gasoso (Shimadzu, GC 17-A);
- Estufa (S. E. Retilinea, 315/3);
- Espectrofotômetro de UV-Vis (Shimadzu, UV-1280);
- Espectrofotômetro de absorção atômica em chama (Shimadzu, AA-7000);
- Gasômetro (Ritter, MGC-1 V3.4 PMMA);
- Geladeira (Bosch);
- Incubadora (Ethik technology, 430-RD);
- Jar-Test Microcontrolado (Milan, JT 203);
- Lâmpada de 250 W mista de vapor metálico (FLC, E-27);
- Manta elétrica de aquecimento (THEGA);
- Medidor de pH (GEHAKA, PG2000);
- Medidor de vazão (MilliGas-Counter da Ritter, MGC-1);
- Medidor UV (SOLAR light, PMA2100);
- Mufla (JUNG, LF00614);
- Processador de alimentos (Philips Walita, HR2939/00);
- Termômetro de Mercúrio (Rivaterm, 5800/2013);
- Turbidímetro (Polylab).

## **4.2 Metodologia Experimental**

### **4.2.1 Coleta do soro de queijo**

O subproduto soro de queijo utilizado nesse trabalho foi proveniente de uma indústria de laticínios de médio porte localizada em Uberlândia/MG, o qual foi coletado de um tanque de armazenamento situado junto à estação de tratamento de efluente.

A coleta foi realizada em três dias de diferentes semanas, de forma que a amostragem contivesse soro de queijo provindos de diferentes dias de produção, totalizando aproximadamente 60 litros de soro de queijo.

### **4.2.2 Coleta de lodo – Processo anaeróbio**

O lodo anaeróbio, empregado como biomassa no reator UASB deste trabalho, foi gentilmente cedido pela Companhia de Cigarros Souza Cruz, o qual foi armazenado sob refrigeração para os respectivos estudos.

### **4.2.3 Caracterização – Soro de queijo e lodo anaeróbio**

A caracterização do soro de queijo foi realizada por lotes, imediatamente após a coleta do mesmo, em relação a: pH, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), Óleos e Graxas (O&G), sólidos suspensos totais, voláteis e fixos, turbidez, condutividade, teor de nitrogênio total, fósforo e ferro II.

O lodo anaeróbio foi caracterizado em termos de índice volumétrico de lodo (IVL), sedimentabilidade, sólidos suspensos totais, voláteis e fixos (SST, SSV e SSF).

### **4.2.4 Pré-tratamento 1: Etapa de coagulação/floculação**

#### **4.2.4.1 Testes Preliminares – Etapa 1**

Para remoção de partículas coloidais e suspensas (minerais e orgânicas), que promovem turbidez foi empregado o processo de coagulação/floculação, em que se avaliou a utilização inicial de dois coagulantes naturais: Quitosana e o tanino Tanfloc SG.

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados segundo a metodologia



adaptada de Mendes (2014) (Tabela 9) no equipamento Jar-Test Microcontrolado, para avaliar a eficiência de cada coagulante conforme esquematizado na Figura 9.

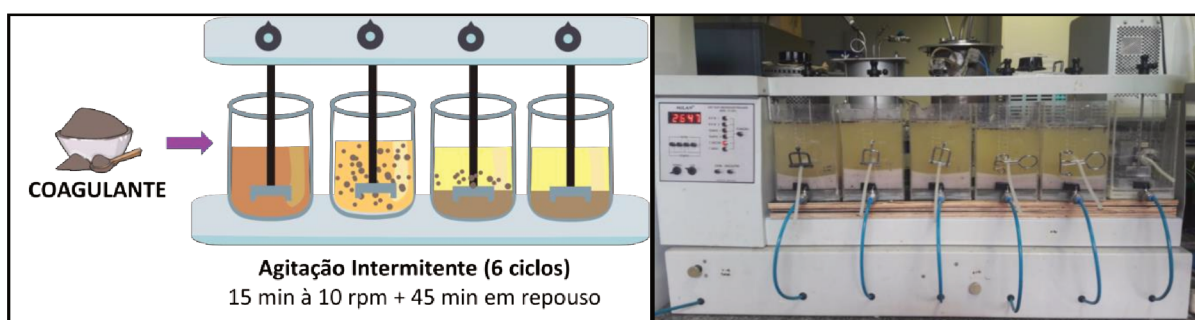
Tabela 9 – Parâmetros fixados experimento 1: coagulação/floculação.

Parâmetros	
Agitação Inicial	120 rpm por 1 min
pH	8,3
Duração do ciclo	1h
Nº de Ciclos	6
Agitação dos Ciclos	Intermitente*

\*Agitação de 10 rpm nos primeiros 15 min e repouso nos 45 min subsequentes.

Fonte: Adaptado de Mendes (2014).

Figura 9 – Esquema etapa 1: coagulação/floculação.



Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados a temperatura ambiente. Antes do início de cada experimento, o pH inicial foi ajustado conforme as condições experimentais adotadas com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 M e NaOH 6 M. O efluente foi recolhido e transferido para as cubas de Jar-Test de 2 L de volume. Assim, em cada cuba, foram adicionadas as quantidades dos coagulantes pré-estabelecidas para cada condição experimental, seguidas de homogeneização a 120 rpm por 1 minuto. Posteriormente, conforme a condição experimental adotada foi empregada agitação intermitente por um período de 6 horas. O sobrenadante foi avaliado segundo os testes de turbidez, DQO e COT.

As concentrações avaliadas nesses ensaios preliminares foram estabelecidas conforme o apresentado na Tabela 10. As concentrações de ambos coagulantes no Experimento 1 foram estimadas a partir dos resultados ótimos obtidos por Mendes (2014) e Wolf *et al.* (2015), para Quitosana e Tanfloc, no tratamento de efluente da indústria de laticínios na etapa de coagulação/floculação. As repostas acompanhadas nesta etapa foram em termos de remoções de: DQO, turbidez e COT, respectivamente.

Tabela 10 – Experimentos propostos para a avaliação da eficiência dos coagulantes no pré-tratamento 1: coagulação/floculação.

Coagulantes	Exp. 1
Quitosana (mg/L)	265
Tanfloc (mg/L)	315

#### 4.2.4.2 Testes Preliminares – Etapa 2

Após a primeira etapa de Experimentos (item 4.2.4.1) foi avaliada a ação do aumento das concentrações dos agentes coagulantes/floculantes quitosana e tanfloc no processo de coagulação/floculação de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11 – Experimentos propostos com diferentes concentrações dos coagulantes quitosana e tanfloc.

Coagulantes	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Quitosana (mg/L)	450	700	950
Tanfloc (mg/L)	500	750	1000

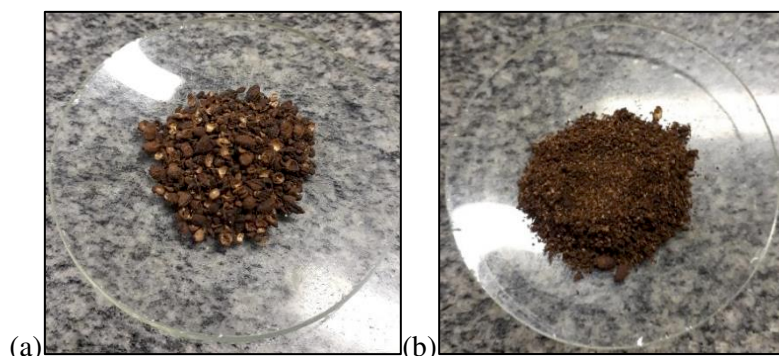
As repostas acompanhadas nesta etapa foram em termos de remoções de: DQO, turbidez e COT, respectivamente.

#### 4.2.4.3 Testes Preliminares – Etapa 3

Nesta etapa do processo foi avaliada a capacidade da semente de mamão como agente adsorvente no tratamento do soro de queijo. A semente foi previamente processada para melhoria da sua ação. O processamento das sementes de mamão seguiu da etapa de lavagem, secagem à 105 °C por 24 h em estufa, trituração em um processador de alimentos Philips Walita HR2939/00, com posterior peneiramento em uma peneira manual de plástico Fackelmann (Figura 10).

Análise do efeito do pH sobre a ação da semente de mamão foi necessária e foram testados em pHs de 8,3, 10 e 12. Uma vez, que este parâmetro afeta diretamente a capacidade de adsorção da semente. As repostas acompanhadas neste estudo foram em termos de remoções de: DQO, turbidez e COT, respectivamente.

Figura 10 – Fotos das (a) sementes de mamão higienizadas e secas, e (b) sementes de mamão processadas e peneiradas.



#### 4.2.5 Pré-tratamento 2: Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Nesta etapa do processo após a etapa de coagulação/floculação na melhor condição (item 4.2.4) foram testados os POAs do tipo Fenton e foto-Fenton, visando a redução da carga orgânica para posterior tratamento biológico anaeróbio.

##### 4.2.5.1 Teste preliminar POA Fenton

Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente em cubas de vidro sob agitação magnética em um compartimento, conforme ilustrado na Figura 11. Antes do início de cada experimento, foi necessário o ajuste do pH inicial do efluente à 3,0 com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 M e NaOH 6 M. Este pH foi adotado de acordo com Loures (2011).

Nesta etapa do processo empregou-se peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), com concentração 30% (v/v), adicionado ao sistema em razões estequiométricas pré-estabelecidas em relação à DQO. O sulfato ferroso hepta-hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) foi adicionado em diferentes proporções em relação à água oxigenada, conforme a Tabela 12.

Amostras foram retiradas a cada 15 minutos, a fim de monitorar  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual (cf. Anexo A10) e as remoções de DQO e COT.

Figura 11 – Esquema POA Fenton.

Tabela 12 – Razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  propostas no teste preliminar.

Teste Preliminar	Razão Mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$		Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		
Sobrenadante provindo da etapa de coagulação/floculação	1/3	1/4	20	33	50

#### 4.2.5.2 Planejamento Fenton: Delineamento de Composto Central (DCC)

Para a realização do planejamento de experimentos do POAs do tipo Fenton adotou-se como referência dos valores das variáveis a serem avaliadas de acordo com os resultados obtidos nos testes preliminares (item 4.2.5.1). Visando o desenvolvimento do planejamento delineamento composto central (DCC) foram adotadas 3 variáveis independentes, sendo:  $X_1$ : concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $X_2$ : razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  e  $X_3$ : tempo de reação conforme a Tabela 13.

Tabela 13 – Variáveis de controle e respectivos níveis do DCC Fenton.

Variáveis de Controle	Níveis				
	$-\alpha$ (-1,682)	Baixo (-1)	Central 0	Alto (+1)	A (+1,682)
$X_1$ : $\text{H}_2\text{O}_2$ (M)	1,08	1,25	1,5	1,75	1,92
$X_2$ : Razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	38	45	55	65	72
$X_3$ : Tempo de reação (min)	70	90	120	150	170

A redução de DQO e COT, e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foram estabelecidas como variáveis resposta. Na Tabela 14 são apresentados, em valores codificados das variáveis avaliadas, a relação de experimentos segundo o DCC adotado com 3 réplicas no ponto central.

Tabela 14 – Matriz Experimental do DCC Fenton.

Exp.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,682	0	0
10	1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Todas as variáveis resposta dos planejamentos propostos foram analisadas estatisticamente com auxílio do software Statistica® 10. As Equações 15 a 17 apresentam a relação entre as variáveis reais e as codificadas para o DCC proposto.

$$X'_1 = \frac{X_1 - 1,5}{0,25} \quad (\text{Equação 15})$$

$$X'_2 = \frac{X_2 - 55}{10} \quad (\text{Equação 16})$$

$$X'_3 = \frac{X_3 - 120}{30} \quad (\text{Equação 17})$$

Em que,

$X'_1$  é a variável codificada do DCC em relação a  $X_1$ ;

$X_1$  é a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em mol/L;

$X'_2$  é a variável codificada do DCC em relação a  $X_2$ ;

$X_2$  é a razão molar de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ;

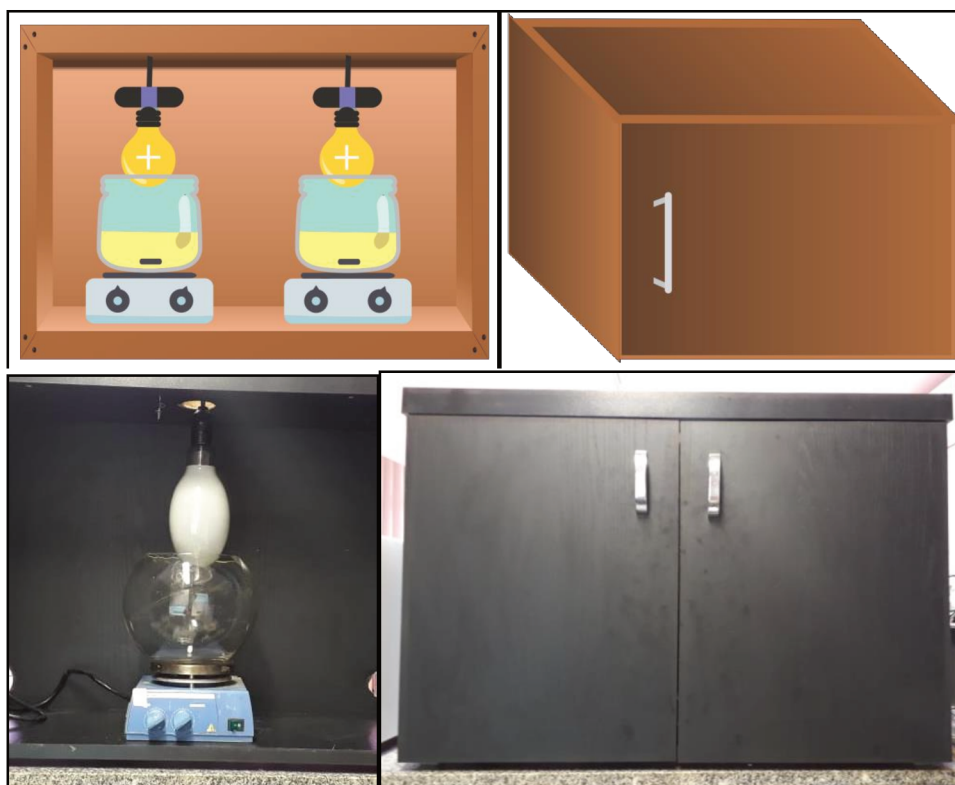
$X'_3$  é a variável codificada do DCC em relação a  $X_3$ ;

$X_3$  é o tempo reacional em minutos.

#### 4.2.5.3 Processo Foto-Fenton

Testes oxidativos utilizando o processo foto-Fenton foram realizados para as mesmas condições otimizadas obtidas na avaliação 4.2.5.2, com o objetivo de avaliar o efeito da presença de raio UV sobre o sistema (foto-Fenton). A Figura 12 apresenta o esquema proposto para o compartimento foto-Fenton.

Figura 12 – Esquema POA foto-Fenton.



Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente no compartimento do foto-reator com uma fonte de radiação UV (lâmpada de metal acoplada). Assim como no processo Fenton, os experimentos foram realizados em cubas de vidro sob agitação magnética para circulação e, consequente, homogeneização do efluente. A radiação UV foi gerada a partir de lâmpadas de 250 W mistas de vapor metálico, conforme Mendes (2014), que depois de avaliar o processo Fenton sem lâmpada e com lâmpadas de 250 e 400 W verificou a condição ótima em potência 250 W. A radiação UV foi medida por meio de um medidor UV SOLAR *light*. Além da radiação UV, foi medida a temperatura dentro do compartimento foto-reator para avaliar a influência da reação exotérmica foto-Fenton em um ambiente fechado. Amostras



foram retiradas a cada 15 minutos, a fim de monitorar o esgotamento do  $H_2O_2$  (cf. Anexo A10) e a redução de DQO.

A lâmpada fonte de UV foi testada em duas posições: primeiro distante do efluente (“desfocalizada”) e depois bem próxima ao efluente (“focalizada”). Também foi avaliada experimentalmente a interferência da dissipação UV com o dobro de amostragem de efluente na realização do POA foto-Fenton.

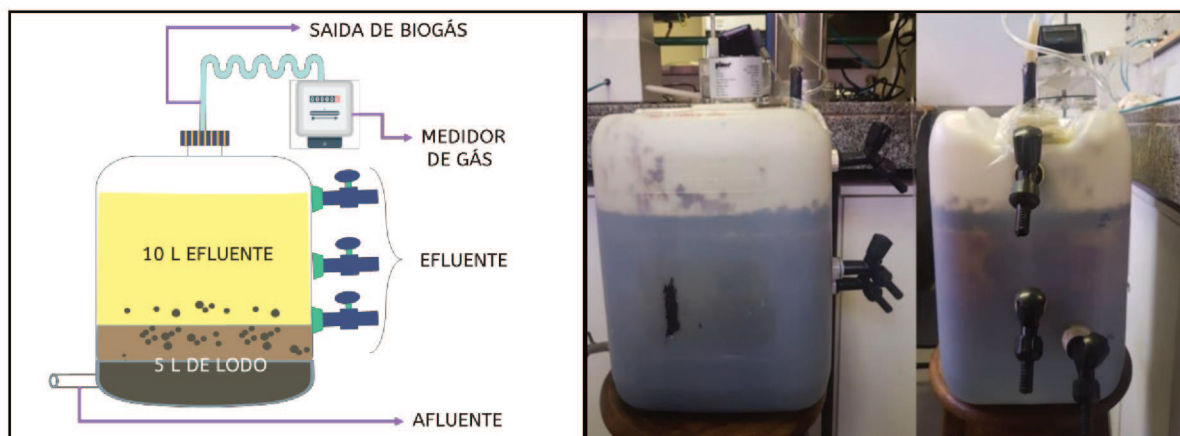
#### 4.2.6 Tratamento Biológico

##### 4.2.6.1 Aclimação da Biomassa do UASB

A aclimação do lodo biológico ao efluente foi conduzida em um reator anaeróbio batelada, conforme mostrado na Figura 13. Esse reator, de volume útil de 15 L, possuía uma saída de gás na sua parte superior, conectada a um gasômetro Ritter previamente calibrado para medir a produção de biogás, sendo mantido a temperatura ambiente.

O reator foi inoculado com 5 L de lodo previamente decantado, proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes de Cia de Cigarros Souza Cruz, iniciando-se a alimentação com efluente diluído e com pH igual a 7,0, devidamente corrigido com bicarbonato de sódio. Primeiramente a alimentação foi composta por uma mistura constituída de 10% (v/v) de soro de queijo *in natura* (bruto) e 90% (v/v) de água de abastecimento público. Essa porcentagem foi sendo gradativamente aumentada de acordo com as respostas do sistema em termos de redução de DQO, até obter-se como alimentação o soro de queijo 90% (v/v).

Figura 13 – Esquema do reator de aclimação anaeróbio batelada.



Após o término do processo de aclimação repetiu-se a análise do lodo biológico em termos de sólidos sedimentáveis, índice volumétrico do lodo (IVL), sólidos suspensos totais (SST), voláteis e fixos (SSV e SSF).

#### 4.2.7 Inoculação e Partida do Biorreator UASB

A etapa de inoculação do reator anaeróbio foi desenvolvida de forma lenta com o intuito de evitar a possibilidade de choques orgânicos. A metodologia empregada nesta etapa foi de acordo com o descrito por Lettinga *et al.* (1993). As diretrizes preliminares para o *start-up* adequado de um reator UASB estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Requisitos para o start-up de uma planta UASB.

<b>Semente do lodo no reator</b>	$10 - 20 \frac{kgSSV}{m^3}$
<b>Carga biológica inicial</b>	$0,05 - 0,1 \frac{kgDQO}{kgSSV \times dia}$
<b>Redução de DQO para que a carga possa ser aumentada</b>	80%

Fonte: Adaptado de Lettinga et al (1993).

A inoculação do reator foi realizada com o mesmo vazão, visando reduzir as perdas de lodo durante o processo de sua transferência e inoculação do reator. O inóculo foi colocado na parte inferior do reator cuidadosamente, para evitar turbulência e contato excessivo com o ar ambiente e foi deixado em repouso por 24 h. Após este período, foi alimentado um certo volume de efluente previamente tratado e com pH ajustado a 6,5 com bicarbonato de sódio. Este volume correspondia a carga inicial de matéria orgânica suportada pelo lodo anaeróbio e foi deixado em repouso 72 h. Após este período, o reator foi alimentado novamente até completar o seu volume útil, terminando assim a etapa de inoculação, e, então, procedeu-se o estudo da degradabilidade do soro de queijo.

Na Figura 14 é ilustrado o reator UASB utilizado experimentalmente para o tratamento biológico do efluente e na Tabela 16 é apresentado seu dimensionamento e suas condições de operação.



Durante a partida, o reator foi operado em processo batelada e alimentado com o efluente previamente tratado nas etapas de coagulação/floculação e POA foto-Fenton. O reator foi monitorado durante sete dias consecutivos, período no qual eram retiradas amostras a cada 24 horas para análises de DQO, COT, pH, acidez e alcalinidade, e produção de biogás, avaliando-se principalmente a redução de DQO com o tempo de operação até que ocorresse a estabilização em regime permanente (estado estacionário).

Figura 14 – Reator UASB.



Tabela 16 – Parâmetros reator UASB.

Parâmetro	Símbolo	Valor
Diâmetro interno	$D_i$	9 cm
Diâmetro externo	$D_e$	14 cm
Altura	H	36 cm
Altura útil	$H'$	25 cm
Volume útil	$V'$	1,590 L
Vazão mínima da bomba	$Q_{min}$	1,92 L/d
Tempo de residência	TRH	20 h

Após a aclimação do lodo realizou-se a análise do teor de sólidos suspensos voláteis. Com base no resultado do SSV e estipulando a carga orgânica de alimentação do UASB (provinda do efluente pré-tratado pelos processos de coagulação/floculação e POA foto-Fenton), calculou-se a massa microbiana e o consequente volume de lodo a ser colocado no reator na partida conforme demonstrado a seguir.

$$\frac{B}{V'} = 10 - 20 \frac{kgSSV}{m^3} \text{ (cf. Tabela 14, item 4.2.7)} \quad \text{(Equação 18)}$$

Em que,

$B$  é massa microbiana presente na semente de partida do reator UASB em kgSSV;

$V'$  é o volume útil do reator UASB em  $m^3$ .

Inicialmente, inoculou-se 700 mL de lodo, correspondente a uma massa microbiana ( $B$ ) de 0,02385 kgSSV calculada segundo a Equação 18, no reator UASB de capacidade de 1590 mL.

$$\frac{M}{B \times t} = 0,05 - 0,1 \frac{kgDQO}{kgSSV \times dia} \text{ (cf. Tabela 14, item 4.2.7)} \quad \text{(Equação 19)}$$

Em que,

$M$  é a massa de matéria orgânica inicial suportada pelo lodo em kgDQO;

$B$  é massa microbiana presente na semente de partida do reator UASB em kgSSV;

$t$  é o tempo que o lodo permaneceu em repouso depois da alimentação da carga inicial (3 dias).

Após 24 h, alimentou-se o volume de 260 mL de efluente pré-tratado que correspondia a carga inicial mínima ( $M$ ) suportada pelo lodo inoculado igual 3,6 kgDQO calculada conforme Equação 19, e permaneceu em repouso por 72 horas (3 dias), conforme a Figura 15. O efluente teve seu pH elevado até 6,5 por bicarbonato de sódio e foi purgado com gás argônio antes da alimentação para remoção de ar/oxigênio presente.

Figura 15 – Partida do reator UASB.



Após 72 h, completou-se o volume útil do reator com efluente pré-tratado e começou a avaliação da degradabilidade do efluente até a máxima remoção de carga orgânica.

Durante o processo anaeróbio o biogás produzido foi coletado em seringas de 10 mL graduadas e ao final da fermentação, o gás foi transferido para ampolas gasométricas para posterior análise da composição do biogás. O biogás produzido foi quantificado por um medidor de vazão volumétrica MilliGas-Counter da Ritter Tipo MGC-1.

### 4.3 Métodos Analíticos

Os métodos analíticos empregados na caracterização do soro de queijo bruto e do lodo biológico no monitoramento do processo, e também, como resultados dos tratamentos, são descritos a seguir.

#### 4.3.1 Acidez e Alcalinidade Total (Anexo A1)

Determinou-se segundo o método titulométrico, descrito no APHA (1998).

#### 4.3.2 Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) (Anexo A2)

A análise do teor de Carbono Orgânico Total (COT), assim como a de Nitrogênio Total, foram feitas no analisador TOC-L Shimadzu.

### 4.3.3 Condutividade

A condutividade, expressa em siemens por centímetro, foi medida em um condutivímetro BEL.

### 4.3.4 Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) (Anexo A3)

A análise de Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) foi realizada aplicando o método respirométrico/manométrico simplificado – oxitop, conforme o procedimento descrito no APHA (1998).

### 4.3.5 Demanda Química de Oxigênio (DQO) (Anexo A4)

A análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi realizada através do método de oxidação por dicromato de potássio em meio ácido, empregando o procedimento descrito no APHA (1998).

### 4.3.6 Ferro II

O teor de ferro II ( $\text{Fe}^{+2}$ ) foi determinado de acordo com o aparelho espectrofotômetro de absorção atômica em chama (AAS) Shimadzu.

Esta técnica utilizada para análises elementares, em mg/L, envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. Inicialmente, o aparelho de espectrofotômetro de absorção atômica em chama exige a construção de uma curva de calibração. Para construção desta curva de calibração de ferro preparou-se padrões intermediários (diluições) a partir da solução estoque de 1000 mg/L. E, então, após a diluição adequada, as amostras foram analisadas no mesmo aparelho, retornando o valor real em mg/L (MUSTRA, 2009).

### 4.3.7 Fósforo (Anexo A5)

O teor de fósforo foi determinado de acordo com o procedimento descrito no APHA (1998).

#### **4.3.8 Índice Volumétrico do Lodo (Anexo A6)**

O índice volumétrico do lodo foi determinado de acordo com o procedimento descrito no APHA (1998).

#### **4.3.9 Óleos e Graxas (O&G) (Anexo A7)**

A análise de óleos e graxas (O&G) foi realizada através do método de extração por solvente, conforme o procedimento descrito no APHA (1998).

#### **4.3.10 pH**

O pH foi medido por potenciometria em um medidor de pH GEHAKA.

#### **4.3.11 Sedimentabilidade (Anexo A8)**

A determinação dos sólidos sedimentáveis foi desenvolvida em Cones de Imhoff segundo procedimento descrito no APHA (1998).

#### **4.3.12 Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos (Anexo A9)**

A análise de sólidos suspensos totais, voláteis e fixos foi realizada por gravimetria de acordo com o procedimento descrito no APHA (1998).

#### **4.3.13 Turbidez**

A turbidez, expressa em unidades nefelométricas de turbidez (NTU), foi medida em um turbidímetro PolyLab.

#### 4.3.14 Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Anexo A10)

As concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual dos POAs foram determinadas através de metodologia espectrofotométrica baseado na formação do cátion peroxo-vanádio, conforme Oliveira *et al.* (2001).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Coleta

Para a definição do efluente a ser tratado neste trabalho, preliminarmente foi necessária uma visita à estação de tratamento de efluente (ETE) da empresa em foco para conhecimento dos diferentes resíduos. Foram detectados que o soro de queijo era um potencial poluidor, pois quando produzido em demasia era tratado e devidamente descartado.

A partir disto, amostras foram coletadas e submetidas a caracterizações prévias para comprovação do grau de contaminação orgânica. Estes testes preliminares confirmaram tal contaminação, justificando o tratamento.

### 5.2 Caracterização

#### 5.2.1 Caracterização do soro de queijo

As amostras do soro de queijo *in natura* foram caracterizadas conforme os respectivos métodos analíticos (Anexo A) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 17.

Os valores de DQO e DBO encontrados quando comparados com a legislação vigente (i) em âmbito nacional, a Resolução CONAMA N° 430/2011; (ii) no estado de Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH – MG N° 1/2008, e (iii) no município de Uberlândia, o PREMEND (padrão ABNT/NBR 9800/1987), foram superiores aos valores permitidos por estas legislações, tornando-se necessário adequar a estas exigências através de tratamento prévio ao lançamento nos corpos receptores.

Os níveis de DQO e DBO, que o soro de queijo apresentou foram, respectivamente, 90 e 40 vezes maiores que o permitido, configurando assim a necessidade de sequências de tratamentos eficientes para a adequação a tais níveis de exigência.

Tabela 17 – Caracterização das amostras de soro de queijo *in natura*.

Parâmetros	Soro de queijo	Padrões p/ lançamento <sup>1</sup>
pH	3,83±0,19	6 – 10
DBO <sub>5</sub> <sup>2</sup> (g/L)	21,51±3,34	0,35
DQO <sup>3</sup> (g/L)	55,96±1,29	0,60
SST <sup>4</sup> (g/L)	9,39±2,99	0,45
SSV <sup>5</sup> (g/L)	6,78±1,20	-
Turbidez (NTU)	1000±22	Ausência
Condutividade (µS)	2,052±0,809	-
Fósforo Total (mg/L)	366,57±17,48	-
COT <sup>6</sup> (g/L)	19,87±1,50	-
Nitrogênio Total (g/L)	1,813±0,156	-
O&G <sup>7</sup> (g/L)	28,55±9,49	0,10
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	0,872±0,089	-

<sup>1</sup>Parâmetros e limites para lançamento de efluentes não domésticos na rede pública coletora de esgotos conforme item 4.4 da ABNT/NBR 9800/1987; <sup>2</sup>demanda biológica de oxigênio em 5 dias; <sup>3</sup>demanda química de oxigênio; <sup>4</sup>sólidos suspensos totais; <sup>5</sup>sólidos suspensos voláteis; <sup>6</sup>carbono orgânico total; <sup>7</sup>óleos e gorduras.

Verifica-se pela Tabela 17 que a concentração de fósforo se mostrou bastante significativa. Vale salientar, que este parâmetro em alta concentração pode influenciar nos processos de eutrofização da vida aquática, pois é o principal elemento químico utilizado no controle de eutrofização (LOURES, 2011).

A razão DQO/DBO obtida para o soro de queijo foi 2,6, configurando que este resíduo apresentaria dificuldade de degradação, portanto, apresenta a necessidade de pré-tratamentos para promover sua degradação parcial, a fim de aumentar a biodegradabilidade dos compostos remanescentes. De acordo com Von Sperling (2014), para esgotos industriais a aplicação do método de tratamento fica condicionado a relação DQO/DBO<sub>5</sub>, apresentando as seguintes faixas:

- Relação DQO/DBO<sub>5</sub> baixa (< 2,5): indicado tratamento biológico;
- Relação DQO/DBO<sub>5</sub> intermediária (entre 2,5 e 4): estudos de degradabilidade para verificar viabilidade do tratamento biológico;
- Relação DQO/DBO<sub>5</sub> elevada (> 4,0): possível indicação para tratamento físico-químico.

Janczukowicz, Zielinski e Debowski (2008) 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. O indicativo de alto teor de óleos e gorduras, conforme a Tabela 16, também justifica a dificuldade de biodegradação encontrada no soro de queijo.



Considerando as afirmações acima e as características do efluente, optou-se pelo pré-tratamento por coagulação/floculação, seguido do tratamento por meio de POAs do tipo Fenton e foto-Fenton para garantir a maior biodegradabilidade deste resíduo, objetivando o posterior tratamento biológico anaeróbio em reator UASB.

### 5.2.2 Caracterização da Biomassa

A amostra foi caracterizada conforme os respectivos métodos analíticos (Anexo A) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Caracterização do lodo anaeróbio.

Parâmetros	Lodo Anaeróbio
Sedimentabilidade (mL/L)	550
IVL <sup>1</sup> (mL/g)	13,7
SST <sup>2</sup> (g/L)	43,7
SSV <sup>3</sup> (g/L)	35,3
SSF <sup>4</sup> (g/L)	8,4

<sup>1</sup>Índice volumétrico do lodo; <sup>2</sup>sólidos suspensos totais;  
<sup>3</sup>sólidos suspensos voláteis; <sup>4</sup>sólidos suspensos fixos.

Segundo Yasar e Tabinda (2010), o sucesso do reator UASB está no desenvolvimento de um denso leito de lodo no fundo do reator, onde a maior parte da digestão biológica ocorre. A cama de lodo é basicamente formada devido à agregação dos sólidos suspensos com a população bacteriana em flocos e grânulos. A biomassa utilizada apresentou-se em forma de grânulos e a sedimentabilidade esteve dentro do padrão de aplicabilidade do lodo em UASB.

### 5.3 Pré- Tratamento 1- Etapa de coagulação/floculação: Etapas 1 e 2

O pH é um parâmetro importante no processo de coagulação/floculação uma vez que cada coagulante tem uma faixa ótima de operação. Como o foco deste trabalho foi avaliar o processo de coagulação/floculação, optou-se em trabalhar no pH ótimo de 8,3 já estabelecido por Mendes (2014) em seu estudo sobre a coagulação/floculação de efluentes de soro de queijo com sementes de moringa e taninos. Após ajuste do pH inicial para 8,3 nas amostras deste trabalho foi verificado a formação de precipitado, verificando que proteínas tendem a

precipitação em pH alcalino.

A Tabela 19 apresenta as percentagens de remoções dos parâmetros de DQO, turbidez e COT do soro de queijo obtidas após a realização do Experimento 1 em comparação com resultados obtidos pela literatura.

Tabela 19 – Comparação das remoções avaliadas no experimento 1: coagulação/floculação do soro de queijo em relação a literatura.

Remoções	Quitosana		Tanfloc	
	Exp. 1	Mendes (2014)	Exp. 1	Wolf <i>et al.</i> (2015)
DQO <sup>1</sup> (%)	9,9	13,6	8,7	77,3
Turbidez (%)	53,6	19,5	58,2	71,2
COT <sup>2</sup> (%)	7,1	19,1	12,2	ND

<sup>1</sup>Demanda química de oxigênio; <sup>2</sup>carbono orgânico total.

Verifica-se pela Tabela 19 que os resultados de remoções de turbidez obtidos no Experimento 1 foram os que atingiram maiores valores de remoções em relação a condição inicial para ambos coagulantes. Apresentando remoções de 53,6% e 58,2% para os coagulantes Quitosana e Tanfloc, respectivamente. Além disso, pode-se observar que os valores de remoções de turbidez obtidas com os agentes Quitosana e Tanfloc não corresponderam aos resultados encontrados por Mendes (2014) e Wolf *et al.* (2015).

O emprego da Quitosana no soro de queijo resultou em eficiência de remoção de turbidez superior a obtida por Mendes (2014), sendo remoção de 53,6% contra 19,5% avaliada por Mendes. A eficiência de remoção de turbidez está diretamente relacionada a quantidade de sólidos suspensos e partículas coloidais. O soro de queijo apresentou em sua caracterização um alto índice de sólidos suspensos totais (SST), justificando a remoção de turbidez superior a referência que se utilizou que um efluente de produção de queijo provindo de nanofiltração, com menor teor de sólidos suspensos.

Por fim, pôde-se observar que em todas as condições avaliadas atingiu-se reduções de DQO e COT inferiores ao obtido pelos autores. Vale salientar, que Mendes (2014) aplicou estes mesmos agentes coagulantes a um efluente de soro de queijo que apresentava teor de matéria orgânica menor que neste estudo, e, Wolf *et al.* (2015), aplicou este processo como pós tratamento de soro de queijo, sendo seu efluente também menos concentrado que o efluente em estudo.

As concentrações de ambos agentes coagulantes nos Experimentos 2, 3 e 4 foram aumentadas em relação ao Experimento 1, com o objetivo de observar o comportamento da

ação cada coagulante perante o acréscimo de sua concentração inicial e, consequentemente, visando a maximização da sua eficiência de remoção.

Na Tabela 20 e 21 estão apresentadas, respectivamente, os valores dos parâmetros avaliados e os resultados e as remoções em relação ao valor inicial de DQO, turbidez e COT obtidas após a realização dos ensaios para cada coagulante empregado nas novas condições.

Tabela 20 – Resultados após coagulação/floculação do Soro de queijo.

Parâmetros avaliados	Quitosana (mg/L)				Tanfloc (mg/L)			
	Exp. 1 265	Exp. 2 450	Exp. 3 700	Exp. 4 950	Exp. 1 315	Exp. 2 500	Exp. 3 750	Exp. 4 1000
DQO <sup>1</sup> (g/L)	48,3	48,2	48,1	45,8	49,0	48,9	46,1	45,8
Turbidez (NTU)	464	366	205	204	418	386	217	103
COT <sup>2</sup> (g/L)	17,7	16,8	17,1	16,4	16,8	16,2	16,8	16,5

<sup>1</sup>Demanda química de oxigênio; <sup>2</sup>carbono orgânico total.

Tabela 21 – Remoções obtidas na coagulação/floculação do Soro de queijo.

Remoções	Quitosana (mg/L)				Tanfloc (mg/L)			
	Exp. 1 265	Exp. 2 450	Exp. 3 700	Exp. 4 950	Exp. 1 315	Exp. 2 500	Exp. 3 750	Exp. 4 1000
DQO <sup>1</sup> (%)	9,9	10,1	10,5	14,5	8,7	8,8	14,2	14,6
Turbidez (%)	53,6	63,4	79,5	79,6	58,2	61,4	78,3	89,7
COT <sup>2</sup> (%)	7,1	12,0	10,5	13,9	12,2	15,2	12,2	13,4

<sup>1</sup>Demanda química de oxigênio; <sup>2</sup>carbono orgânico total.

As Tabelas 20 e 21 apresentam que houve aumento nos valores das remoções dos parâmetros avaliados quando foi aumentada a dosagem dos agentes coagulantes. Como o objetivo do pré-tratamento era uma remoção significativa de turbidez, verificou-se que o Tanfloc, na concentração de 1 g/L, foi o mais eficiente no processo de coagulação/floculação.

A remoção de turbidez e, consequentemente, separação de sólidos suspensos e partículas coloidais do soro de queijo foi priorizada para que os seguintes processos oxidativos avançados, Fenton e foto-Fenton, ocorressem de forma otimizada e homogênea, sem formação de lodo.

### 5.3.1.1 Testes Preliminares – Etapa 3

Na busca por novas alternativas de coagulantes naturais ainda pouco estudados, o presente trabalho propôs avaliar o poder adsorvente da semente de mamão processada.

Segundo Melo (2011), o Brasil, devido ao seu clima tropical e subtropical, é um dos maiores produtores de mamão e uma alternativa de aproveitamento das sementes pode ser a sua utilização como agente coagulante no tratamento de efluentes.

Sabe-se que a precipitação de proteínas está envolvida com um aumento do pH do meio avaliado. O pH também é um parâmetro importante no processo de coagulação/floculação uma vez que cada coagulante tem uma faixa ótima de operação (MENDES, 2014).

Todos os experimentos realizados anteriormente se estabeleceram com o pH inicial ajustado a 8,3 segundo a otimização feita por Mendes (2014) no uso de coagulantes naturais quitosana e taninos. A fim de analisar os efeitos do pH de ajuste na coagulação/floculação com semente de mamão processada sobre os parâmetros de DQO, turbidez e COT realizou-se os experimentos cujos resultados se encontram apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Avaliação do pH de ajuste preliminar ao processo de coagulação/floculação com semente de mamão processada a 500 mg/L.

Parâmetros		pH de ajuste		
		8,3	10	12
Remoções	DQO (%)	1,5	9,6	11,5
	Turbidez (%)	ND	64,1	79,2
	COT (%)	1,4	7,5	10,7
pH final (sobrenadante)		5,3	8,5	10
Formação de flocos		Sim	Sim	Sim
Sedimentação		Não	Sim	Sim

Ao realizar os experimentos foi verificado a rápida formação de flocos, porém a separação de fases, entre sobrenadante tratado e a massa coagulada, foi mais evidente a condições de pH ajustado maiores. Assim, pôde-se constatar, que os flocos formados na atuação do coagulante semente de mamão processada são mais eficientemente decantados em pH alcalino.

Procurou-se adotar no processo de coagulação/floculação um pH inicial que não fosse tão elevado para evitar o uso demasiado das soluções de ajuste de pH. O pH 10 se destacou por promover melhores reduções de turbidez que o pH 8,3 e não apresentar uma basicidade tão elevada, já que a correção deste pH deverá ser feita nas demais etapas de tratamento deste trabalho.

Na Tabela 23 e 24 estão apresentadas, respectivamente, os resultados e remoções em relação ao valor inicial de DQO, turbidez e COT obtidas após a realização dos ensaios para o Tanfloc e o coagulante semente de mamão processada em mesma concentração.

Tabela 23 – Resultado da avaliação da semente de mamão como agente coagulante.

<b>Parâmetros Avaliados</b>	<b>Tanfloc 1 g/L</b>	<b>Semente de Mamão 1 g/L</b>
DQO <sup>1</sup> (g/L)	45,8	42,0
Turbidez (NTU)	103	45
COT <sup>2</sup> (g/L)	16,5	15,8

<sup>1</sup>Demanda química de oxigênio; <sup>2</sup>carbono orgânico total.

Tabela 24 – Remoções alcançadas na avaliação da semente de mamão como agente coagulante.

<b>Remoções</b>	<b>Tanfloc 1 g/L</b>	<b>Semente de Mamão 1 g/L</b>
DQO (%)	14,6	21,7
Turbidez (%)	89,7	95,5
COT (%)	13,4	17,4

<sup>1</sup>Demanda química de oxigênio; <sup>2</sup>carbono orgânico total.

Ao analisar a Tabela 23, observa-se que a coagulação/floculação do soro de queijo, diante da ação do coagulante semente de mamão processada, mostrou-se muito eficaz devido aos valores de remoções das respostas DQO, Turbidez e COT serem superiores às obtidas empregando Tanfloc, com destaque do resultado de remoção da turbidez próximo a 100%. Isto evidencia o potencial uso em processos de coagulação/floculação em efluentes com alto teor de matéria orgânica, como o soro de queijo *in natura*.

Estes resultados em relação ao emprego da semente de mamão como agente coagulante se torna muito atrativo em processos de tratamento de efluentes, pois esta seria uma solução para o problema atual que envolve a sua disposição, visto que a fruta mamão quando processada industrialmente resulta no descarte da casca e das sementes (MELO, 2011).

#### 5.4 Pré-tratamento 2: Processos Oxidativos Avançados (POAs)

O soro de queijo devidamente pré-coagulado com semente de mamão foi submetido à tratamento por POA do tipo Fenton e foto-Fenton. Esta etapa foi dividida em fases que

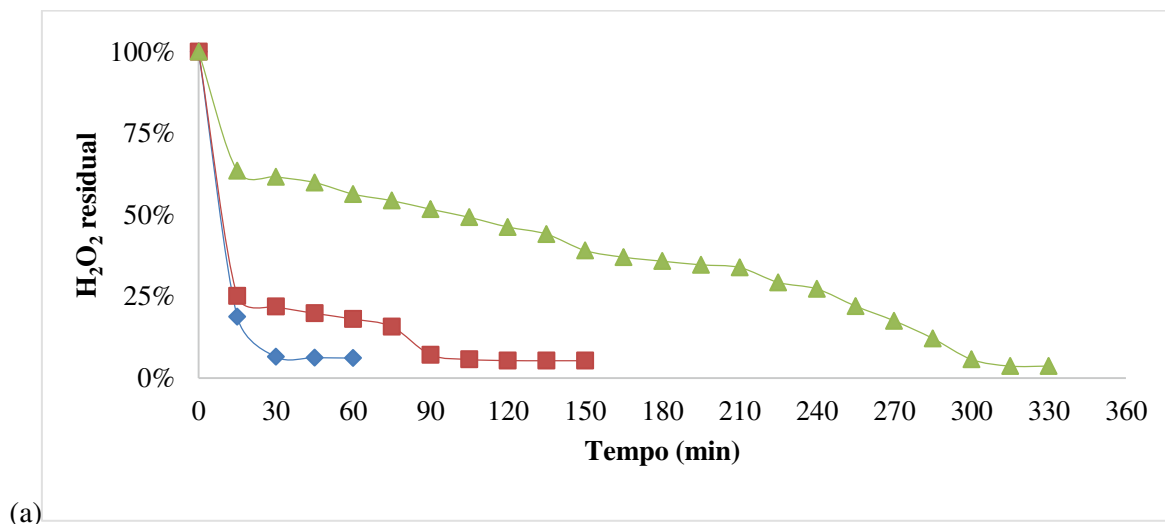
contemplam experimentos exploratórios, planejamentos de experimentos e consequente otimização.

#### 5.4.1 Experimentos Exploratórios POA Fenton

Conforme as condições experimentais pré-estabelecidas na metodologia foram realizados os primeiros experimentos exploratórios. Estes testes foram conduzidos de maneira a verificar o comportamento das variáveis testadas neste projeto na degradação do efluente de laticínio. Para isto foram realizados testes com concentrações de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) abaixo da considerada condição que promoveria a degradação total da matéria orgânica presente e razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  exploratórias. O objetivo desta etapa foi simplesmente observar o comportamento do sistema em condições não otimizadas. Nesta etapa, mediu-se a remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) residual em função do tempo reacional.

Inicialmente, com intuito de avaliar o efeito da presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , fixou-se a razão mássica  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$  em 1/3 e avaliou o comportamento do POA Fenton em diferentes razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ . A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi monitorada ao longo da reação, a cada 15 min, até a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ser próxima de zero, avaliando o residual real em relação à quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial empregada. A DQO da amostra retirada do experimento a cada 15 min também foi avaliada, possibilitando o estudo do comportamento da redução de DQO em relação a DQO inicial do efluente durante a reação do POA Fenton, como está apresentado na Figura 16, para o soro de queijo pré-coagulado com Tanfloc, e na Figura 17, para o soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada.

Figura 16 – Percentagem de (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual e (b) DQO removida em relação a inicial após o POA Fenton aplicado ao Soro de queijo pré-coagulado com Tanfloc em que adotou-se a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  igual a 20 (♦), 33 (■) e 50 (▲).



Continuação Figura 16.

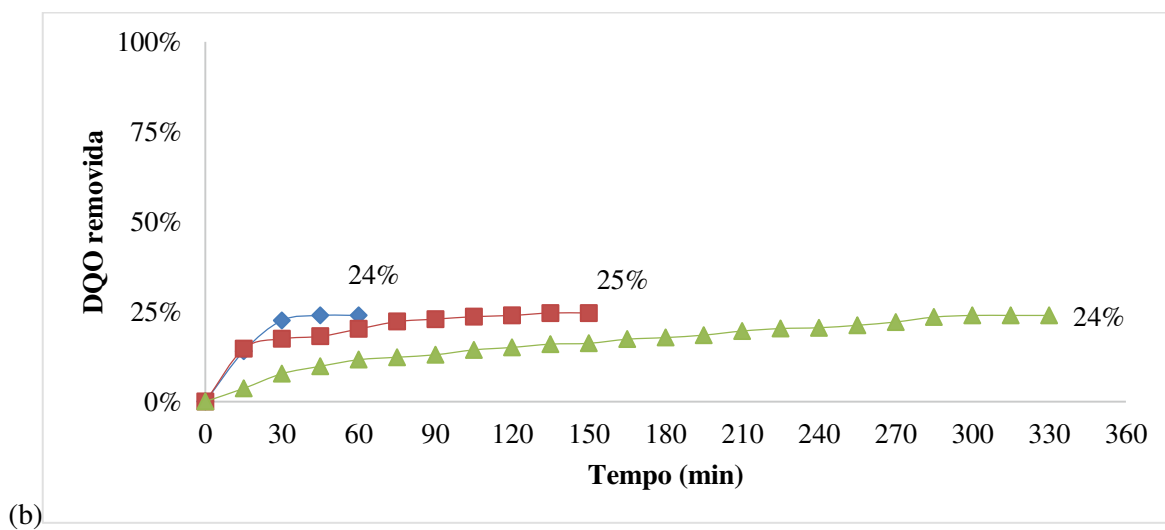
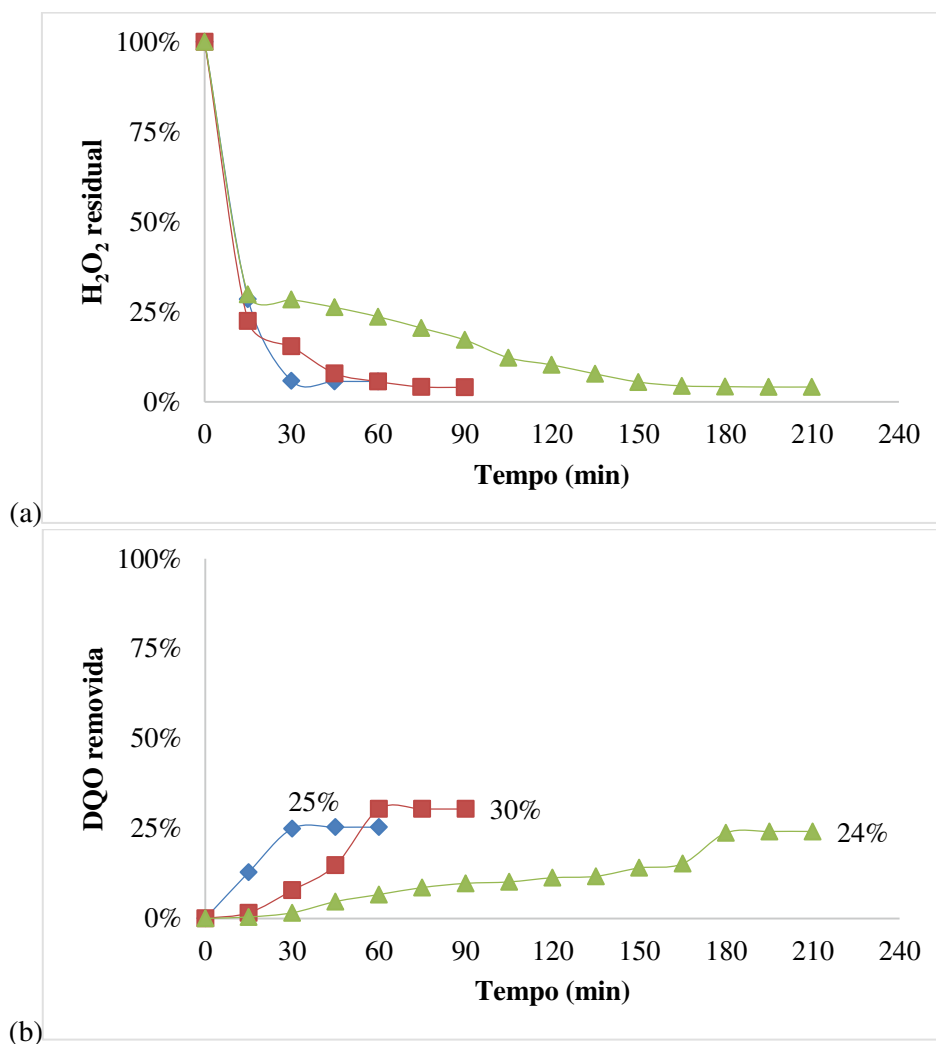


Figura 17 – Percentagem de (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual e (b) DQO removida em relação a inicial após o POA Fenton aplicado ao Soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada em que adotou-se a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  igual a 20 (♦), 33 (■) e 50 (▲).



Como pode ser observado nas Figuras 16 e 17, nestes primeiros experimentos sem a presença de radiação (POA Fenton), os resultados obtidos em menor tempo reacional foram aqueles que empregaram as maiores quantidades de  $\text{Fe}^{2+}$ , ou seja, razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  baixa, pois não havendo regeneração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , uma maior concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  favoreceu a degradação rápida.

Segundo Mendes (2014), a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  configura um parâmetro muito importante com relação ao descarte do efluente gerado, pois baixos valores são necessários para disposição em corpos receptores ou por tratamento biológico, por se tratar de um oxidante, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser considerado um contaminante. A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi monitorada ao longo da reação, avaliando o residual acumulado com relação à quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial de cada experimento, conforme as Figuras 16 (a) e 17 (a). Verifica-se a presença



de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao longo de toda a reação favoreceu a queda da DQO, conforme mostram as Figuras 16 (b) e 17 (b).

Comparando os experimentos realizados com o soro de queijo pré-coagulado com Tanfloc (Figura 16) e o pré-coagulado com semente de mamão processada (Figura 17), utilizando a mesma razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , verificou-se que no primeiro caso as reações se prolongaram por 330 minutos até a inexistência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, enquanto no segundo caso obteve-se tempos reacionais de 210 minutos. E, além do tempo, o pré-coagulado com Tanfloc atingiu reduções de DQO menores que o pré-coagulado com semente de mamão processada. Por exemplo, a uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 33, a reação Fenton se prolongou por 150 min e proporcionou a redução de DQO em 25%. Já o tempo reacional e a redução de DQO obtida na mesma condição pelo coagulado de semente de mamão foi de 90 min e 30%, respectivamente. Isto pode ser explicado pela presença de menor turbidez e carga orgânica no efluente pré-coagulado pela semente de mamão processada, uma vez que segundo a Tabela 24, este coagulante em potencial foi mais eficiente na coagulação do soro de queijo que o Tanfloc. Portanto, ressalta-se a importância da eficiência da coagulação/floculação como tratamento preliminar, que beneficiou o POA ao eliminar matéria orgânica em suspensão e turbidez do efluente.

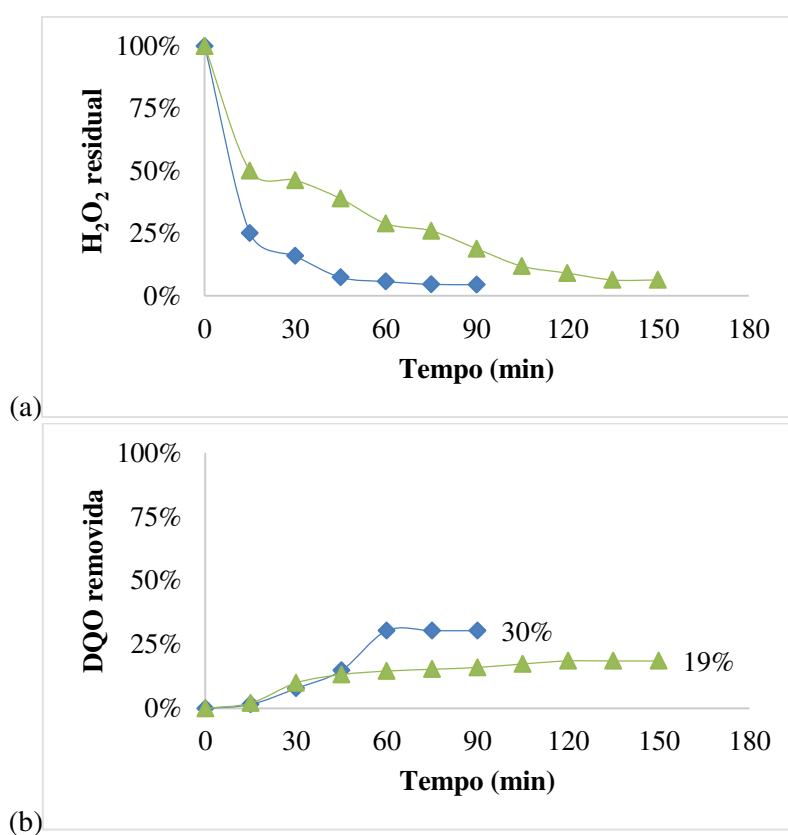
Além disso, comparando a alteração da dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$  no POA Fenton de cada efluente pré-coagulado, verificou-se que ao aumentar a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 20 para, 33 e depois 50 ocorreu uma redução da velocidade de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por exemplo, na Figura 16 (a) após 60 min de reação o  $\text{H}_2\text{O}_2$  estava quase completamente consumido no experimento de razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 20, enquanto a razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 33 e 50 havia um  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual de 18% e 56%, respectivamente. Contudo, a redução de DQO estabelecida ao termino da reação e consumo do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em sua totalidade não foi alterada significativamente.

Partindo de uma análise global destes experimentos exploratórios pôde-se verificar, que quanto menor a turbidez e DQO inicial, mais eficiente foi o POA Fenton. Outro ponto importante sugerido pelos resultados é que quanto menor a razão molar de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , e consequente maior dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$ , menor o tempo reacional. Portanto a presença de ferro agiu como catalizador na reação Fenton.

O soro de queijo pré-coagulado por semente de mamão se destacou nos experimentos em que foi empregado a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 33 pela maior eficiência de remoção de DQO, sendo, portanto, o agente coagulante adotado na realização dos demais experimentos.

A fim de avaliar o efeito da dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi proposto um novo experimento exploratório em que se fixou a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  em 33 e avaliou o comportamento do POA Fenton nas razões mássicas  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$  1/3 e 1/4. A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi monitorada ao longo da reação e a DQO de cada amostra também foi averiguada, assim como no experimento proposto anteriormente. Os resultados estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Percentagem de (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual e (b) DQO removida em relação a inicial após o POA Fenton aplicado ao Soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada em que adotou-se a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$  igual a 1/3 (♦) e 1/4 (▲).



Analizando a Figura 18, nota-se que os experimentos avaliados, todos realizados em mesmas condições de pH e razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , porém com a razão mássica de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$  diferentes, apresentaram ao fim da reação valores de percentual de redução de DQO na faixa de 30% para a maior dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 19% para a menor, além de tempos de reação distintos, de 90 e 150 min, respectivamente. Isso se deve ao fato, que a eficiência do processo Fenton está relacionada com a quantidade ótima de ferro e peróxido de hidrogênio a ser utilizado no processo oxidativo, bem como, o pH no meio reacional (LOURES, 2011).

Contudo, foi possível observar por todos estes resultados dos experimentos exploratórios que, quanto maior a quantidade agente oxidante, utilizando moderadas quantidades de catalisador, maior foi a eficiência da reação Fenton.

Portanto, buscando otimizar a eficiência deste tratamento, e conforme as condições experimentais pré-estabelecidas, foram realizados experimentos de acordo com a matriz experimental proposta pelo delineamento de composto central (DCC).

#### 5.4.2 Delineamento de Composto Central (DCC) POA Fenton

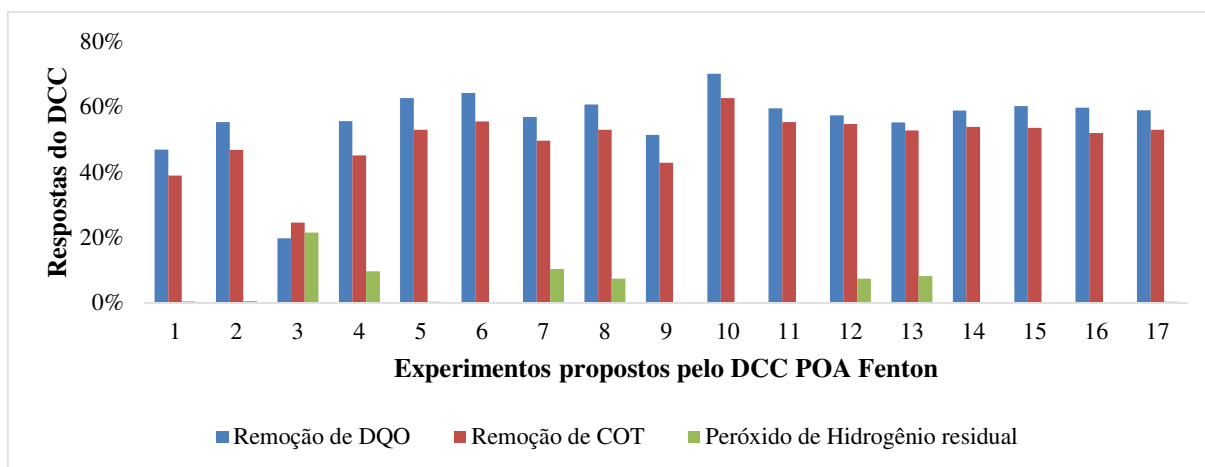
Os resultados dos experimentos realizados de acordo com a matriz experimental proposta são apresentados na Tabela 25 e na Figura 19.

Tabela 25 – Respostas dos experimentos propostos no DCC (POA Fenton).

Exp.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (M)	Razão molar H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	Tempo (min)	Remoção DQO <sup>1</sup>	Remoção COT <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual
1	1,25	45	90	46,93%	38,97%	0,52%
2	1,25	45	150	55,28%	46,78%	0,57%
3	1,25	65	90	19,80%	24,52%	21,52%
4	1,25	65	150	55,62%	45,14%	9,72%
5	1,75	45	90	62,60%	52,95%	0,43%
6	1,75	45	150	64,21%	55,53%	0,26%
7	1,75	65	90	56,88%	49,64%	10,41%
8	1,75	65	150	60,66%	52,95%	7,48%
9	1,08	55	120	51,39%	42,83%	0,28%
10	1,92	55	120	70,04%	62,65%	0,26%
11	1,50	38	120	59,51%	55,30%	0,33%
12	1,50	72	120	57,34%	54,69%	7,46%
13	1,50	55	70	55,17%	52,76%	8,21%
14	1,50	55	170	58,83%	53,88%	0,32%
15	1,50	55	120	60,20%	53,54%	0,30%
16	1,50	55	120	59,74%	52,00%	0,29%
17	1,50	55	120	58,94%	52,98%	0,36%

<sup>1</sup>Demanda química de oxigênio; <sup>2</sup>carbono orgânico total.

Figura 19 – Reduções de COT e DQO, e  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual dos experimentos propostos no DCC (POA Fenton).



Verifica-se na Tabela 25, que o experimento que se obteve a maior redução de matéria orgânica inicial foi o experimento 10, cuja de remoção de DQO e COT foram de 70% e 62%, respectivamente. Neste experimento também foi observado que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual não foi significativo. O experimento com a menor redução de matéria orgânica foi o experimento 3 com 20% de redução de DQO e 24% de redução de COT. Além disso, o experimento 3 foi o experimento que apresentou o maior residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

No experimento 10 foi utilizado 1,92 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que corresponde ao nível mais alto de concentração de peróxido de hidrogênio utilizada no DCC, reafirmando a importância da quantidade de reagente Fenton (fonte de hidroxila) para se alcançar uma boa eficiência. A razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  empregada neste experimento foi de 55, sendo este o nível central proposto. Desta forma, observa-se que presença moderada de íons ferrosos proporcionou o melhor resultado de remoções de carga orgânica.

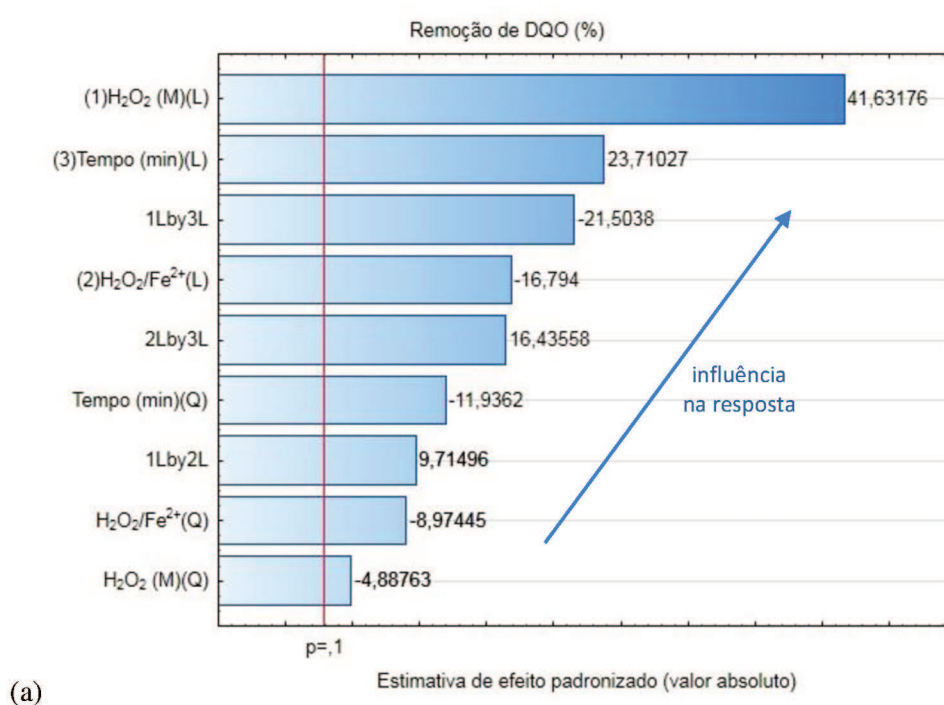
Avaliando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual ao longo da reação, pode ser observado que os experimentos apresentaram taxas de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  variadas, contudo, na maioria dos casos após 120 minutos de reação, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi consumido próximo a totalidade. Contudo, os experimentos 4, 8 e 12, de tempo reacional 150, 150 e 120 minutos, respectivamente, tiveram como resposta peróxido residual a cima de 7%, indicando que a quantidade íons ferrosos não foi suficiente ou favorável para que a reação Fenton pudesse consumir o reagente principal ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em menos de 120 minutos (ponto central do DCC).

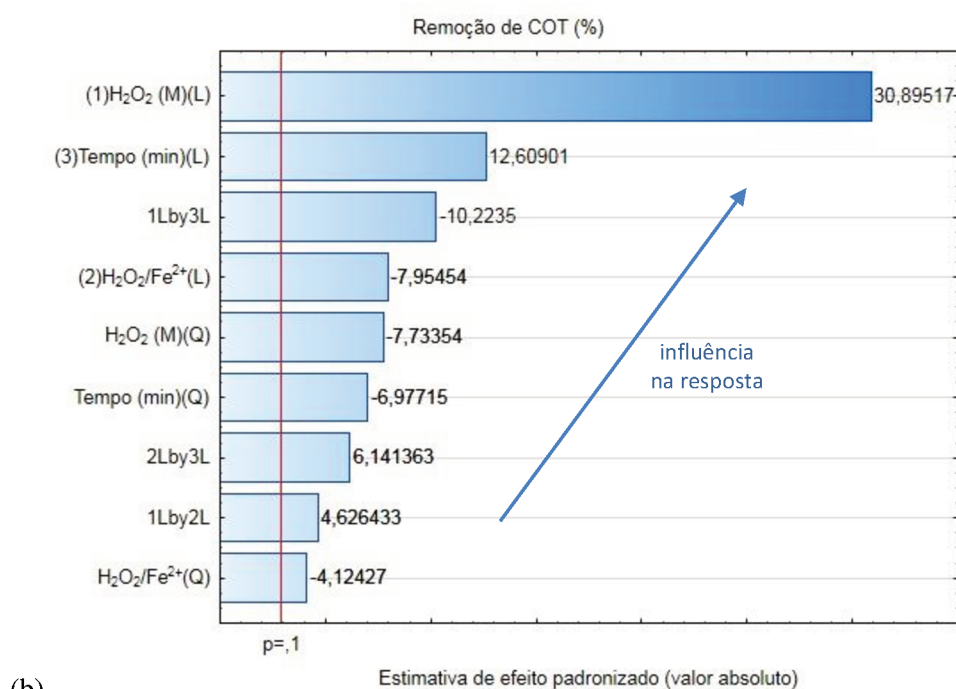
Para avaliar as variáveis de maior interferência no processo, os resultados foram tratados estatisticamente utilizando o software Statistica® 10 (STATSOFT, INC.). Neste planejamento empregou-se o teste de significância dos efeitos principais a um nível de

confiança de 90% para todas as variáveis respostas, gerando os diagramas de Pareto apresentados na Figura 20.

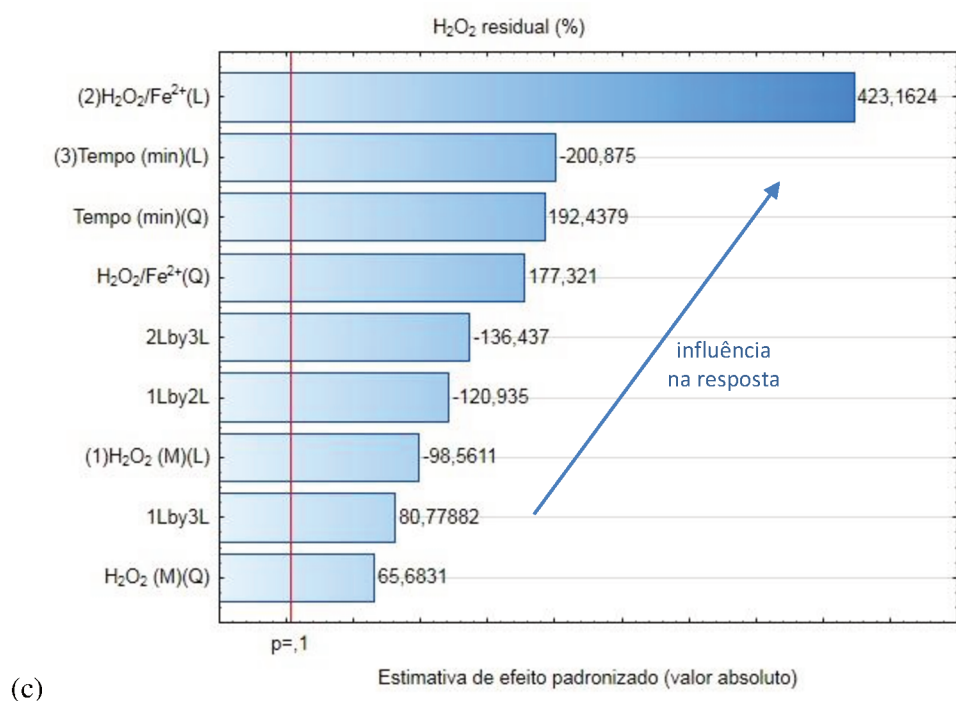
Através dos diagramas de Pareto foi possível observar que todas as variáveis de controle apresentaram significância estatística para todas as variáveis resposta (teste “t” Student), pois os valores de t calculados foram todos superiores ao valor crítico e p inferior a 0,10.

Figura 20 – Diagramas de Pareto dos efeitos padronizados das variáveis de controle conforme a (a) remoção de DQO, (b) remoção de COT e (c)  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual através do DCC (POA Fenton).





Continuação Figura 20.



A Equação 20 mostra o modelo ajustado para a resposta remoção de DQO, apresentando  $R^2 = 0,8049$ .

$$DQO_{red}(\%) = 0,072 \cdot X'_1 - 0,009 \cdot X'^2_1 - 0,029 \cdot X'_2 - 0,017 \cdot X'^2_2 + 0,041 \cdot X'_3 - 0,023 \cdot X'^2_3 + 0,022 \cdot X'_1 \cdot X'_2 - 0,048 \cdot X'_1 \cdot X'_3 + 0,037 \cdot X'_2 \cdot X'_3 \quad (\text{Equação 20})$$

Neste contexto foram observadas as mesmas tendências para os efeitos principais e de interação das variáveis de controle para a variável resposta redução de COT, o que já era esperado em vista que a diminuição do teor de matéria orgânica influencia diretamente a redução tanto de DQO, quanto de COT. A Equação 21 mostra o modelo ajustado para a remoção de COT, apresentando  $R^2 = 0,7451$ .

$$COT_{red}(\%) = 0,065.X'_1 - 0,018.X'^2_1 - 0,017.X'_2 - 0,009.X'^2_2 + 0,027.X'_3 - 0,016.X'^2_3 + 0,013.X'_1.X'_2 - 0,028.X'_1.X'_3 + 0,017.X'_2.X'_3 \quad (\text{Equação 21})$$

Ao avaliar o consumo do  $H_2O_2$  ao longo da reação, de acordo com o diagrama de Pareto da Figura 20 (c), a presença de íons de ferro foram o parâmetro que mais influenciou, pois, conforme abordado anteriormente, estes íons funcionam como catalisadores na formação das hidroxilas e consequente consumo de  $H_2O_2$ . A Equação 22 mostra o modelo ajustado para o  $H_2O_2$  residual, apresentando  $R^2 = 0,8121$ .

$$H_2O_{2res}(\%) = -0,010.X'_1 + 0,007.X'^2_1 + 0,043.X'_2 + 0,020.X'^2_2 - 0,021.X'_3 + 0,022.X'^2_3 - 0,016.X'_1.X'_2 + 0,011.X'_1.X'_3 - 0,018.X'_2.X'_3 \quad (\text{Equação 22})$$

Para complementação das análises dos resultados, foram plotados os gráficos de curvas de contorno (Figuras 21, 22 e 23) para as variáveis resposta remoções de DQO, COT e  $H_2O_2$  residual em função das variáveis de controle concentração de  $H_2O_2$  inicial, razão molar  $H_2O_2/Fe^{2+}$  e tempo reacional, segundo matriz do planejamento.

Figura 21 – Curvas de contorno para remoção de DQO (%).

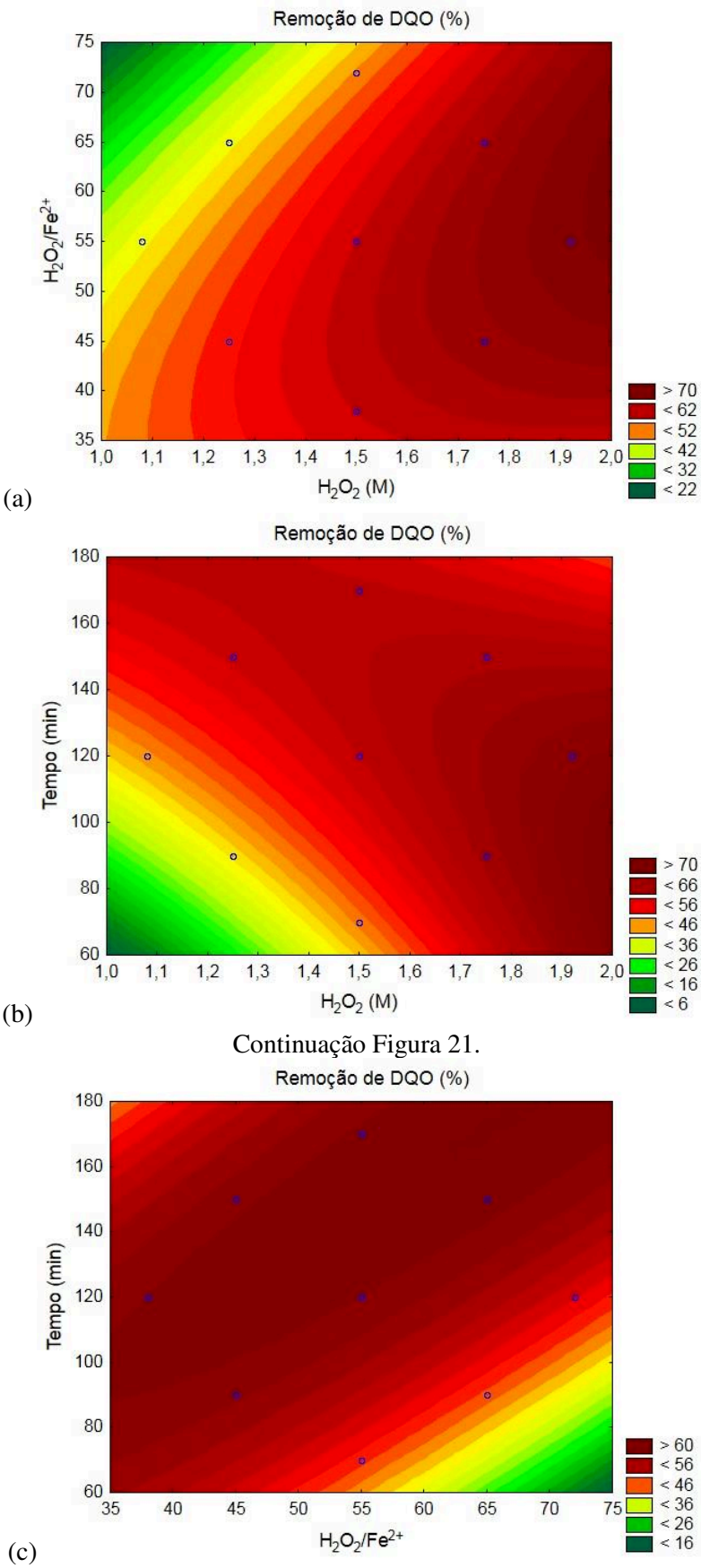
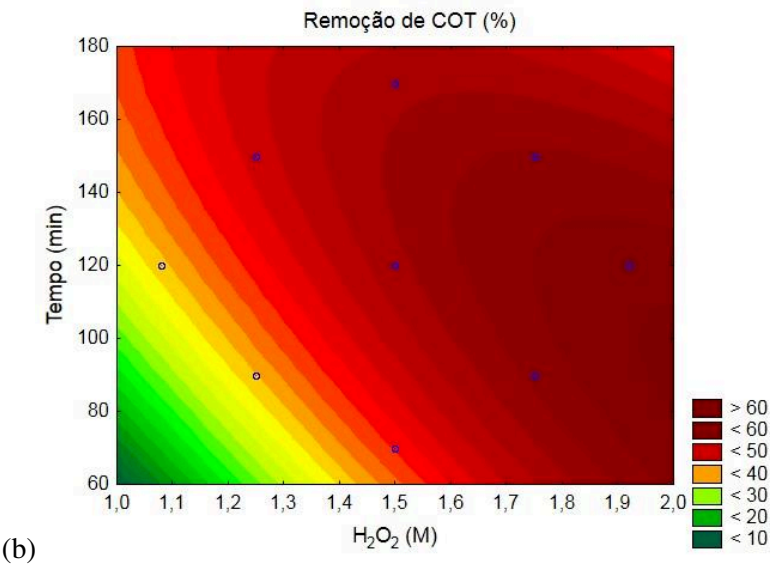
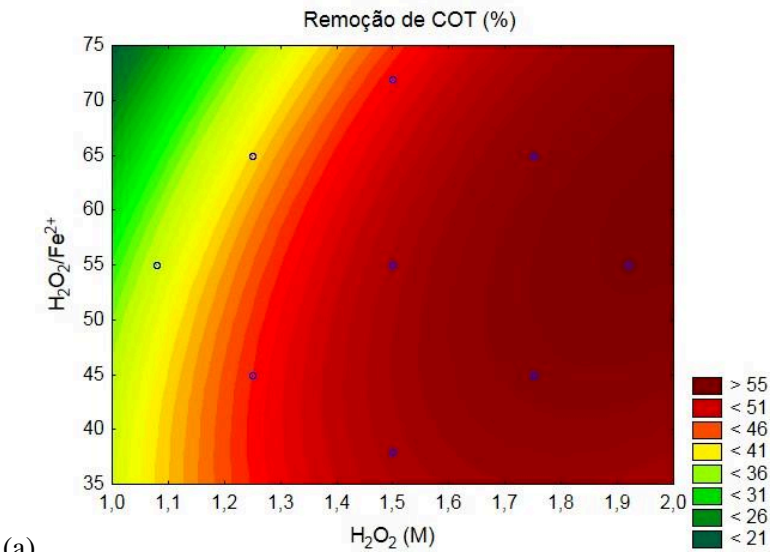




Figura 22 – Curvas de contorno para remoção de COT (%).



Continuação Figura 22.

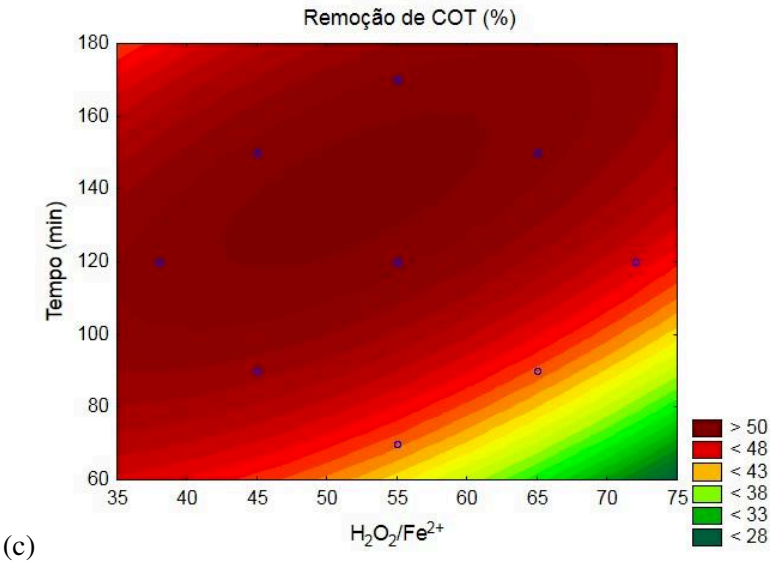
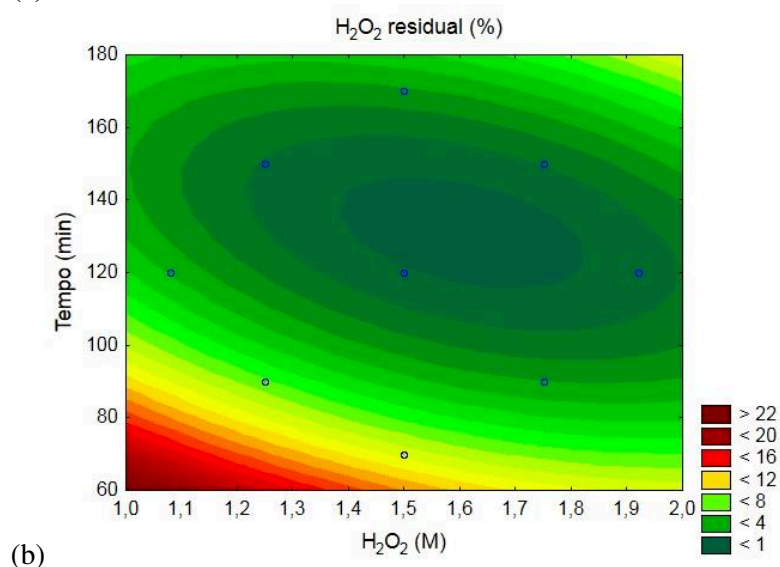
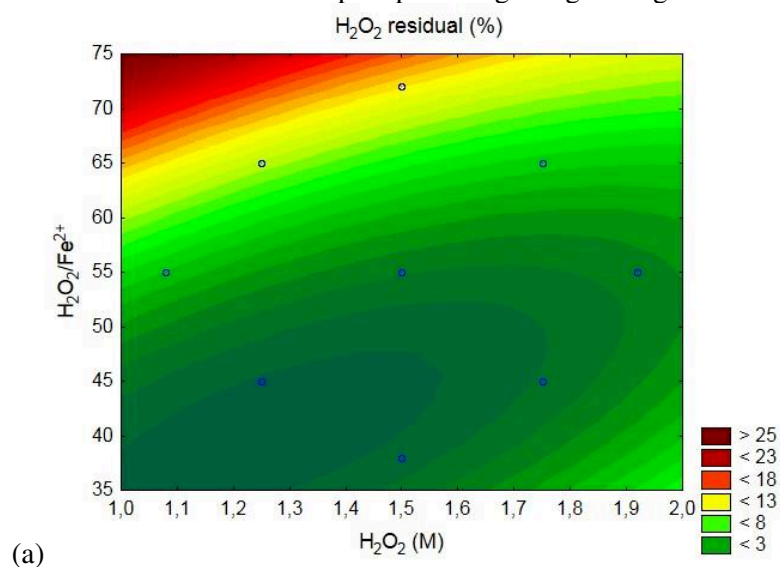
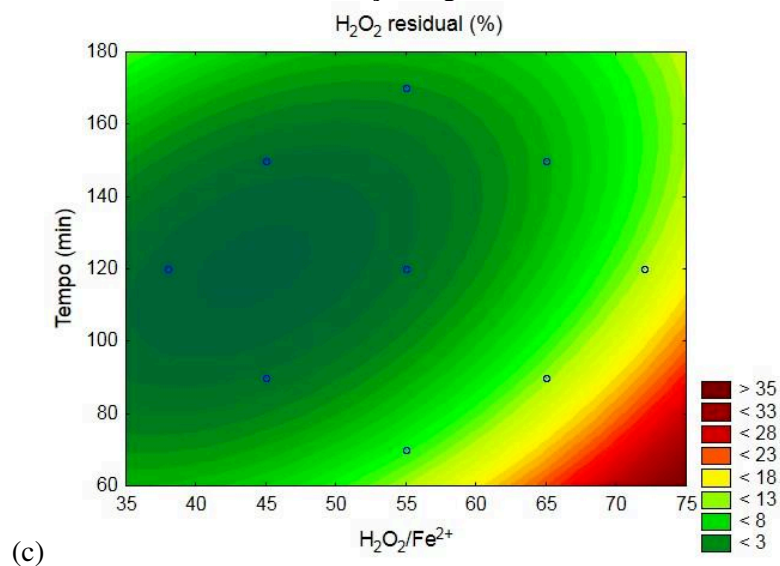


Figura 23 – Curvas de contorno para percentagem água oxigenada residual.



Continuação Figura 23.

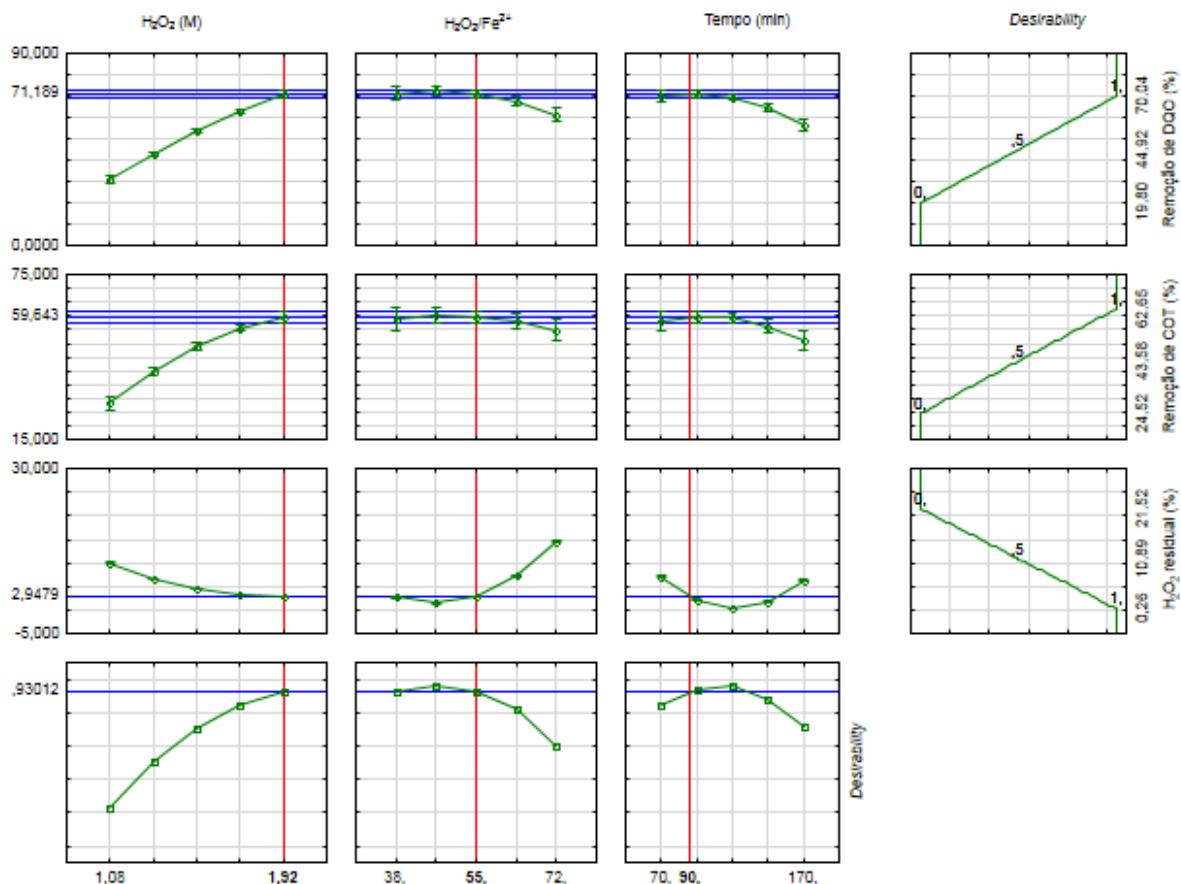


O comportamento da DQO mostrou-se divergente configurando um gráfico cega na interação dos parâmetros tempo e alimentação de peróxido de hidrogênio, conforme Figura 20 (b). Apesar disso, o percentual de remoção de DQO e COT tendem a se sobrepor, evidenciando comportamento similar.

Para a redução de DQO, tendo em vista o diagrama de Pareto da Figura 20 (a), a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mostrou-se como o parâmetro mais influente, pois o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  proporciona melhores resultados. Este comportamento foi otimizado quando foram adotados tempos maiores, como ilustra as curvas de contorno da Figura 21 (b), assim, o tempo reacional foi o segundo fator de maior importância para a redução de DQO, seguido da interação tempo e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para as interações com a razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  observa-se que a presença de quantidades moderadas de ferro influenciou positivamente na resposta, sendo ainda ligeiramente superior quando comparado com o uso de elevadas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme a Figura 23 (a).

O método da função *Desirability* do Statistica® 10 foi utilizado para determinação das melhores condições de ajuste do processo, tornando possível a otimização simultânea de múltiplas respostas. A avaliação dessa otimização acontece através avaliação um índice global (d), que é calculado a partir da combinação de cada uma das variáveis resposta transformadas através de uma média geométrica (PIMENTA et al., 2014). Com isso, as melhores condições das respostas são obtidas simultaneamente, minimizando-se ( $\text{H}_2\text{O}_2$  residual) ou maximizando-se (remoções de DQO e COT), dependendo da situação mais conveniente para o processo.

A Figura 24 mostra a desejabilidade geral de múltiplas respostas, bem como as funções de desejabilidade individuais determinadas por pares prospectivos de variáveis preditoras incluídas nos três modelos regressão linear múltipla obtidos através do pacote de software *Statistica*.

Figura 24 – Função *Desirability*.

Ao analisar Figura 24, é possível constatar que o valor de desejabilidade, pertencente ao intervalo [0-1], é maximizado quando todas as respostas se aproximam de suas especificações, pois quanto mais próximo de 1 estiver a desejabilidade, mais próximas as respostas estão dos seus respectivos limites de especificação (sejam minimizadas ou maximizadas).

Este trabalho tinha como objetivo minimizar a resposta  $H_2O_2$  residual, assim, o valor da função *Desirability* aumentou quando o valor do  $H_2O_2$  residual se aproximou de 0% (valor mínimo). As repostas de remoção de DQO e COT deviam ser maximizadas, portanto, o valor da função *Desirability* aumentou quando o valor das remoções de DQO e COT se aproximaram de 100% (valor máximo).

Finalmente, a otimização da desejabilidade geral foi realizada para obter os níveis de reagente Fenton e tempo que produzem simultaneamente a combinação mais desejável de remoção de matéria orgânica e  $H_2O_2$  residual. Neste contexto, foi determinada a condição otimizada ao assumir 1,92 M de  $H_2O_2$ , razão molar  $H_2O_2/Fe^{2+}$  de 55 e tempo reacional de 90

min a uma *Desirability* de 0,93012. O valor de desejabilidade de 0,93012 fornece um nível adequado de confiabilidade do método, já que é próximo de 1.

Após realizar o POA Fenton em soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão nas condições otimizadas apresentadas (1,92 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 55 e tempo de 90 min), obteve-se a caracterização apresentada na Tabela 26. Como era esperado, o parâmetro de  $\text{Fe}^{2+}$  não teve redução e sim um aumento em sua concentração e isso se deve ao fato da adição de ferro II no processo POA Fenton.

Tabela 26 – Caracterização do Soro de queijo bruto e pré-tratado, e respectivas reduções globais dos parâmetros avaliados.

Parâmetros	Soro de queijo	Soro de queijo pré-tratado*	Redução global dos parâmetros após os pré-tratamentos
pH	3,83	2,81	-
$\text{DBO}_5^1$ (g/L)	21,51	7,53	65%
$\text{DQO}^2$ (g/L)	55,96	13,48	76%
$\text{SST}^3$ (g/L)	9,39	1,24	87%
$\text{SSV}^4$ (g/L)	6,78	1,03	85%
Turbidez (NTU)	1000	12,3	99%
Condutividade ( $\mu\text{S}$ )	2,052	5,955	-
Fósforo Total (mg/L)	366,57	9,19	97%
$\text{COT}^5$ (g/L)	19,87	7,18	64%
Nitrogênio Total (g/L)	1,813	0,918	49%
$\text{O\&G}^6$ (g/L)	28,55	4,29	85%
$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)	0,872	1131,5	-
$\text{H}_2\text{O}_2$ (M)	indetectável	0,005	-

\*Caracterização do soro de queijo pré-tratado pelas tecnologias de coagulação/floculação (semente de mamão a 1 g/L e pH 10) e POA Fenton (1,92 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 55 e tempo reacional de 90 min) otimizadas.

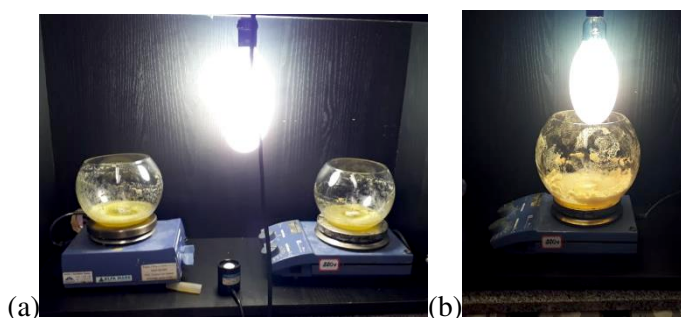
<sup>1</sup>demanda biológica de oxigênio em 5 dias; <sup>2</sup>demanda química de oxigênio; <sup>3</sup>sólidos suspensos totais; <sup>4</sup>sólidos suspensos voláteis; <sup>5</sup>carbono orgânico total; <sup>6</sup>óleos e gorduras.

Apesar de não haver normas que regularizem a presença de ferro no efluente a ser descartado, este trabalho, com o intuito de minimizar a adição de ferro durante o POA, se propôs a realizar um estudo de POA foto-Fenton. No processo foto-Fenton, a presença de UV pode beneficiar o POA ao contribuir para a regeneração dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e propiciar eficiências similares com a adição de menos íons ferrosos.

### 5.4.3 Experimentos POA foto-Fenton

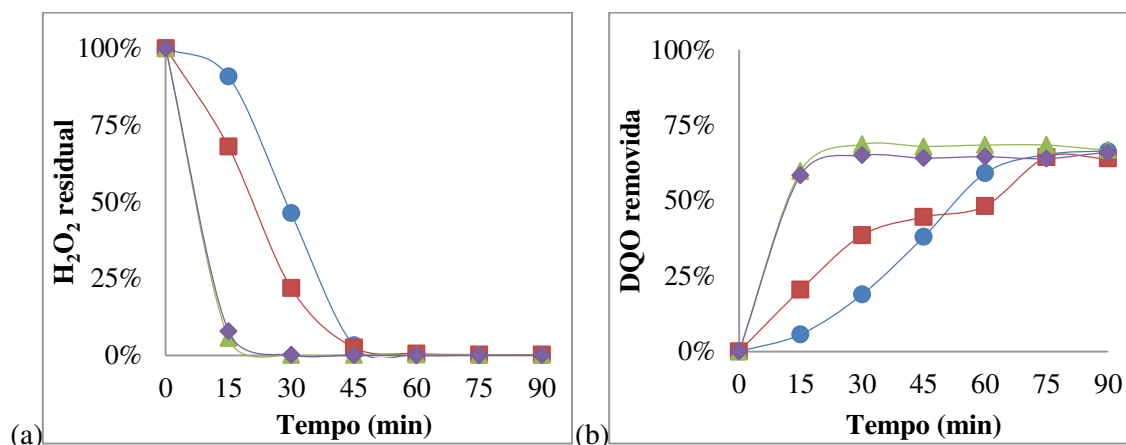
Os experimentos POA foto-Fenton foram realizados nas condições otimizadas pelo DCC POA Fenton a fim de investigar o efeito da presença UV nas respostas de remoção de DQO e  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual. A lâmpada fonte de UV foi testada em duas posições: primeiro distante do efluente (“desfocalizada”) e depois bem próxima ao efluente (“focalizada”), conforme a Figura 25. Também foi avaliada experimentalmente a interferência da dissipação UV com o dobro de amostragem de efluente na realização do POA foto-Fenton.

Figura 25 – Experimento POA foto-Fenton com (a) lâmpada “desfocalizada” e (b) lâmpada “focalizada”.



A incidência de radiação UV no decorrer dos experimentos foi avaliada através de um medidor de UV. Verificou-se que o posicionamento da lâmpada interferia diretamente na quantidade de incidência UV sobre o efluente. Experimentos com a lâmpada “desfocalizada” atingiram uma média de radiação UV incidida sobre o efluente durante o tratamento POA foto-Fenton em torno de  $0,140 \text{ mW/cm}^2$ , enquanto experimentos com a lâmpada “focalizada” atingiram incidência UV em torno de  $700 \text{ mW/cm}^2$ , sendo 50 vezes maior. A efeito de exemplo radiação UV ambiente (lâmpada desligada) era de  $0,002 \text{ mW/cm}^2$ . Na Figura 26 são apresentados os resultados dos experimentos POA Fenton e foto-Fenton, “desfocalizado” e “focalizado”, e com mudança no volume da amostragem.

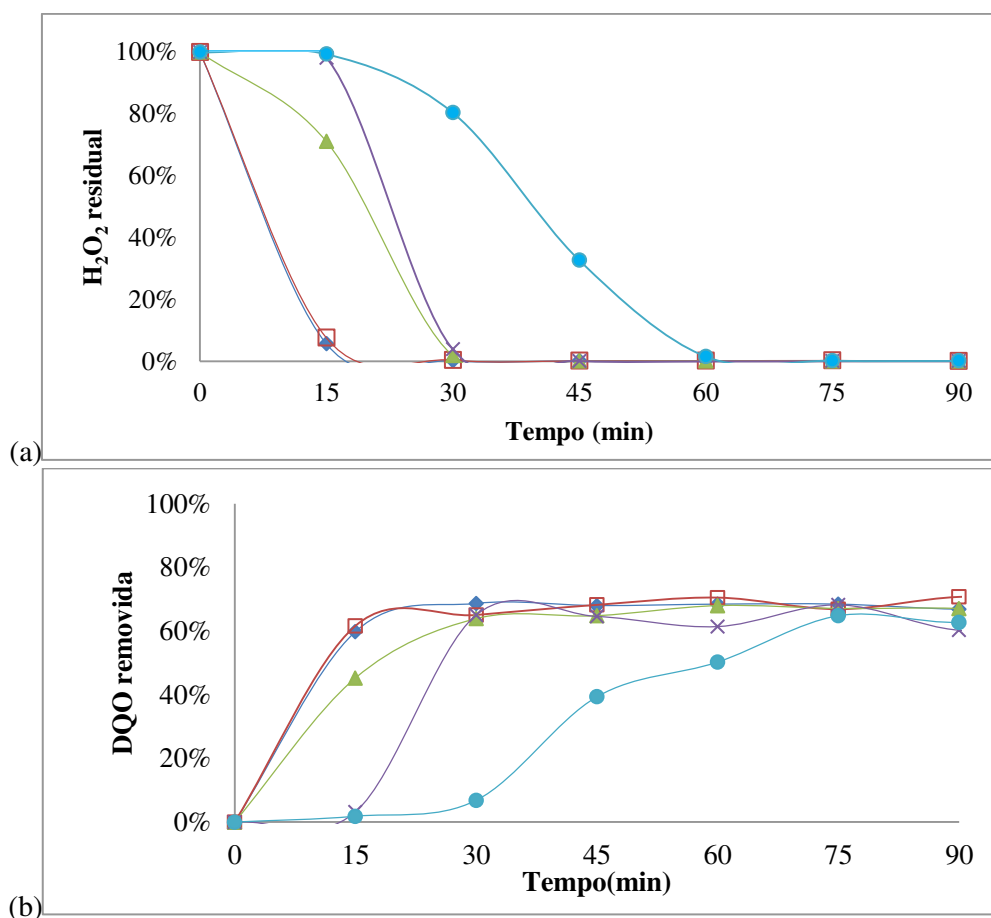
Figura 26 – Percentagem de (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual e (b) DQO removida em relação a inicial após (●) POA Fenton, (■) POA foto-Fenton com lâmpada desfocalizada, (▲) POA foto-Fenton com lâmpada focalizada e (◆) POA foto-Fenton com lâmpada focalizada e o dobro de amostragem.



A presença de radiação UV interferiu diretamente na cinética da reação Fenton como esperado. Isto ocorreu, devido à ocorrência de regeneração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  gerados a partir da reação de Fenton em  $\text{Fe}^{2+}$ , explicado anteriormente, além da geração de radicais hidroxila adicional que podem atacar os contaminantes orgânicos. Isto pode ser observado principalmente quando houve o melhor posicionamento da lâmpada e o consequente aumento da potência da radiação UV, pois o tempo para o esgotamento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  decaiu de 45 para praticamente 15 min. Porém, esta influência não provocou melhores resultados na redução de DQO, sendo a redução de DQO atingida em 45 min do POA foto-Fenton “focalizado” praticamente a mesma após 90 min de POA Fenton. O aumento em duas vezes no volume da amostra de efluente durante o experimento POA foto-Fenton “focalizado” não interferiu significativamente na cinética de reação nem mesmo nos resultados.

De acordo com estes resultados, o tempo reacional e presença de íons de ferro se mostraram passíveis de otimização na presença de radiação UV, ou seja, realização de POA foto-Fenton “focalizado”. Tendo em vista estas possíveis otimizações, foram propostos experimentos com menor teor de ferro. Na Figura 27 são apresentados os gráficos dos resultados dos experimentos POA foto-Fenton nas condições otimizadas, porém com variação na variável razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ .

Figura 27 – Percentagem de (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual e (b) remoção de DQO após POA foto-Fenton otimizado nas razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de (♦) 55, (□) 65, (▲) 75, (×) 85 e (●) 95.



Ao analisar os resultados dos experimentos POA foto-Fenton, de acordo com a Figura 25, em razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  variadas observou-se que, apesar da presença de íons ferrosos diminuir entre os experimentos realizados a razões de 55, 65, 75 e 85, as reações foto-Fenton apresentaram comportamentos de cinética de reação similares, como pode-se observar pela sobreposição dos pontos plotados nos gráficos da Figura 27. Destacou-se o experimento realizado a razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 95, que foi o único a apresentar uma cinética de reação mais lenta.

Apesar dos resultados obtidos para remoção de DQO, após 60 min serem próximos para todos estes experimentos, o experimento realizado a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 65 destacou-se como o mais vantajoso ao apresentar 70% de redução de DQO. Tanto o parâmetro tempo como o teor de ferro neste experimento foram menores que os mesmo otimizados no POA Fenton para se alcançar a mesma percentagem de redução de DQO. Assim, destaca-se a aplicabilidade do POA foto-Fenton ao invés do Fenton como pré-tratamento do soro de queijo conforme a comparação demonstrada na Tabela 27.



Tabela 27 – Parâmetros otimizados POA Fenton e foto-Fenton.

	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M)</b>	<b>Razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual</b>	<b>Remoção DQO</b>
POA Fenton	1,92	55	90	0%	70%
POA foto-Fenton	1,92	65	60	0%	70%

Após ser tratado conforme as condições otimizadas POA foto-Fenton, o soro de queijo foi encaminhado para o tratamento biológico em um reator UASB com lodo previamente aclimatado.

## 5.5 Tratamento Biológico

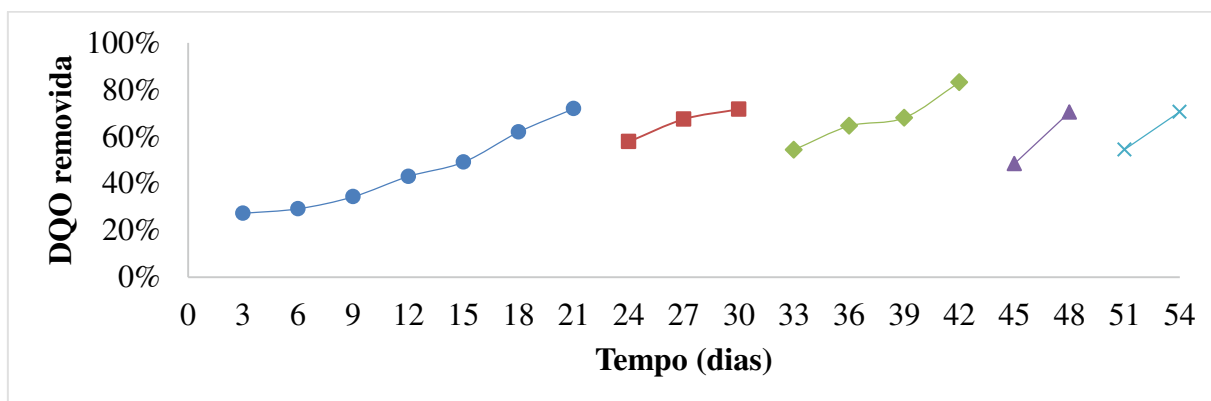
### 5.5.1 Aclimação do Biomassa

A Tabela 28 apresenta a evolução da etapa de aclimação que foi acompanhada pela eficiência de remoção de DQO, utilizando-se o soro de queijo diluído, no reator batelada. A Figura 28 apresenta o comportamento da remoção de DQO com o tempo de operação no reator batelada durante a etapa de aclimação, analisado a cada 3 dias.

Tabela 28 – Remoção de DQO durante a etapa de aclimação (Reator Batelada).

Composição da alimentação (% v/v)	Remoção média de DQO (%)	Remoção de DQO final alcançada (%)	Tempo de Operação (dias)
10	44	72	21
30	66	72	09
50	68	83	12
70	59	70	06
90	63	71	06

Figura 28 – Período de aclimação do lodo anaeróbio com alimentação gradativa de (●) 10% soro, (■) 30% soro, (◆) 50% soro, (▲) 70% soro e (×) 90% soro (mistura soro de queijo in natura e água de abastecimento público).



O período de aclimação do lodo a ser utilizado no reator UASB foi de 54 dias (cf. Anexo C1) e a quantidade de biogás produzida nesta etapa foi de 12,84 mL.

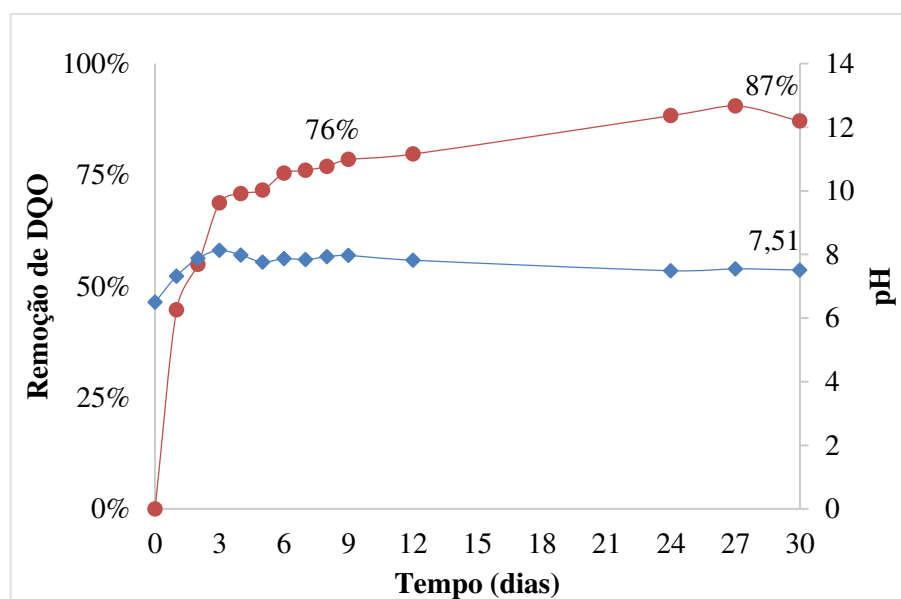
Após a etapa de aclimação, propôs-se o estudo da degradabilidade do soro de queijo previamente tratado. Deve-se ressaltar, que o soro de queijo in natura apresenta características distintas do efluente pré-tratado, diante disso, os microrganismos necessitariam de uma readaptação às novas características físico-químicas do efluente. Porém, nesta próxima etapa, as condições de inoculação e partida são mais favoráveis, visto que a biodegradabilidade do efluente previamente tratado por coagulação/floculação e POAs aumentou, ao alcançar uma razão DQO/DBO de 1,8 que segundo Von Sperling (2014) é uma relação DQO/DQO baixa (< 2,5) configurando a aplicação do tratamento biológico.

### 5.5.2 Estudo da evolução da degradabilidade do efluente pré-tratado em reator UASB

O reator UASB foi operado em batelada e alimentado com o efluente previamente tratado pelos processos de coagulação/floculação e POA foto-Fenton. Inicialmente, o reator

foi monitorado durante 7 dias consecutivos, período que eram retiradas amostras para análises de DQO, pH e acidez e alcalinidade. Após este período continuou-se o monitoramento da eficiência de remoção de DQO até a estabilização em 30 dias, conforme a Figura 29.

Figura 29 – Monitoramento da (●) remoção de DQO e do (◆) pH na partida do reator UASB.



Após 7 dias de partida a remoção de DQO foi de 76%, porém o pH sofreu alteração. O pH da alimentação do reator foi corrigido a 6,5 com bicarbonato de sódio, mas não se manteve próximo a neutralidade, flutuando para a alcalinidade. A operação do sistema em regime contínuo antes da adaptação do pH para próximo a neutralidade causaria perturbações permanentes no sistema de operação, como o intumescimento do lodo. Diante disso, houve a necessidade de prolongar a etapa de partida até 30 dias visando a readaptação dos microrganismos às características.

De acordo com Chernicharo (1997), relações entre a alcalinidade dos ácidos voláteis e alcalinidade bicarbonado (AV/AL) superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. Ao longo da avaliação, o reator atingiu uma relação de AV/AL entre 0,12.

Ao fim de 30 dias de avaliação a remoção de DQO atingiu 87%, de forma estabilizada, indicando a adequação da biomassa microbiana ao meio e a possibilidade de operação em regime contínuo. Segundo Lettinga *et al.* (1993), a eficiência em remoção de DQO do UASB, se operado em regime contínuo, pode atingir de 95% a 99%.

A produção de biogás desta etapa foi avaliada durante os últimos 15 dias e foi quantificada em 3,68. Esta produção de biogás foi inferior da obtida ao longo do período de aclimação da biomassa. Isto se deve ao fato da biomassa, durante o período de inoculação de partida do reator, entrar em um período de readaptação ao soro de queijo previamente tratado.

Salazar (2009) promoveu estudo semelhante em efluente de laticínio com DQO inicial de, aproximadamente, 6 g/L e promoveu remoção de DQO de 94%, integrando POA ao seguinte tratamento em lodo ativado. Loures (2011) aliou as mesmas tecnologias de Salazar (2009) e, ao aplicar em efluente de laticínio de DQO inicial entre 9 e 10 g/L, obteve remoção de 98%. A remoção global de DQO no soro de queijo deste trabalho, após a integração tratamentos de coagulação/floculação, POA foto-Fenton e tratamento anaeróbio, foi de 97%. Este resultado se mostrou satisfatório visto que o soro de queijo in natura apresentou DQO inicial de 56 g/L, que foi de 5 a 10 vezes superior as dos efluentes de laticínio comuns.

Porém, a DQO final, após a estabilização do reator UASB, foi de 1,76 g/L. Sendo esta superior ao limite para despejo de efluente de indústrias alimentícias ( $DQO < 600 \text{ mg/L}$ ), confere-se a inviabilidade do descarte de tal efluente sem a otimização do processo anaeróbio do reator UASB, ou aplicação de um pós-tratamento.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 Conclusões

O soro de queijo *in natura* se destacou por possuir altas concentrações de DQO, COT, DBO e sólidos totais e gorduras. Isto justifica a necessidade de tratamento, pois seus parâmetros, além de estarem acima dos valores permitidos para o descarte, sobrecarregariam um sistema de tratamento biológico sem um pré-tratamento.

Na etapa de coagulação/floculação do soro de queijo *in natura*, destacou-se a aplicação da semente de mamão como agente coagulante natural, sendo sua atividade otimizada em meio alcalino, possibilitando remoções de 17,4% para COT, 21,7% para DQO e 95,5% para turbidez.

O sobrenadante do processo de coagulação/floculação foi submetido a processos oxidativos avançados do tipo Fenton. O estudo de um delineamento de composto central (DCC) resultou na otimização da concentração  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 1,92 M, razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  em 55 e do tempo reacional em 90 min, com remoções de 70,0% e 62,6%, de DQO e COT, respectivamente, além de não apresentar  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual.

A ação combinada da coagulação/floculação e POA Fenton possibilitaram reduções entre 64% o COT, 76% a DQO, 65% a DBO, 99% a turbidez e 97% de fósforo.

A condição POA foto-Fenton possibilitou uma segunda otimização nos parâmetros de concentração  $\text{H}_2\text{O}_2$ , razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  e tempo reacional, em 1,92 M, 65 e 60 min, respectivamente.

Em função dos resultados obtidos, aliando-se os tratamentos de coagulação/floculação e POAs, baseado na fotocatalise homogênea (foto-Fenton), pode-se dizer que este sistema apresentou expressivo potencial de aplicação como tratamento preliminar, ao aumentar a biodegradabilidade do soro de queijo pré-tratado (razão DQO/DBO passou de 2,6 para 1,8), além de reduzir a turbidez, a quantidade de gordura e sólidos em suspensão.

Este soro de queijo previamente tratado foi alimentado em um reator UASB e durante a partida deste reator, o pH sofreu flutuações e houve a necessidade de readaptação da biomassa. Após 30 dias de operação a DQO atingiu 87% de remoção.

A remoção global de DQO do soro de queijo diante de todos os tratamentos integrados foi de 97%. Esta remoção de DQO foi favorável diante da alta concentração de matéria

orgânica no soro de queijo *in natura*, comparado a efluentes de laticínio comuns, que apresentam diluições de água de lavagem, leite, entre outros.

Entretanto, a DQO final de 1,79 g/L confere o impedimento do descarte do soro de queijo tratado, segundo as normas vigentes, exigindo a otimização do tratamento anaeróbio aplicado.

## 6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Após a realização das sequências de tratamento no soro de queijo *in natura*, tem-se como sugestão para trabalhos futuros a viabilização para descarte deste resíduo, através a aplicação do tratamento em reator UASB em regime contínuo como etapa final.

Além disso, seria de importância científica a investigação da viabilidade técnica e econômica dos POAs no tratamento soro de queijo *in natura* preliminarmente ao tratamento biológico convencional. Para este fim, deve ser proposto pesquisas que avaliem: definição da cinética de remoção dos poluentes após a combinação POAs/processos biológicos, a fim de otimizar o funcionamento destas condições, e também, a avaliação da eficiência da combinação dos POAs/processo biológico sistemas de operação contínua e em larga escala, a fim de promover sua ampliação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIA, Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos. **Faturamento – 2017**. Disponível em: <<https://www.abia.org.br/vsn/anexos/faturamento2017.pdf>>. Acesso em: 7 nov. 2018.

AGRAWAL, L.K.; OHASHI, Y.; MOCHIDA, E.; OKUI H.; UEKI, Y.; HARADA, H.; OHASHI, A. Treatment. *et al.* Treatment of raw sewage in a temperate climate using a UASB reactor and the Hanging Sponge Cubes processes. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 6-7, p. 433, 1997. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0620>

ALMEIDA, A. R. F. de; FRANCO, D. S. P.; MARTINS, J. M.; RODRIGUES, L. M. Análise do processo de secagem de sementes de mamão utilizado como biomassa adsorvente no tratamento de efluentes. **Revista de Ciências Exatas**, v. 27/31, n. 2, p. 44–59, 2011.

APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 ed. Washington DC: APHA, 1998.

ARIM, A. L.; RODRIGUES, L. M.; ALMEIDA, A. R. F. de. Análise da eficiência de adsorção do corante vermelho do congo por semente de mamão formosa (*Carica Papaya l.*) seca em leito fixo com fluxo de ar paralelo, p. 6194-6201. **In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014**. São Paulo: Blucher, 2015. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1684-18068-171560>

BALDASSO, C.; BARROS, T. C.; TESSARO, I. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination**, v. 278, p. 381-386, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.055>

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, Complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 de Maio. 2011.

BURBANO, A. A.; DIONYSION, D. D.; SUIDAN, M. T.; RICHARDSON, T. L. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. **Water Research**, v.39, p.107-118, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.055>

CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S.; MARCO, A. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1047–1051, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00342-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00342-0)

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. 1. ed. Belo Horizonte: SEGRAC, 1997.

CORAL, L. A.; BERGAMASCO, R. R.; BASSETTI, F. J. Estudo da viabilidade de utilização do polímero natural (TANFLOC) em substituição ao sulfato de alumínio no tratamento de águas para consumo. **In: 2nd International Workshop, Advances in Cleaner Production**. São Paulo: Blusher, 2010.

CRUZ, J. G. H.; MENEZES, J. C. S. S.; RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H. Aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial. **In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Campo Grande/MT: Blusher, 2005.

DUARTE, D. D.; HERNÁNDEZ, L. F. R. Nutrient Removal using natural and chemical coagulants in waste water treatment plant, Valledupar Colombia. **Revista de Investigación Agraria y Ambiental**, v. 6, n. 2, p. 183–196, 2015. <https://doi.org/10.22490/21456453.1415>

FIEMG, Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Laticínios – 2014**. Disponível em: <<http://pnla.mma.gov.br/publicacoesdiversas?download=48:guia-tecnico-ambiental-da-industria-de-laticinios&start=40>>. Acesso em: 9 nov. 2018.

FIESP, Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. **Guia Técnico Ambiental de Produtos Lácteos – 2006**. Disponível em: <[www.fiesp.com.br/arquivo-download/?id=4276](http://www.fiesp.com.br/arquivo-download/?id=4276)>. Acesso em: 8 nov. 2018.

FLORES, R. G. **Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2008.

GALVÃO, D. F.; GOMES, E. R. S. Os processos de separação por membranas e sua utilização no tratamento de efluentes industriais da indústria de laticínios: Revisão bibliográfica. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 70, n. 6, p. 349–360, 2017. <https://doi.org/10.14295/2238-6416.v70i6.487>

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. **Solar detoxification – Renovave Energy Series**. 1 ed. Almeria, Spain: Unesco Publishing, 2003.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, p. 913–922, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00203-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00203-X)

JAMES, A.; CHERNICHARO, C. A. L.; CAMPOS, C. M. M. The Development of a New Methodology for the Assessment os Specific Methanogenic Activity. **Water Research**, v. 24, n. 7, p. 813–825, 1990. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90131-O](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90131-O)

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DĘBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4199–4205, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.077>

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K.. The role of ferrous ion in Fenton and photo- Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235–1243, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.022>

KEMPKA, A. P.; PAGLIARINI, C. L.; GOMES, G. A.; ROBAZZA, W. S. Estudo das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio na oxidação química de efluente proveniente de laticínio. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 9, n. 1, p. 190–197, 2012.

KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 239–248, 1997. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0128>



KURITA. **Tratamento Químico para Estação de Tratamento de Água:**

**Coagulação/Floculação – 2017.** Disponível em:

<<http://kurita.com.br/index.php/artigostecnicos/tratamento-quimico-para-estacao-de-tratamento-de-agua/>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2110–2118, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00428-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00428-X)

LEITE BRASIL. **21º Ranking maiores empresas de laticínios do Brasil - 2017.** Disponível em: <[http://www.leitebrasil.org.br/download/maiores\\_laticinios\\_2017.pdf](http://www.leitebrasil.org.br/download/maiores_laticinios_2017.pdf)>. Acesso em: 8 nov. 2018.

LETTINGA, G.; HOBMA, S. W.; HULSHOFF POL, L. W.; ZEEUW, W.; JONG, P., GRIN, P.; ROERSMA, R. Design operation and economy of anaerobic treatment. **Water Science and Technology**, v. 15, p. 177-195, 1993. <https://doi.org/10.2166/wst.1983.0166>

LOURES, C. C. A. **Estudo da Aplicação de UV/FENTON (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no Tratamento de Efluentes de Laticínio.** 229 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP. 2011.

MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C.; FIGUEREDO, D. V.; FERREIRA, P. E. **Controle ambiental em pequenas e médias indústrias de laticínios.** 224 p. Belo Horizonte, MG: Projeto Minas Ambiente. 2002.

MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C. Alternativas tecnológicas para o controle ambiental em pequenas e médias indústrias de laticínios. **In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 1, p. 1–10, 2000.

MACHADO, R. M. G.; SILVA, P. C.; FREIRE, V. H. Controle ambiental em indústrias de laticínios. **Brasil Alimentos**, n. 1, p. 34–36, 2001.

MALIK, P. K.; SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 241-250, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00200-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00200-9)

MAPA, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Sumário Executivo do Leite – 2016.** Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/agroestatisticas/sumario-executivo-decomercializacao-e-abastecimento>>. Acesso em: 7 nov. 2018.

MAPA, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Cartilha: Programa de Leite Saudável – 2017.** Disponível em:

<<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/programa-leitesaudavel/publicacoes-leites-saudavel/leitesaudavel-cartilha>>. Acesso em: 7 nov. 2018.

MARTINS, R. S.; LOBO, D. S.; JÚNIOR, W. F. R.; OLIVEIRA, H. F. Desenvolvimento de uma ferramenta para a gestão da logística da captação de leite de uma cooperativa agropecuária. **Gestão & Produção**, v. 11, n. 3, p. 429-440, 2004.

<https://doi.org/10.1590/S0104-530X2004000300014>

- MELO, M. L. S. **Caracterização, estabilidade oxidativa e determinação do potencial energético do biodiesel derivado do mamão (Carica papaya L.): uma fonte não convencional**. 154 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraíba, João Pessoa/PB. 2011.
- MENDES, A. A.; PEREIRA, E. B.; CASTRO, H. F. Biodegradação de Águas Residuárias dos Laticínios Tratadas por Lipases. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 2, p. 143–149, 2006.
- MENDES, P. R. **Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria de laticínios**. 169 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP. 2014.
- METCALF; EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw Hill, 2003.
- MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Executivo**, Belo Horizonte, 2008.
- MOREIRA, F. S. **Estudo de diferentes tipos de fonte de carbono como substrato para produção de hidrogênio por meio de fermentação escura e fotofermentação**. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG. 2016.
- MUSTRA, C. J. G. O. **Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atômica na análise de metais e metalóides em amostras biológicas**. 143 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Legal e Ciências Forenses) – Faculdade de Medicina, Universidade de Lisboa, Lisboa. 2009.
- NCHEMI. **Caracterização de Materiais: Potencial Zeta - 2017**. Disponível em: <<http://nchemi.blogspot.com/2017/10/caracterizacao-de-materiais-potencial.html>>. Acesso em: 10 nov. 2018.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>
- OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photoFenton degradation processes. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000200007>
- 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, n. 1, p. 1-10, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2007.08.006>

- PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 223 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. 2001.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2703-2710, 2002. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2007.08.006>
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- PIMENTA, C. D.; SILVA, M. B.; SALOMON, V. A. P.; PENTEADO, R. B.; GOMES, F. M. Aplicação das metodologias Desirability e Simplex para otimização das propriedades mecânicas em arames de aço temperados. **Production – UNESP/Guaratinguetá**, v. 1, p. 113, 2014.
- PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey management: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 110, p. 48–68, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.05.018>
- PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 199–205, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.07.016>
- RAMJEAWON, T. Cleaner production in Mauritian cane-sugar factories. **Journal of Cleaner Production**, v. 8, n. 6, p. 503–510, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(00\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(00)00020-2)
- RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 5, p. 1337–1348, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>
- RIVAS, J.; PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; BELTRÁN, F. Treatment of cheese whey wastewater: Combined Coagulation - Flocculation and aerobic biodegradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 13, p. 7871–7877, 2010. <https://doi.org/10.1021/jf100602j>
- RIVAS, J.; PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F. Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2511–2517, 2011. <https://doi.org/10.1021/jf104252w>
- SADDOUD, A.; HASSAÏRI, I.; SAYADI, S. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2102–2108, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.013>
- SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP. 2009.

SALAZAR, R. F. S.; IZÁRIO FILHO, H. J. Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatalise heterogênea de afluente lácteo. **Augm\_Domus**, v. 55, n. 16, p. 27–44, 2009.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse. **Desalination**, v. 195, n. 1–3, p. 141–152, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.11.015>

SILVA, C. A. **Estudos aplicados ao uso da Moringa oleifera como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas**. Dissertação. (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG. 2005.

SILVA, D. J. P. **Resíduos na indústria de laticínios**. Viçosa: Série Sistema de Gestão Ambiental. Universidade Federal de Viçosa, 2011.

SISO, M. I. G. The biotechnological utilization of cheese whey: A review. **Bioresource Technology**, v. 57, p. 1-11, 1996. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00036-3](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00036-3)

TANG, W.; HUANG, C. P. Stoichiometry of Fenton's Reagent in the Oxidation of Chlorinated Aliphatic Organic Pollutants. **Environmental Technology**, v. 18, n. 1, p. 13–23, 1997. <https://doi.org/10.1080/09593330.1997.9618467>

TANG, W.; TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1117-1125, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00348-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00348-X)

TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A.; WATTS, R. J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 977-984, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00332-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00332-8)

TREVISAN, C.; FERRARI, R.; GENENA, A.K.; LENHARD, D. C. Use of natural coagulants in the treatment of food industry effluent replacing ferric chloride: a review. **Científica – Jaboticabal**, v. 44, n. 3, p. 310–317, 2016. <https://doi.org/10.15361/1984-5529.2016v44n3p310-317>

UBERLÂNDIA. Decreto nº 13.481, de 22 de junho de 2012. Dispõe sobre o programa de recebimento e monitoramento de efluentes não domésticos do município de Uberlândia/MG – PREMEND. **Diário Oficial do Município**, Uberlândia, MG, 26 jun. 2012. n. 3938, p. 12.

VENETSANEAS, N.; ANTONOPOULOU, G.; STAMATELATOU, K.; KORNAROS, M.; LYBERATOS, G. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3713–3717, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.025>

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, p. 1799-1803, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.025>

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. 470 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; v.1). Belo Horizonte: UFMG, 2014.

WOLF, G.; SCHNEIDER, M.; BONGIOVANI, C.; ULIANA, E. M.; AMARAL, A. G. Application of Coagulation/Flocculation Process of Dairy Wastewater from Conventional Treatment Using Natural Coagulant for Reuse. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 2041–2046, 2015.

YASAR, A.; TABINDA, A. B. Anaerobic treatment of industrial wastewater by UASB reactor integrated with chemical oxidation processes: an overview. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 19, n. 5, p. 1051–1061, 2010.

ZACARCHENCO, P. B.; VAN, D. A. G.; SPADOTI, L. M.; MORENO, I. Soro de leite: de problema ambiental a solução para tratamento de doenças. **Revista Leite e Derivados**, n. 106, p. 138, 2008.

---

## **ANEXO A**

### **Métodos Analíticos**

---

## ANEXO A1

### Soluções e Padronização para as Titulações

#### a. Solução de ácido sulfúrico 0,5 N

Em balão volumétrico de 1 L adicionou 15 mL de ácido sulfúrico concentrado e completou com água destilada. Relação utilizada  $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 = 4,904 \text{ g}$  de ácido sulfúrico, então  $0,5 \text{ N}$  há  $25 \text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . E para cada  $1 \text{ mL}$  de ácido sulfúrico concentrado há  $1,70 \text{ g}$  de ácido sulfúrico, com isso em  $25 \text{ g}$  de ácido há  $15 \text{ mL}$  de ácido sulfúrico concentrado.

#### b. Padronização da solução de ácido sulfúrico a 0,5 N

A padronização da solução de ácido sulfúrico determina o fator de correção ( $f_A$ ). Com isso, preparou  $100 \text{ mL}$  de solução de hidróxido de sódio a  $0,5 \text{ N}$ , ou seja, pesou  $2,0005 \text{ g}$  de  $\text{NaOH PA}$  em balão de  $100 \text{ mL}$ , dissolveu o reagente e completou o balão com água destilada.

$$g_{\text{NaOH}} = 0,5 \times 40,01 \times 0,1 [\text{concentração} \times \text{massa molecular}_{\text{NaOH}} \times \text{volume(L)}] \quad (\text{Equação 23})$$

Em erlenmeyer de  $250 \text{ mL}$  adicionou  $20 \text{ mL}$  da solução de  $\text{NaOH } 0,5 \text{ N}$  e adicionou 4 gotas de indicador de alaranjado de metila. Preparou uma bureta com ácido sulfúrico  $0,5 \text{ N}$  e titulou. Anotou o volume de ácido gasto e calculou o fator de correção. Foi feito em duplicata. Os volumes gastos foram de  $16,1$  e  $16,65 \text{ mL}$  de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ N}$ .

$$f_A = \frac{N_S \times V_S \times f_C}{N_a \times V_a} \quad (\text{Equação 24})$$

Na qual,

$N_S$  é a concentração da solução de  $\text{NaOH}$  ( $0,5 \text{ N}$ );

$V_S$  é o volume da solução de  $\text{NaOH } 0,5 \text{ N}$  ( $20 \text{ mL}$ );

$f_C$  é o fator de correção igual a 1;

$N_a$  é a concentração da solução de ácido sulfúrico ( $0,5 \text{ N}$ );

$V_a$  é o volume gasto de ácido na titulação em  $\text{mL}$ .

## c. Solução de hidróxido de sódio 0,1 N

Dissolveu 4 g de NaOH PA em 1 L de água destilada. Adicionou 1 a 2 g de cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ) para eliminar gás carbônico. No caso, foi utilizado cloreto de bário dihidratado ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), então seguiu a relação a baixo, assim para 1 g de  $\text{BaCl}_2$  pesou 1,1730 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$244,26 \text{ gBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 208,23 \text{ gBaCl}_2 \quad (\text{Equação 25})$$

d. Determinação do fator de correção ( $f_B$ ) da solução de NaOH 0,1 N

Coletou 25 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1N em erlenmeyer com capacidade de 250 mL, adicionou 1 gotas de fenolftaleína e titular com solução de ácido sulfúrico 1 N. O ponto de viragem foi da cor rosa para o transparente e anotou o volume gasto de ácido ( $V_a$ ) (aproximadamente 8 ml). Em seguida, adicionou o indicador alaranjado de metila (1 gota a cada 100 mL de solução a titular) e titulou novamente com ácido sulfúrico 1 N e anotou o volume gasto ( $V_b$ ). O ponto de viragem foi do amarelo a para a cor alaranjada.

O valor da diferença entre o  $V_a$  e o volume  $V_b$  obtido foi multiplicado por 5,61 e obteve a massa de NaOH em miligrama. Aplicou-se relação 0,1 N = 5,611 mg de NaOH.

$$\text{NaOH}(\text{mg}) = 5,61(V_a - V_b) \quad (\text{Equação 26})$$

$$f_B = \frac{\text{NaOH}(\text{mg}) \times 0,1}{5,611} \quad (\text{Equação 27})$$

### Teor de Acidez e Alcalinidade por Titulação

Calibrou-se o pHmetro com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

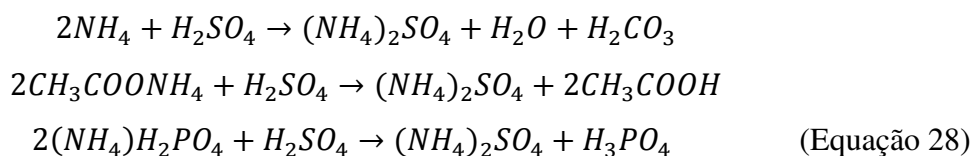
Com uma proveta coletou 25 mL de sobrenadante (amostra centrifugada) e colocou em erlenmeyer de 50 mL de capacidade.

Preparou uma bureta com solução de ácido sulfúrico 0,5 N previamente ambientada com a solução.

Com agitação manual fez a titulação até a amostra sobrenadante atingir pH de 4,0. Anotou o pH atingido, o volume gasto de ácido sulfúrico e completou a bureta com o mesmo.



Titulou novamente até atingir pH de 3,5 a 3,3. E anotou o volume de ácido gasto.



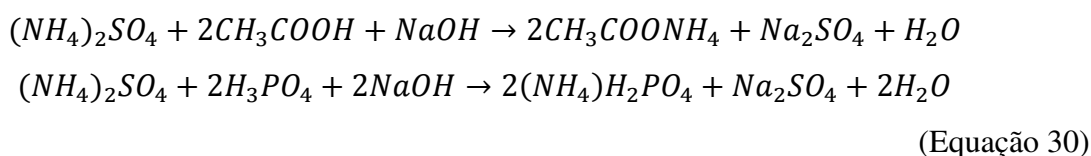
Aqueceu até à ebulição e deixou por 3 minutos a fim de eliminar o gás carbônico. Para isso, utilizou bico de busen e suporte com manta para colocar o erlenmeyer com a amostra titulada para ferver. Esperou esfriar um pouco e depois colocou em banho-maria até temperatura ambiente.



Elevou o pH até 4,0 com hidróxido de sódio a 1 N ou 0,1N (dependerá da amostra).

Preparou outra bureta com hidróxido de sódio 0,1 N previamente ambientada com a mesma solução.

Titulou a amostra já resfriada até atingir pH de 7,0, anotou o volume gasto de hidróxido de sódio. Este volume corresponde à alcalinidade devido aos ácidos voláteis e base fosfato.



Com as titulações realizadas e com os volumes gastos anotadas, calculou:

a. Alcalinidade Total

$$\begin{aligned}
 \frac{mg}{L} NaHCO_3 &= \frac{V_{H_2SO_4}}{V_A} \times N_{0,5N} \times 84000 \times f_A \\
 \frac{mg}{L} CaCO_3 &= \frac{V_{H_2SO_4}}{V_A} \times N_{0,5N} \times 50000 \times f_A
 \end{aligned}
 \quad \text{(Equação 31)}$$

b. Alcalinidade de Ácidos Voláteis (AI)

$$\begin{aligned}\frac{mg}{L} NaHCO_3 &= \frac{V_{NaOH}}{V_A} \times N_{0,1N} \times 84000 \times f_B \\ \frac{mg}{L} CaCO_3 &= \frac{V_{NaOH}}{V_A} \times N_{0,1N} \times 50000 \times f_B\end{aligned}\quad (\text{Equação 32})$$

Nas quais,

$f_A$  e  $f_B$  são fatores de correção do ácido e da base respectivamente;

$V_A$  é o volume de amostra, no caso 25 mL;

$V_{H_2SO_4}$  é o volume total gasto (nas duas titulações);

$V_{NaOH}$  é o volume total gasto de NaOH 0,1 N;

$N_{0,5N}$  e  $N_{0,1N}$  é a concentração da solução utilizada (0,5 e 0,1).

c. Alcalinidade Bicarbonato (AP)

$$\frac{mg}{L} = \text{Alcalinidade Total (CaCO}_3\text{)} - \text{Alcalinidade de Ácidos Voláteis (CaCO}_3\text{)} \quad (\text{Equação 33})$$

d. Teor de ácidos voláteis

$$\frac{mg}{LHAc} = \text{Alcalinidade de Ácidos Voláteis} \times 1,0 \quad (\text{Equação 34})$$

(para alcalinidade de ácidos voláteis  $\leq 180\text{mg/L}$ )

$$\frac{mg}{LHAc} = \text{Alcalinidade de Ácidos Voláteis} \times 1,5 \quad (\text{Equação 35})$$

(para alcalinidade de ácidos voláteis  $\geq 180\text{mg/L}$ )

Para verificação de distúrbio ou não no processo deve calcular a relação acidez volátil e alcalinidade bicarbonato (AI/AP). Esta relação deve apresentar valor  $\leq 0,3$  para que o meio esteja em condições favoráveis ao funcionamento do sistema.

## **ANEXO A2**

### **Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT)**

A quantificação de COT seguiu metodologia especificada pelo fabricante do equipamento. De modo geral, o método consistiu na combustão da amostra, sob alta temperatura, e posterior quantificação através de detecção infravermelha não dispersiva (NDIR). Assim, a determinação da concentração de carbono foi realizada pela combustão á alta temperatura.

Filtrou, aproximadamente, 10 mL de amostra em membrana de acetato de celulose Ø 0,45 µm e preparou o equipamento para procedimento de leitura de amostras. Posteriormente, foi solicitado o início das leituras de carbono total (CT), carbono inorgânico (CI) e nitrogênio total (NT), quando se inseriu o capilar do equipamento analisador de COT no frasco de amostra e procedeu à determinação.

O valor do COT e do NT, em  $\text{mg.L}^{-1}$ , se dá automaticamente, através do software do equipamento, o qual realiza a subtração do CI a partir do CT, para quantificação da fração orgânica de carbono presente na amostra.

## **ANEXO A3**

### **Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)**

Baseou-se numa amostra em uma garrafa âmbar sob quantidade suficiente de microorganismos e nutrientes a temperatura controlada de  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$  e que por meio de agitação fez com que o  $\text{O}_2$  presente na câmara de ar se dissolvesse no líquido. Os microorganismos respiraram este oxigênio dissolvido na amostra durante o processo de degradação da matéria orgânica, exalando  $\text{CO}_2$ , que foi absorvido pelos grânulos de NaOH p.a contido em um reservatório de borracha, produzindo uma diferença de pressão na garrafa, que foi medida pelo sensor Oxitop, cujo sistema realizou a leitura digital e conversão dos valores para  $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ .

Foi necessário preparar as soluções:

#### **a. Solução Tampão de Fosfato**

Dissolveu em aproximadamente 600 mL de água destilada 8,5 g de fosfato monobásico de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a), 21,75 g de fosfato dibásico de potássio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$  p.a), 33,4 g de fosfato dibásico de sódio heptahidratado ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a) e 1,7 g de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a). Transferiu para um balão volumétrico de 1000 mL e completou o volume com água destilada.

#### **b. Solução de Sulfato de Magnésio ( $\text{MgSO}_4$ )**

Dissolveu 22,5 g de sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a) em aproximadamente 800 mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.

#### **c. Solução de Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ )**

Dissolveu 27,5 g de cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$  p.a) em aproximadamente 800 mL de água, transferiu para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.

d. Solução de Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3$ )

Dissolveu 0,25 g de cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a) em aproximadamente 800 mL de água, transferiu para um balão volumétrico de 1000 mL e completou o volume com água destilada.

e. Solução de Cloreto de Amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

Dissolveu 38,2 g de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a) em aproximadamente 800 mL de água, neutralizou o pH para 7,0 com KOH, transferiu para um balão volumétrico de 1000 mL e completou o volume com água destilada.

Foi necessário conhecer o valor da DQO da amostra ou a faixa de DBO esperada e de acordo com estes valores observou na Tabela 28, o volume da amostra a ser transferida para a garrafa de Oxitop.

Tabela 29 – Especificação dos valores de amostra e o fator de escala OXITOP utilizados na quantificação de DBO, a partir do procedimento OXITOP segundo as faixas de DBO.

<b>DBO esperada (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Volume de amostra (mL)</b>	<b>Fator de escala OXITOP</b>
0 – 40	432	1
0 – 80	365	2
0 – 200	250	5
0 – 400	164	10
0 – 800	97	20,1
0 – 2000	43,5	50,3
0 – 4000	22,7	100,5

Garrafa 1 (teste da água de diluição)

- Faixa: 0 – 40 mg/L
- Fator: 1
- Composição: 1 mL de solução tampão de fosfato, 1 mL de solução de cloreto de amônio, 1 mL de solução de cloreto de cálcio, 1 mL de solução de sulfato de magnésio, 1 mL de solução de cloreto férrico e 427 mL de água destilada.

O valor da DBO máximo deveria ser 4 mg/L. Se o valor da DBO de água de diluição desse maior que o estipulado o ensaio era repetido.

Garrafa 2 (teste da semente)

- Faixa: 0 – 40 mg/L
- Fator: 1
- Composição: 1 mL de solução tampão de fosfato, 1 mL de solução de cloreto de amônio, 1 mL de solução de cloreto de cálcio, 1 mL de solução de sulfato de magnésio, 1 mL de solução de cloreto férrico, 2 mL de semente e 427 mL de água destilada.

O valor da DBO da semente deveria estar entre 4 e 20 mg/L.

Garrafa 4 (teste da amostra)

- Faixa: (Tabela 29)
- Fator: (Tabela 29)
- Composição: 1 mL de solução tampão de fosfato, 1 mL de solução de cloreto de amônio, 1 mL de solução de cloreto de cálcio, 1 mL de solução de sulfato de magnésio, 1 mL de solução de cloreto férrico, 2 mL de semente, volume da alíquota da amostra e volume restante de água destilada.

Ajustou o pH da amostra para o neutro. Colocou a barra magnética dentro da garrafa e adicionou de 2 a 4 pastilhas de NaOH (p.a) no reservatório de borracha. Colocou o reservatório com cuidado na boca da garrafa, fechou a garrafa com o sensor e colocou sobre o sistema de agitação. Após ligar o sistema de agitação e verificar os agitadores, pressionou simultaneamente as teclas M e S até que aparecesse no visor do sensor “00”.

A concentração final da  $DBO_5$  foi dada após o término da análise no leitor do sensor do Oxitop com um limite de 0 – 4000 mg  $O_2.L^{-1}$ .

$$DBO_5 = \left\{ DBO_V - \left[ DBO_S \times \left( \frac{V_S}{V_C} \right) \right] \right\} \times \left( \frac{VTG}{AA} \right) \times F \quad (\text{Equação 36})$$

Em que,

$DBO_5$  é a demanda biológica de oxigênio de uma amostra qualquer em mg/L;

$DBO_V$  é a demanda biológica de oxigênio lida no visor multiplicada pelo fator de escala OXITOP (Tabela 29) em mg/L;

$DBO_S$  é a demanda biológica de oxigênio da semente (garrafa 2) em mg/L;

$V_S$  é o volume da semente em cada amostra em mL;

$V_C$  é o volume da semente na garrafa 2 em mL;

$VTG$  é o volume total da garrafa em mL;

$AA$  é a alíquota da amostra na garrafa em mL;

$F$  é o fator de diluição da amostra.

## ANEXO A4

### Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para realizar quantificar a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica e inorgânica oxidável de um efluente industrial ou doméstico foi necessário preparar as soluções:

#### a. Solução de Digestão - alta concentração

Pesou 15,0773 g de  $K_2Cr_2O_7$  (dicromato de potássio) e manteve na estufa por 2 h a 150 °C, deixou o dicromato de potássio esfriar em dessecador e após esfriar pesou 10,1264 g de dicromato de potássio seco e diluiu em 500 mL de água destilada em balão volumétrico de 1000 mL. Adicionou vagarosamente pela parede do balão volumétrico 167 mL de ácido sulfúrico concentrado e em seguida 33,3003 g de  $HgSO_4$  e completou o volume do balão com água destilada. O procedimento foi realizado na capela e armazenou em frasco escuro ou fosco em temperatura ambiente.

#### b. Solução de ácido sulfúrico

Pesou 10,11 g de  $Ag_2SO_4$ , cristais ou pó, e adicionou em 1 L de  $H_2SO_4$  concentrado ainda lacrado (novo) e deixou repousar por 2 dias (o repouso pode variar de 1 a 2 dias) para ocorrer a mistura. A solução foi armazenada no próprio frasco de ácido sulfúrico concentrado e mantido em geladeira.

$$densidade\ H_2SO_4 = 1,8356\ \frac{g}{cm^3} = 1,8356\ \frac{kg}{L} \quad (\text{Equação 37})$$

#### c. Solução de Biftalato de Potássio (curva de calibração)

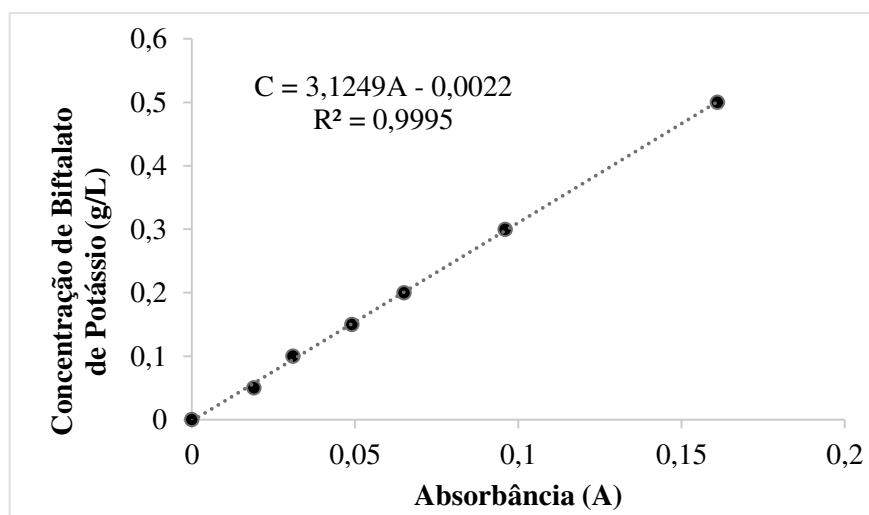
Pesou 1,5054 g de biftalato de potássio e deixou secar na estufa por 24 h a 110 °C. Após 24 h, preparou 6 soluções de biftalato de potássio nas concentrações 0,425 g/L, 0,255 g/L, 0,170 g/L, 0,1275 g/L, 0,0855 g/L e 0,0425 g/L. As soluções foram mantidas em frascos na geladeira por manter estável enquanto refrigeradas, mas não indefinidamente e a cada 7 dias foram refeitas. Estas soluções são somente para a montagem da curva de calibração.



Tabela 30 – Valores referências de carbono orgânico total (COT) de cada solução de biftalato de potássio e suas respectivas absorbâncias em 600 nm para curva de calibração.

Solução de biftalato de potássio	COT	Absorbâncias (A)
0	0 $\mu\text{gO}_2$ (somente reagente + água destilada)	0
0,4250 g/L	500 $\mu\text{gO}_2/\text{mL}$ = 500 $\text{mgO}_2/\text{L}$	0,161
0,2550 g/L	300 $\mu\text{gO}_2/\text{mL}$ = 300 $\text{mgO}_2/\text{L}$	0,096
0,1700 g/L	200 $\mu\text{gO}_2/\text{mL}$ = 200 $\text{mgO}_2/\text{L}$	0,065
0,1275 g/L	150 $\mu\text{gO}_2/\text{mL}$ = 150 $\text{mgO}_2/\text{L}$	0,049
0,0855 g/L	100 $\mu\text{gO}_2/\text{mL}$ = 100 $\text{mgO}_2/\text{L}$	0,031
0,0425 g/L	50 $\mu\text{gO}_2/\text{mL}$ = 50 $\text{mgO}_2/\text{L}$	0,019

Figura 30 – Valores referências de carbono orgânico total (COT) de cada solução de biftalato de potássio e suas respectivas absorbâncias em 600 nm.



d. Amostra de sobrenadante em estudo

O sobrenadante foi ser diluído em balão volumétrico em proporção de acordo com o tipo de efluente em estudo.

Após o preparo das soluções, foram separados tubos de vidro de 10 mL com tampa. Esses tubos foram lavados com água e sabão e ambientados com água destilada em seguida, foram adicionadas as soluções da seguinte forma, em triplicata:

- i. Solução em branco ou zero: 2,5 mL de água destilada + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração (dicromato) + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata. Tampou com veda-rosca e depois rosqueou a tampa em cada tubo. Esta amostra serve para calibrar e zerar o espectrofotômetro antes de analisar as amostras.

- ii. Para cada sobrenadante diluído coletou 2,5 mL e transferiu para 1 tubo de 10 mL (fez isso em triplicata - 3 tubos para cada balão com amostra diluída), adicionou 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de ácido sulfúrico com sulfato de prata (item b) em cada tubo. Tampou com veda-rosca e depois rosqueou a tampa em cada tubo.
- iii. Para a curva de calibração preparou os 18 tubos com as soluções de biftalato de potássio da seguinte maneira:
  - Em três tubos de 10 mL, adicionou 2,5 mL de solução a 0,425 g/L + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico para cada tubo e reservou.
  - Em três tubos de 10 mL, adicionou 2,5 mL de solução a 0,085 g/L + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico para cada tubo e reservou.
  - Em três tubos de 10 mL, adicionou 2,5 mL de solução a 0,0425 g/L + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico para cada tubo e reservou.
  - Em três tubos de 10 mL, adicionou 2,5 mL de solução a 0,1275 g/L + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico para cada tubo e reservou.
  - Em três tubos de 10 mL, adicionou 2,5 mL de solução a 0,170 g/L + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico para cada tubo e reservou.
  - Em três tubos de 10 mL, adicionou 2,5 mL de solução a 0,255 g/L + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico para cada tubo e reservou.

Tampou cada tubo com veda-rosca por três vezes e colocou a tampa. Generalizando, sempre quando for analisar no espectrofotômetro deve ter a curva de calibração, preparar a solução em branco e a solução da amostra em estudo da seguinte forma: (2,5 mL do branco ou 2,5 mL da amostra em estudo ou 2,5 mL de solução para a montagem da curva) + 1,5 mL de solução de digestão + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata.

Deixou o digestor ligado por 30 min até atingir a temperatura de 150 °C, girou cada tubo uma vez da posição de 90 ° até a posição 180 ° e retornou a posição de 90 ° vagarosamente ou até sua homogeneização e colocou no digestor por duas horas na capela e

com exaustor ligado. Após 2 h retirou os tubos com cuidado e colocou no suporte de tubos e deixou esfriar em ambiente escuro e na temperatura ambiente por 1 h.

Após resfriar, retirou as tampas e o veda-rosca e fez leitura no espectrofotômetro a 600 nm. Obtendo as absorbâncias, e conhecendo as concentrações das soluções de biftalato de potássio construiu a curva no Excel e obteve equação linear. Com a curva de calibração obtida e os valores de absorbâncias das amostras sobrenadantes coletadas e analisadas pôde determinar a concentração de cada amostra em termos de DQO.

$$C = (3,1249A - 0,0022) \times d \times 1000 \quad (\text{Equação 38})$$

Na qual,

$C$  é a concentração em mg/L em termos de DQO;

$A$  é a absorbância;

$d$  é o fator de diluição da amostra.

Após digerir, as amostras apresentaram apresentar a cor amarela, verde ou azul. A cor verde ou azul indicou que sua amostra está concentrada e precisa ser mais diluída, mas isso dependeu de cada amostra e do objetivo em estudo.

## ANEXO A5

### Fósforo

Foi usado um espectrofotômetro adequado para as medidas a 420 nm, com células de 20 mm de caminho ótico. Este método se baseou na medida fotométrica da cor amarelada do ácido molibdovanadofosfórico, desenvolvida na amostra. A intensidade da cor é proporcional à concentração de ortofosfato presente.

Foi necessário preparar as soluções:

a. Solução de vanadomolibdato de amônio

Dissolveu 40 g de molibdato de amônio  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  em 400 mL de água e 1 g de metavanadato de amônio  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  em uma mistura de 300 mL de água e 200 mL de ácido nítrico concentrado. Após adicionou a primeira solução à segunda, misturou e diluiu para 1000 mL de água.

b. Solução-Estoque de Fósforo (1 mL = 0,05 mg de fósforo)

Dissolver em água 0,297 g grama de fosfato diácido de potássio  $(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ , seco por 1 h em estufa a 105 °C, e avolumar para 1 L de água.

c. Solução-Padrão de Fósforo (1 mL = 0,025 mg de fósforo)

Diluiu 500 mL da Solução-Estoque para exatamente 1 L com água.

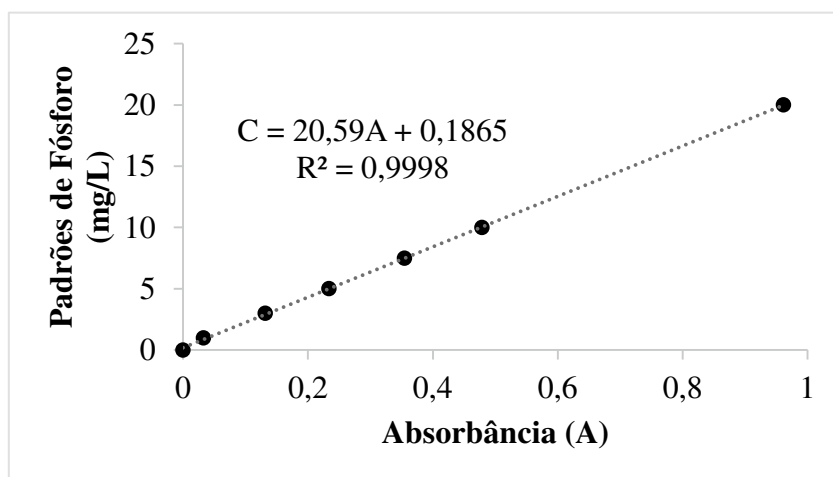
Pipetou 0 mL, 2mL, 6 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL e 40 mL da solução-padrão fósforo para uma série de balões volumétricos de 50 mL e completou o volume até a marca com água destilada, com a finalidade de preparar os padrões contendo 0 mg/L, 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7,5 mg/L, 10 mg/L e 20 mg/L de fósforo.

Transferiu os 50 mL das amostras para frascos erlenmayer de 250 mL. Adicionou 25 mL de solução vanadomolibdato de amônio e misturou bem. Após esperar 2 min para o desenvolvimento da cor, mediu a absorbância usando como branco 50 mL de água similarmente ao procedimento para a amostra.

Tabela 31 – Valores referências de soluções-padrão de fósforo e suas respectivas absorvâncias em 420 nm para construção da curva de calibração.

<b>Padrões de Fósforo (mg/L)</b>	<b>Absorbância (A)</b>
20	0,962
10	0,479
7,5	0,355
5	0,234
3	0,132
1	0,033
0	0

Figura 31 – Valores referências de soluções-padrão de fósforo e suas respectivas absorvâncias em 420 nm.



Transferiu 50 mL da mostra límpida filtrada para um frasco erlenmeyer de 250 mL. Adicionou 25 mL de solução vanadomolibdato de amônio e misturou bem. Após esperar 2 min para o desenvolvimento da cor, mediu a absorvância e registrou a concentração de fósforo indicado pela curva de calibração.

$$C = (20,59A + 0,1865) \times \frac{50}{V} \quad (\text{Equação 39})$$

Em que,

$C$  é a concentração, em mg/L, de fósforo presente na amostra;

$A$  é a absorvância;

$V$  é o volume da amostra, em mL.

## ANEXO A6

### Índice Volumétrico do Lodo

O índice volumétrico do lodo (IVL), define-se como o volume ocupado por 1 g de lodo após uma decantação de 30 min.

$$IVL = \frac{V_{ls}}{STS} \times 10^3 \quad (\text{Equação 40})$$

Em que,

$IVL$  é o índice volumétrico do lodo em mL/g;

$V_{ls}$  é o volume de lodo sedimentado em mL/L;

$STS$  é a concentração de sólidos totais em suspensão da amostra em mg/L.

## ANEXO A7

### Método de extração por solvente (extração soxhlet)

Foi necessário preparar a solução de diclorometano/metanol (93:7). Em um balão de 1000 mL misturou 930 mL de diclorometano e 70 mL de metanol.

Colocou um papel de filtro num funil de Buchner e por cima dele um disco de cambraia (umedecia o conjunto papel de filtro + cambraia com água destilada para pressionar para a completa vedação).

Por este filtro passou 100 mL de terra diatomácea com auxílio de uma bomba a vácuo, distribuindo em uma camada uniforme. Depois lavou com 100 mL de água destilada e continuava com o vácuo até a remoção completa da água.

Filtrou o volume de amostra através do filtro preparado no vácuo. Com o auxílio de uma pinça transferiu o filtro para um vidro de relógio. Dobrou o papel de filtro e introduziu no cartucho de extração, que, posteriormente, foi levado à estufa por 40 °C por um período 1 dia.

Pesou o balão de extração previamente seco em estufa a 105 °C por 2 h. Acrescentou 100 mL de solvente orgânico (solução diclorometano/metanol) e conectou ao aparelho Soxhlet com o cartucho previamente no seu interior. O período de extração foi de 5 horas.

Evaporou o solvente na capela em banho maria de 70 °C. O balão com resíduo remanescente foi esfriado em dessecador por 2 horas e posteriormente pesado.

$$O\&G\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{P_1 - P_2}{V_{amostra}} \times 1000 \quad (\text{Equação 41})$$

Em que,

$P_1$  é o peso do balão com o resíduo em mg;

$P_2$  é o peso do balão vazio em mg;

$V_{amostra}$  é o volume de amostra em mL.

## **ANEXO A8**

### **Determinação de resíduos sedimentáveis**

O método se baseia na sedimentação dos resíduos em suspensão devido a influência da gravidade e o resultado expressa-se em mL/L. Apresenta sensibilidade na faixa de 1 mL/L/h.

Utilizou um cone de Imhoff com capacidade de 1 L. Homogeneizou 1 L da amostra de efluente e colocou no cone. Em seguida, deixou em repouso durante 45 min, passou cuidadosamente o bastão de vidro pelas paredes do cone, esperou mais 15 min leu diretamente no cone Imhoff em mL/L ( $V_{LS}$ ).



## ANEXO A9

### Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos

Para a determinação de sólidos suspensos voláteis (SSV), fez a secagem da cápsula de porcelana vazia por 30 minutos a 550 °C na mufla. Após secagem, deixou a mesma esfriar no dessecador de sílica gel, aferiu seu peso ( $P_1$ ) e manteve no dessecador até o momento de utilizá-la. 40 ou 20 mL de amostra coletada foram centrifugados por 1x por 20 min a 8000 rpm e retirou com espátula o inóculo (precipitado) formado no fundo do tubo da centrífuga e colocou na cápsula previamente seca, e deixou na estufa por 24 horas a 105 °C. Após 24 h, retirou da estufa e esfriou dentro do dessecador, aferiu sua massa ( $P_2$ ) e colocou na mufla (calcinação) por 30 min a 550 °C. Transferiu para o dessecador, deixou esfriar e aferiu sua massa ( $P_3$ ).

O volume de amostra coletada dependerá de cada experimento e os traços de inóculo que permanecer no tubo podem ser lavados com água destilada e adicionar na cápsula a fim de evitar a perda de amostra de inóculo.

Para quantificação de células foram feitos os seguintes cálculos:

a. Sólidos Totais em Suspensão (SST)

$$SST \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{P_2 - P_1}{V(mL)} \times 10^6 \quad (\text{Equação 42})$$

b. Sólidos em Suspensão a 550 °C (SSF)

$$SSF \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{P_3 - P_1}{V(mL)} \times 10^6 \quad (\text{Equação 43})$$

c. Sólidos Voláteis em Suspensão a 550 °C (SSV)

$$SSV = SST - SSF \quad (\text{Equação 44})$$

Nas quais,

$SST$  é a massa da cápsula com inóculo após 24 h na estufa a 105 °C;

$SSF$  é a massa da cápsula vazia e seca a 550 °C por 30 minutos;

$V$  é o volume da amostra sobrenadante em mL.

## ANEXO A10

### Peróxido de hidrogênio

As concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual dos POAs realizados foram determinadas através de metodologia espectrofotométrica baseado na formação do cátion peroxovanádio (que absorve fortemente em 446 nm) após reação com metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) em meio ácido.

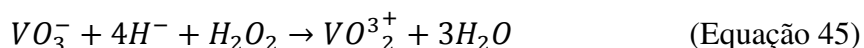
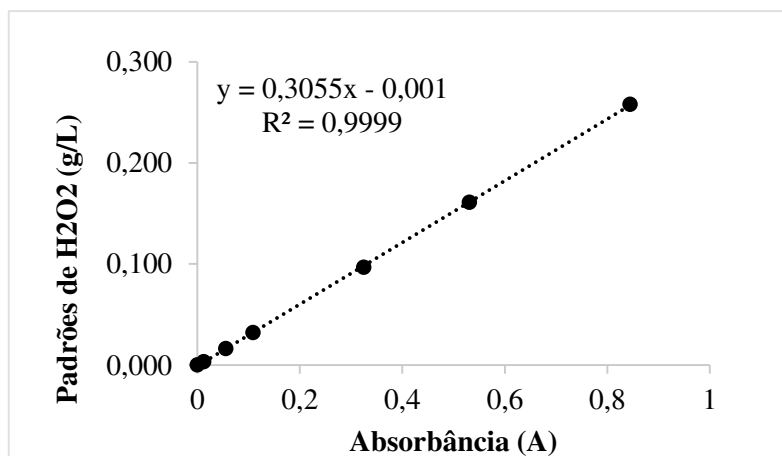


Tabela 32 – Valores referências de soluções-padrão de peróxido de hidrogênio e suas respectivas absorbâncias em 446 nm para construção da curva de calibração.

<b>Padrões de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g/L)</b>	<b>Absorbância (A)</b>
0,258	0,845
0,161	0,531
0,097	0,325
0,032	0,109
0,016	0,056
0,003	0,013
0	0

Figura 32 – Valores referências de soluções-padrão de peróxido de hidrogênio e suas respectivas absorbâncias em 446 nm.



As soluções analíticas contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a elaboração da curva de calibração preparadas em água por diluição apropriada do reagente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v).

Uma solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo 1,17 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  em 5,56 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9 mol/L e completando-se o volume até 100 mL com água.

A determinação foi feita adicionando-se 2 mL da solução de vanadato de amônio e 4 mL de amostra. Após esperar 10 min era feita a leitura no espectrofotometro.

$$C = (0,3055A - 0,001) \times F \quad (\text{Equação 46})$$

Em que,

$C$  é a concentração de peróxido de hidrogênio em g/L;

$A$  é a absorbância;

$F$  é o fator de diluição da amostra.

---

## **ANEXO B**

### **Resultados Experimentais pré-tratamento 2: POAs**

---

## ANEXO B1

### Resultados experimentos exploratórios POA Fenton

Tabela 33 – Resultado do monitoramento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o POA Fenton do soro pré-coagulado com Tanfloc a uma razão mássica H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO 1/3.

Tempo de reação (min)	Razão H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 20			Razão H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 33			Razão H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 50		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual
0	15,66	-	100%	15,66	-	100%	15,66	-	100%
15	2,95	1,57	19%	3,94	0,01	25%	9,95	0,06	64%
30	1,029	0,09	7%	3,44	0,03	22%	9,66	0,02	62%
45	0,99	0,03	6%	3,11	0,02	20%	9,39	0,02	60%
60	0,97	0,05	6%	2,84	0,09	18%	8,83	0,12	56%
75	-	-	-	2,47	0,01	16%	8,52	0,20	54%
90	-	-	-	1,13	0,28	7%	8,10	0,16	52%
105	-	-	-	0,90	0,03	6%	7,72	0,06	49%
120	-	-	-	0,85	0,03	5%	7,25	0,20	46%
135	-	-	-	0,84	0,04	5%	6,91	0,55	44%
150	-	-	-	0,84	0,04	5%	6,12	1,27	39%
165	-	-	-	-	-	-	5,81	1,24	37%
180	-	-	-	-	-	-	5,61	1,17	36%
195	-	-	-	-	-	-	5,44	1,08	35%
210	-	-	-	-	-	-	5,31	1,05	34%
225	-	-	-	-	-	-	4,59	1,44	29%
240	-	-	-	-	-	-	4,28	1,29	27%
255	-	-	-	-	-	-	3,46	1,03	22%
270	-	-	-	-	-	-	2,75	1,33	18%
285	-	-	-	-	-	-	1,91	0,32	12%
300	-	-	-	-	-	-	0,90	0,24	6%
315	-	-	-	-	-	-	0,58	0,06	4%
330	-	-	-	-	-	-	0,58	0,06	4%

Tabela 34 – Resultado da avaliação da DQO para o POA Fenton do soro de queijo pré-coagulado com Tanfloc a uma razão mássica  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$  1/3.

Tempo de reação (min)	Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 33$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 50$		
	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida
0	45,72	-	0%	45,72	0,66	0%	45,72	0,66	0%
15	39,31	0,44	14%	38,99	0,01	15%	44,05	0,44	4%
30	35,40	0,22	23%	37,75	0,44	17%	42,17	0,01	8%
45	34,78	0,22	24%	37,43	0,44	18%	41,24	0,22	10%
60	34,78	0,22	24%	36,50	0,01	20%	40,40	0,22	12%
75	-	-	-	35,56	0,01	22%	40,09	0,01	12%
90	-	-	-	35,25	0,01	23%	39,78	0,66	13%
105	-	-	-	34,94	0,01	24%	39,15	0,01	14%
120	-	-	-	34,78	0,22	24%	38,84	0,22	15%
135	-	-	-	34,47	0,22	25%	38,42	0,22	16%
150	-	-	-	34,47	0,22	25%	38,32	0,22	16%
165	-	-	-	-	-	-	37,80	0,01	17%
180	-	-	-	-	-	-	37,59	0,01	18%
195	-	-	-	-	-	-	37,28	0,22	18%
210	-	-	-	-	-	-	36,76	0,01	20%
225	-	-	-	-	-	-	36,44	0,01	20%
240	-	-	-	-	-	-	36,34	0,01	21%
255	-	-	-	-	-	-	36,03	0,22	21%
270	-	-	-	-	-	-	35,61	0,22	22%
285	-	-	-	-	-	-	34,99	0,22	23%
300	-	-	-	-	-	-	34,78	0,22	24%
315	-	-	-	-	-	-	34,78	0,22	24%
330	-	-	-	-	-	-	34,78	0,22	24%

Tabela 35 – Resultado do monitoramento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o POA Fenton do soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada a uma razão mássica H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO 1/3.

Tempo de reação (min)	Razão H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 20			Razão H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 33			Razão H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 50		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual
0	13,73	-	100%	13,73	-	100%	13,73	-	100%
15	3,91	1,32	29%	3,08	0,03	22%	4,09	0,03	30%
30	0,80	0,05	6%	2,11	0,22	15%	3,90	0,01	28%
45	0,77	0,08	6%	1,08	0,05	8%	3,60	0,09	26%
60	0,77	0,08	6%	0,77	0,03	6%	3,24	0,21	24%
75	-	-	-	0,56	0,04	4%	2,81	0,80	20%
90	-	-	-	0,55	0,04	4%	2,35	0,76	17%
105	-	-	-	-	-	-	1,68	1,38	12%
120	-	-	-	-	-	-	1,41	1,16	10%
135	-	-	-	-	-	-	1,06	0,67	8%
150	-	-	-	-	-	-	0,75	0,23	5%
165	-	-	-	-	-	-	0,60	0,04	4%
180	-	-	-	-	-	-	0,57	0,01	4%
195	-	-	-	-	-	-	0,56	0,02	4%
210	-	-	-	-	-	-	0,56	0,02	4%



Tabela 36 - Resultado da avaliação da DQO para o POA Fenton do soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada a uma razão mássica  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$  1/3.

Tempo de reação (min)	Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 33$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 50$		
	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida
0	40,09	0,66	0%	40,09	0,66	0%	40,09	0,66	0%
15	34,94	0,01	13%	39,57	0,22	1%	39,93	0,01	0%
30	30,09	0,22	25%	37,07	0,01	8%	39,47	0,22	2%
45	29,94	0,01	25%	34,47	0,22	14%	38,22	0,22	5%
60	29,94	0,01	25%	29,99	0,22	25%	37,43	0,44	7%
75	-	-	-	27,90	0,22	30%	36,65	0,22	9%
90	-	-	-	27,80	0,01	30%	36,18	0,01	10%
105	-	-	-	-	-	-	36,03	0,22	10%
120	-	-	-	-	-	-	35,56	0,01	11%
135	-	-	-	-	-	-	35,40	0,22	12%
150	-	-	-	-	-	-	34,47	0,22	14%
165	-	-	-	-	-	-	33,99	0,01	15%
180	-	-	-	-	-	-	30,56	0,01	24%
195	-	-	-	-	-	-	30,40	0,22	24%
210	-	-	-	-	-	-	30,40	0,22	24%

Tabela 37 – Resultado do monitoramento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para o POA Fenton do Soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada a uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  33.

Tempo de reação (min)	Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 1/3$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 1/4$		
	$\text{H}_2\text{O}_2$ média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ residual	$\text{H}_2\text{O}_2$ média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ residual
0	13,73	-	100%	10,56	-	100%
15	3,08	0,03	22%	5,30	0,06	50%
30	2,11	0,22	15%	4,89	0,11	46%
45	1,08	0,05	8%	4,11	0,37	39%
60	0,77	0,03	6%	3,05	0,36	29%
75	0,56	0,04	4%	2,75	0,52	26%
90	0,55	0,04	4%	1,99	0,54	19%
105	-	-	-	1,25	0,94	12%
120	-	-	-	0,96	0,43	9%
135	-	-	-	0,67	0,05	6%
150	-	-	-	0,67	0,05	6%

Tabela 38 – Resultado da avaliação da DQO para o POA Fenton do Soro de queijo pré-coagulado com semente de mamão processada a uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  33.

Tempo de reação (min)	Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 1/3$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 1/4$		
	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida
0	40,09	0,66	0%	44,88	0,26	0%
15	39,57	0,22	1%	43,94	0,04	2%
30	37,07	0,01	8%	40,40	0,40	10%
45	34,47	0,22	14%	38,95	0,26	13%
60	29,99	0,22	25%	38,32	0,14	15%
75	27,90	0,22	30%	38,01	0,04	15%
90	27,80	0,01	30%	37,69	0,14	16%
105	-	-	-	37,07	0,04	17%
120	-	-	-	36,55	0,04	19%
135	-	-	-	36,55	0,04	19%
150	-	-	-	36,55	0,04	19%

## ANEXO B2

### Resultados delineamento de composto central (DCC) POA Fenton

Tabela 39 – Resultados com os desvios e as respectivas reduções de COT e DQO, e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual dos experimentos propostos no DCC (POA Fenton).

Exp.	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	COT médio (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	COT reduzido	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> médio (M)	Desvio Padrão (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual
1	24,15	0,88	<b>46,93 %</b>	11,66	0,34	<b>38,97 %</b>	0,0065	0,0002	<b>0,52 %</b>
2	20,35	1,14	<b>55,28 %</b>	10,16	0,17	<b>46,78 %</b>	0,0071	0,0004	<b>0,57 %</b>
3	36,50	0,99	<b>19,80 %</b>	14,42	0,40	<b>24,52 %</b>	0,2690	0,0042	<b>21,52 %</b>
4	20,20	1,14	<b>55,62 %</b>	10,48	0,37	<b>45,14 %</b>	0,1215	0,1121	<b>9,72 %</b>
5	17,02	1,02	<b>62,60 %</b>	8,99	0,08	<b>52,95 %</b>	0,0074	0,0005	<b>0,43 %</b>
6	16,29	0,69	<b>64,21 %</b>	8,49	0,45	<b>55,53 %</b>	0,0045	0,0000	<b>0,26 %</b>
7	19,62	0,78	<b>56,88 %</b>	9,62	0,11	<b>49,64 %</b>	0,1822	0,0218	<b>10,41 %</b>
8	17,90	0,64	<b>60,66 %</b>	8,99	0,38	<b>52,95 %</b>	0,1309	0,0318	<b>7,48 %</b>
9	22,12	1,63	<b>51,39 %</b>	10,92	0,27	<b>42,83 %</b>	0,0031	0,0004	<b>0,28 %</b>
10	13,63	0,86	<b>70,04 %</b>	7,13	0,08	<b>62,65 %</b>	0,0051	0,0012	<b>0,26 %</b>
11	18,43	1,21	<b>59,51 %</b>	8,54	0,07	<b>55,30 %</b>	0,0050	0,0001	<b>0,33 %</b>
12	19,41	0,60	<b>57,34 %</b>	8,65	0,47	<b>54,69 %</b>	0,1119	0,0022	<b>7,46 %</b>
13	20,40	1,26	<b>55,17 %</b>	9,02	0,30	<b>52,76 %</b>	0,1231	0,0259	<b>8,21 %</b>
14	18,74	0,76	<b>58,83 %</b>	8,81	0,29	<b>53,88 %</b>	0,0048	0,0009	<b>0,32 %</b>
15	18,11	0,63	<b>60,20 %</b>	8,87	0,37	<b>53,54 %</b>	0,0045	0,0000	<b>0,30 %</b>
16	18,32	0,33	<b>59,74 %</b>	9,17	0,28	<b>52,00 %</b>	0,0043	0,0008	<b>0,29 %</b>
17	18,69	0,36	<b>58,94 %</b>	8,98	0,25	<b>52,98 %</b>	0,0054	0,0002	<b>0,36 %</b>

## ANEXO B3

### Resultados estudo POA foto-Fenton

Tabela 40 – Resultados do monitoramento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual no estudo POA foto-Fenton a razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 55.

Tempo de reação (min)	POA foto-Fenton “desfocalizado”			POA foto-Fenton “focalizado”			POA foto-Fenton dobro amostragem		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> média (mM)	Desvio Padrão (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> média (mM)	Desvio Padrão (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> média (mM)	Desvio Padrão (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual
0	1920,00	-	100%	1920,00	-	100%	1920,00	-	100%
15	1304,61	15,62	68%	108,23	2,13	6%	151,53	3,46	8%
30	421,43	36,96	22%	3,20	0,09	0%	2,87	0,54	0%
45	49,03	24,77	3%	2,48	1,18	0%	0,78	0,57	0%
60	11,30	2,67	1%	3,92	0,16	0%	0,03	0,54	0%
75	5,19	0,38	0%	3,92	0,67	0%	0,78	0,28	0%
90	4,12	0,67	0%	1,76	0,92	0%	0,48	0,40	0%

Tabela 41 – Resultados da avaliação da redução da DQO no estudo POA foto-Fenton a razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 55.

Tempo de reação (min)	POA foto-Fenton “desfocalizado”			POA foto-Fenton “focalizado”			POA foto-Fenton dobro amostragem		
	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida
0	45,82	-	0%	45,82	-	0%	45,82	-	0%
15	36,45	3,03	20%	18,43	1,69	60%	19,05	0,88	58%
30	28,16	2,64	39%	14,36	1,69	69%	16,03	2,50	65%
45	25,40	3,31	45%	14,68	1,66	68%	16,45	1,86	64%
60	23,74	3,54	48%	14,47	1,97	68%	16,24	3,09	65%
75	16,29	0,67	64%	14,47	2,03	68%	16,55	0,14	64%
90	16,50	0,56	64%	15,20	2,75	67%	15,61	0,26	66%

Tabela 42 – Resultados do monitoramento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual em experimentos POA foto-Fenton “focalizado” a razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  variadas.

Tempo de reação (min)	Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 65$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 75$		
	$\text{H}_2\text{O}_2$ média (mM)	Desvio Padrão (mM)	$\text{H}_2\text{O}_2$ residual	$\text{H}_2\text{O}_2$ média (mM)	Desvio Padrão (mM)	$\text{H}_2\text{O}_2$ residual
0	1920,00	-	100%	1920,00	-	100%
15	145,54	2,80	8%	1365,45	48,58	71%
30	7,57	3,51	0%	34,04	27,69	2%
45	2,18	0,43	0%	1,10	2,39	0%
60	3,02	0,08	0%	1,34	0,83	0%
75	4,81	0,08	0%	0,62	0,83	0%
90	1,22	0,27	0%	0,98	0,90	0%

Tempo de reação (min)	Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 85$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 95$		
	$\text{H}_2\text{O}_2$ média (mM)	Desvio Padrão (mM)	$\text{H}_2\text{O}_2$ residual	$\text{H}_2\text{O}_2$ média (mM)	Desvio Padrão (mM)	$\text{H}_2\text{O}_2$ residual
0	1920,00	-	100%	1920,00	-	100%
15	1885,37	40,06	98%	1908,13	26,99	99%
30	74,28	57,23	4%	1544,28	92,21	80%
45	1,94	0,69	0%	627,70	49,46	33%
60	0,82	0,54	0%	29,48	15,13	2%
75	0,14	0,27	0%	3,49	1,70	0%
90	0,14	0,27	0%	2,18	0,21	0%

Tabela 43 – Resultados da avaliação da redução da DQO em experimentos POA foto-Fenton “focalizado” a razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  variadas.

Tempo de reação (min)	Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 65$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 75$		
	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida
0	45,82	-	0%	45,82	-	0%
15	17,59	3,87	62%	25,09	2,26	45%
30	16,03	3,30	65%	16,55	0,14	64%
45	14,57	1,32	68%	16,13	0,43	65%
60	13,53	0,86	70%	14,68	0,14	68%
75	15,20	1,04	67%	15,09	0,40	67%
90	13,43	0,26	71%	15,09	0,22	67%

Tempo de reação (min)	Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 85$			Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 95$		
	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida	DQO média (g/L)	Desvio Padrão (g/L)	DQO reduzida
0	45,82	-	0%	45,82	-	0%
15	44,36	0,14	3%	44,99	1,19	2%
30	16,03	0,72	65%	42,70	0,43	7%
45	16,24	2,33	65%	27,80	2,08	39%
60	17,70	1,19	61%	22,80	1,56	50%
75	14,57	0,43	68%	16,13	2,17	65%
90	15,20	0,14	67%	17,07	0,43	63%

---

## **ANEXO C**

### **Resultados Tratamento Biológico Anaeróbio**

---

## ANEXO C1 – Aclimação

Tabela 44 - Período de aclimação do lodo anaeróbio.

pH = 6,5 – 7	ABS 1	ABS 2	ABS MÉD	DQO (mg/L)	DQO removida	Alimentação	VOLUME	NaHCO <sub>3</sub>
<b>ALIMENTAÇÃO 1</b>	<b>0,157</b>	<b>0,156</b>	<b>0,1565</b>	<b>4868,47</b>	<b>0,00%</b>		5 L	3 g/L
DIA 3	0,102	0,102	0,102	3165,40	34,98%			
DIA 9	0,108	0,12	0,114	3540,39	27,28%			
DIA 10	0,11	0,112	0,111	3446,64	29,20%			
DIA 11	0,107	0,099	0,103	3196,65	34,34%	10% soro		
DIA 12	0,09	0,089	0,0895	2774,78	43,00%	90% água		
DIA 15	0,079	0,081	0,08	2477,92	49,10%			
DIA 18	0,062	0,058	0,06	1852,94	61,94%			
DIA 21	0,046	0,043	0,0445	1368,58	71,89%			
<b>ALIMENTAÇÃO 2</b>	<b>0,106</b>	<b>0,103</b>	<b>0,1045</b>	<b>16217,60</b>	<b>0,00%</b>		10 L	7 g/L
DIA 24	0,045	0,044	0,0445	6842,90	57,81%			
DIA 27	0,035	0,034	0,0345	5280,45	67,44%	30% soro		
DIA 30	0,059	0,06	0,0595	4593,28	71,68%	70% água		
<b>ALIMENTAÇÃO 3</b>	<b>0,194</b>	<b>0,19</b>	<b>0,192</b>	<b>29889,04</b>	<b>0,00%</b>			
DIA 33	0,082	0,094	0,088	13639,56	54,37%			
DIA 36	0,137	0,136	0,1365	10608,72	64,51%	50% soro		
DIA 39	0,123	0,123	0,123	9554,07	68,03%	50% água		
DIA 42	0,071	0,059	0,065	5022,96	83,19%			
<b>ALIMENTAÇÃO 4</b>	<b>0,115</b>	<b>0,116</b>	<b>0,1155</b>	<b>35872,59</b>	<b>0,00%</b>		10 L	13 g/L
DIA 45	0,052	0,048	0,05	15404,50	48,46%			
DIA 48	0,03	0,028	0,029	8842,21	70,42%	70% soro		
						30% água		
<b>ALIMENTAÇÃO 5</b>	<b>0,152</b>	<b>0,154</b>	<b>0,153</b>	<b>47590,97</b>	<b>0,00%</b>			
DIA 51	0,069	0,071	0,07	21654,30	54,50%			
54	0,046	0,045	0,0455	13998,29	70,59%	90% soro		
						10% água		

## ANEXO C2 – Estudo da degradabilidade do efluente em reator UASB

Tabela 45 – Acompanhamento das respostas do estudo da degradabilidade do efluente em reator UASB.

<b>Dia de Operação</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>24</b>	<b>27</b>	<b>30</b>
pH saída	6,5	7,32	7,88	8,13	7,98	7,76	7,87	7,84	7,93	7,97	7,82	7,49	7,55	7,51
DQO removida	0	45%	55%	69%	71%	72%	75%	76%	77%	78%	80%	88%	91%	87%
AI/AP		-	-	0,13	-	-	0,12	-	-	0,11	0,12	0,13	0,11	0,11