

MAGNO DOS SANTOS PEREIRA

**FLOTAÇÃO POR AR E OZÔNIO DISSOLVIDOS NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDUSTRIAS
LÁCTEAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

P436f
2017
Pereira, Magno dos Santos, 1988-
Flotação por ar e ozônio dissolvidos no tratamento de efluentes de
indústrias lácteas / Magno dos Santos Pereira. - Viçosa, MG, 2017.
xiii, 111f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Alisson Carraro Borges.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Indústria de laticínios. 2. Laticínios - Processamento. 3.
Flotação. 4. Ozônio. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Engenharia Agrícola. Programa de Pós-graduação em Engenharia
Agrícola. II. Título.

CDD 22 ed. 637

MAGNO DOS SANTOS PEREIRA

FLOTAÇÃO POR AR E OZÔNIO DISSOLVIDOS NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE INDÚSTRIAS LÁCTEAS

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.


APROVADA: 25 de agosto de 2017.



André Pereira Rosa




Renato Ribeiro Siman



Catariny Cabral Aleman



Teresa Cristina Fonseca da Silva



Alisson Carraro Borges
(Orientador)

“Existem três classes de pessoas que são infelizes: a que não sabe e não pergunta, a que sabe e não ensina e a que ensina e não faz.”

(Buda)

A minha família, minha esposa Luane e aos meus amigos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder a vida, por me dar sabedoria para fazer minhas escolhas e por me guiar em todos os dias da minha vida, e à Nossa Senhora, por me carregar no colo em todos os momentos de aflição.

Aos meus pais, José Francisco e Maria Carolina pelos incentivos, apoio e dedicação que me permitiram chegar até aqui.

A minha mulher Luane Inês pelo constante apoio, conselhos e suporte em todos os momentos.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao meu orientador Alisson Carraro Borges, pela oportunidade, incentivo, ensinamentos, equilíbrio, abertura e cordialidade durante todo o doutorado.

Às minhas coorientadoras Lêda Rita D'Antonino Faroni e Fernanda Heleno pelo suporte, ajuda no planejamento e desenvolvimento do experimento e em todas as partes deste trabalho.

Aos membros da banca pela participação e sugestões feitas ao trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Pesquisa em Qualidade Ambiental (GPQA), Tamara, Amanda, Suymara, Denis, Erlon, Renan, Barbara, Vinicius e Fernanda.

Ao Simão, pelo apoio no laboratório, pelos bons momentos de conversa e ensinamentos prestados desde a graduação.

Ao Lucas pelo apoio e suporte durante o experimento.

Aos demais funcionários do DEA/UFV, pela eficiência, presteza e pela agradável convivência durante minha passagem por Viçosa.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1. Impactos ambientais causados pelas indústrias de laticínios e características do efluente gerado.	5
3.2. Legislação ambiental	10
3.3. Tecnologias usadas no tratamento de efluentes	11
3.3.1. Coagulação/Floculação	12
3.3.2. Flotação	14
3.3.3. Processos oxidativos avançados.....	21
3.3.4. Ozonização	22
3.3.5. Ozonização combinada O ₃ /H ₂ O ₂	31
3.4. Planejamento experimental e otimização de processos	32
3.5. REFERÊNCIAS	36
4. OTIMIZAÇÃO DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIOS SINTÉTICO	45
RESUMO	45
4.1. INTRODUÇÃO	47
4.2. MATERIAL E MÉTODOS	49
4.2.1. Efluente sintético utilizado	49
4.2.2. Preparação do ELS para os ensaios de flotação	50
4.2.3. Processo de flotação e sistema utilizado	51
4.2.4. Planejamento experimental	52
4.2.5. Descrição das etapas do experimento.....	54
4.2.6. Otimização da resposta e validação dos modelos	56
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56

4.3.1. Experimento fatorial fracionado	56
4.3.2. Delineamento composto central rotacional usado para otimização da FAD em meio ácido.	61
4.3.3. Delineamento composto central rotacional usado para otimização da FAD em meio básico.	68
4.4. CONCLUSÃO	77
4.5. REFERÊNCIAS.....	78
5. FLOTAÇÃO POR OZÔNIO DISSOLVIDO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIOS.....	82
RESUMO	82
5.1. INTRODUÇÃO	84
5.2. OBJETIVOS.....	86
5.3. MATERIAL E MÉTODOS.....	87
5.3.1. Amostras, reagentes e soluções utilizados.....	87
5.3.2. Obtenção e medição do gás ozônio no ar e na água.....	88
5.3.3. Planejamento experimental.....	88
5.3.4. Sistema utilizado e condições operacionais	91
5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
5.5. CONCLUSÃO	105
5.6. SUGESTÕES	105
5.7. REFERÊNCIAS.....	106
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Aspecto visual do efluente de laticínios.....	9
Figura 3.2. Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MO _{ox} = matéria orgânica oxidada).	25
Figura 3.3. Taxa de decomposição do ozônio em função da temperatura.	30
Figura 4.1. Preparação da amostra de efluente de laticínios sintético para os ensaios de flotação.	50
Figura 4.2. Sistema utilizada para os testes de flotação por ar dissolvido.	51
Figura 4.3. Gráfico de Pareto dos fatores avaliados para o meio ácido.	59
Figura 4.4. Gráfico de Pareto dos fatores avaliados para o meio básico.	59
Figura 4.5. Valores otimizados dos parâmetros com base no modelo obtido para turbidez residual igual a zero.	65
Figura 4.6. Gráfico de contorno da pressão versus coagulante.	66
Figura 4.7. Gráfico de contorno do pH versus polímero.	67
Figura 4.8. Gráfico de contorno da pressão de saturação versus pH.....	68
Figura 4.9. Valores otimizados dos parâmetros com base no modelo obtido para turbidez residual igual a zero.	71
Figura 4.10. Cor e sedimentação em alguns ensaios em meio básico.....	73
Figura 4.11. Gráfico de contorno do pH versus pressão para o meio básico. .	74
Figura 5.1. Sistema utilizado nos ensaios.	91
Figura 5.2. Partículas em suspensão e cor do meio líquido nos ensaios em meio básico: a) Flocos dispersos no meio líquido após flotação; b) Cor da amostra em pH próximo a 8; c) Cor da amostra em pH acima de 10.....	94
Figura 5.3. Aspecto das amostras de água residuária: a) Sintética; b) água residuária do Laticínio Minas Colonial.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Consumo de água em alguns laticínios por tipo de produto produzido.....	6
Tabela 3.2. Volume aproximado de efluentes gerados conforme o tipo de produto produzido.	6
Tabela 3.3. Valores de demanda bioquímica de oxigênio para diferentes tipos de águas residuárias.	8
Tabela 3.4. Caracterização dos efluentes não tratados das indústrias de laticínios.	10
Tabela 3.5. Estimativa da concentração e da distância média entre as microbolhas de ar em função do diâmetro das microbolhas.	16
Tabela 3.6. Valores da constante de Henry e da densidade do ar saturado a diversas temperaturas.	20
Tabela 3.7. Potencial de oxidação de alguns oxidantes em água.	22
Tabela 3.8. Influência do pH na meia-vida do ozônio em água a 20 °C.	28
Tabela 3.9. Solubilidade do ozônio em água (mg L ⁻¹) em função da temperatura e da concentração de ozônio no gás de alimentação para pressão atmosférica.	31
Tabela 4.1. Faixa de variação das características dos efluentes de laticínios.	48
Tabela 4.2. Características do efluente sintético utilizado.	50
Tabela 4.3. Valores utilizados no fatorial fracionado 2 ⁽⁵⁻¹⁾ para os cinco fatores testados em meio ácido.	54
Tabela 4.4. Valores utilizados no fatorial fracionado 2 ⁽⁵⁻¹⁾ para os cinco fatores testados em meio básico.	54
Tabela 4.5. Valores utilizados no delineamento composto central rotacional para os quatro fatores testados em meio ácido e com um $\alpha = 2$	55
Tabela 4.6. Valores utilizados no delineamento composto central rotacional para os três fatores testados em meio básico e com um $\alpha = 1,633$	56
Tabela 4.7. Resultado do fatorial 5 ⁻¹ utilizado para a seleção de fatores e exploração dos níveis testados em meio ácido.	57
Tabela 4.8. Resultado do fatorial 5 ⁻¹ utilizado para a seleção de fatores e exploração dos níveis testados em meio básico.	58

Tabela 4.9. Efeito e significância dos fatores no processo de flotação por ar dissolvido no meio ácido e básico.	60
Tabela 4.10. Resultado do delineamento composto central rotacional utilizado para otimização da flotação por ar dissolvido em meio ácido.	62
Tabela 4.11. Anova do delineamento composto central rotacional e parâmetros significativos para α igual a 10%.	63
Tabela 4.12. Dados do modelo ajustado.	64
Tabela 4.13. Dados do teste de validação do modelo obtido (Equação 4.2) e valores estimados pelo modelo.	66
Tabela 4.14. Resultado do delineamento composto central rotacional utilizado para otimização da flotação por ar dissolvido em meio básico.	69
Tabela 4.15. Anova do delineamento composto central rotacional dos parâmetros significativos para α igual a 10%.	70
Tabela 4.16. Dados do modelo ajustado.	70
Tabela 4.17. Dados dos dois testes de validação do modelo obtido (Equação 4.3) e valores estimados pelo modelo.	72
Tabela 5.1. Características do efluente sintético utilizado.	87
Tabela 5.2. Etapas do experimento para a avaliação da flotação com ozônio dissolvido, com e sem adição de peróxido de hidrogênio, utilizando a água residuária de laticínios sintética.	89
Tabela 5.3. Condições operacionais do sistema de flotação por ozônio dissolvido.	91
Tabela 5.4. Resultados dos ensaios em meio ácido (pH = 4).	93
Tabela 5.5. Resultados dos ensaios em meio básico (pH = 11,4).	93
Tabela 5.6. Resultados dos ensaios de flotação por ozônio dissolvido em meio ácido (pH = 4) com a adição de peróxido de hidrogênio.	96
Tabela 5.7. Resultados dos ensaios de flotação por ozônio dissolvido em meio básico (pH = 11,4) com a adição de peróxido de hidrogênio.	97
Tabela 5.8. Composição média das amostras de água residuária dos laticínios.	98
Tabela 5.9. Resultados da flotação por ar dissolvido e para flotação por ozônio dissolvido para a água residuária do laticínio Minas Colonial.	100
Tabela 5.10. Resultados da flotação por ar dissolvido e para flotação por ozônio dissolvido para a água residuária do laticínio FUNARBE (UFV).	100

Tabela 5.11. Resultados da flotação por ar dissolvido e para flotação por ozônio dissolvido para a água residuária do laticínio Monte Celeste. 101

RESUMO

PEREIRA, Magno dos Santos, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2017. **Flotação por ar e ozônio dissolvidos no tratamento de efluentes de indústrias lácteas**. Orientador: Alisson Carraro Borges. Coorientadoras: Lêda Rita D'Antonino Faroni e Fernanda Fernandes Heleno.

A indústria de leite e derivados é um dos setores mais importantes para a economia do Brasil e de muitos países. Contudo também é um dos setores que mais gera impactos ambientais devido ao grande volume de resíduos gerados e sua elevada carga poluidora. O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência de um sistema de flotação por ozônio dissolvido (FAOD) como uma alternativa tecnológica à flotação por ar dissolvido (FAD) para o tratamento do efluente das indústrias lácteas (EL). No experimento foram feitos ensaios em batelada utilizando um sistema de bancada composto por um compressor de ar, uma válvula reguladora de pressão, uma câmara de saturação e uma coluna de flotação. Os ensaios para avaliação da FOAD e FAD foram feitos em meio ácido e básico para melhor compreensão do processo e dos efeitos dos fatores avaliados. Primeiramente foi feita a otimização operacional da FAD e posteriormente os testes e avaliação da FAOD com base nos resultados anteriormente obtidos. Para o estudo da FAD e otimização do processo foi utilizado um planejamento experimental em duas etapas com um efluente sintético: Na primeira etapa foi utilizado um delineamento fatorial fracionado (FF), onde foram avaliados os fatores pressão de saturação (4-10 bar), a razão de recirculação (20-100%), o pH (3-12), doses do coagulante sulfato ferroso (0-1000 mg L⁻¹) e do polímero orgânico catiônico TanFloc (0-50 mg L⁻¹); na segunda etapa foi feito um delineamento composto central (DCC) para a otimização do processo e determinação do melhor tratamento. Para as inferências foram utilizados o gráfico de Pareto, os modelos gerados e respectivos parâmetros estatísticos, superfícies de resposta e a função otimização de resposta. Como resultados observou-se que os fatores que afetaram significativamente ($p \leq 0,1$) o processo de flotação foram a pressão de saturação, o pH e a dose de coagulante. O tratamento ótimo da FAD, determinado na segunda etapa, foi obtido em meio ácido utilizando-se pressão de saturação igual a 10 bar, razão de recirculação igual a 20%, pH do meio

igual a 4 e concentração de sulfato ferroso igual a 250,0 mg L⁻¹ com uma eficiência máxima de remoção da turbidez igual a 98%. Com o tratamento ótimo obtido foram feitos os ensaios para avaliação da FAOD em comparação ao sistema FAD. Na primeira parte do estudo foi utilizado um efluente de laticínios sintético (ELS) para a avaliação da FAOD e FAD, com e sem a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em pH 4 e pH 11,4. Nos ensaios da FAOD foi utilizada concentração de ozônio (O₃) na corrente gasosa igual 19 (± 0,5) mg L⁻¹ e nos ensaios com adição de peróxido de hidrogênio foram testadas as razões H₂O₂/O₃ (m/m) no meio líquido iguais a 0,5, 1 e 1,5. Foram utilizados como parâmetros de avaliação nesta primeira parte a eficiência de remoção de turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), cor e carbono orgânico total (COT). Na segunda parte do estudo foram feitos testes utilizando-se efluentes de três laticínios com o intuito de validar os resultados obtidos e para a determinação da capacidade do sistema FAOD em tratar esse tipo de efluente, onde foram avaliados a eficiência de remoção de turbidez, sólidos suspensos totais (SST), óleos e graxas (O&G), DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total (N_T) e fósforo total (P_T), e para análise do efeito dos tratamentos foi utilizado teste Tukey para um nível de significância de 5%. Observou-se ao final do experimento que a eficiência dos tratamentos foi melhor em pH 4. De acordo com os resultados houve redução da eficiência do tratamento com a utilização da flotação por ozônio dissolvido. A adição do peróxido de hidrogênio na FAD e FAOD também resultou em redução da eficiência do sistema. Os resultados obtidos com o efluente sintético somente se aproximaram dos obtidos com a amostra de EL de uma das indústrias que continha maiores traços de leite e queijo.

ABSTRACT

PEREIRA, Magno dos Santos, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2017. **Dissolved air and ozone flotation in the treatment of milk industry wastewater.** Adviser: Alisson Carraro Borges. Co-advisers: Lêda Rita D'Antonino Faroni and Fernanda Fernandes Heleno.

The milk and dairy industry is one of the most important sectors for the economy of Brazil and many countries. However, it is also one of the sectors that most generates environmental impacts due to the large volume of waste generated and its high polluting load. This study aimed to evaluate the efficiency of a dissolved ozone flotation system (DOF) as a technological alternative to dissolved air flotation (DAF) for the treatment of wastewater from the dairy industries (DW). In the experiment batch tests were performed using a bench system consisting of an air compressor, a pressure regulating valve, a saturation chamber and a flotation column. The tests to evaluate DOF and DAF systems were done in acidic and basic media to better understand the process and the effects of the evaluated factors. Firstly, the operational optimization of the DAF was carried out and the DOF tests and evaluation were carried out based on the previous results. For the DAF study and process optimization, a two-stage experimental design with a synthetic dairy effluent (SDW) was used: In the first step, a fractional factorial design (FF) was used, in which saturation pressure factors (4-10 bar) were evaluated, (20-100%), pH (3-12), coagulant ferrous sulphate (0-1000 mg L⁻¹) and cationic organic polymer TanFloc (0-50 mg L⁻¹); In the second stage a central composite design (CCD) was done for the optimization of the process and determination of the best treatment. For the inferences we used the Pareto graph, the generated models and respective statistical parameters, response surfaces and the response optimization function. It was observed that the factors that significantly affected ($p \leq 0.1$) the flotation process were saturation pressure, pH and coagulant dose. The optimum treatment of the FAD determined in the second step was obtained in acid medium using saturation pressure equal to 10 bar, recirculation ratio equal to 20%, medium pH of 4 and ferrous sulfate concentration equal to 250.0 mg L⁻¹ with a maximum turbidity removal efficiency of 98%. With the optimum treatment obtained the tests were done to evaluate the DOF compared to the

DAF system. In the first part of the study the SDW was used to evaluate DOF and DAF, with and without the addition of hydrogen peroxide (H_2O_2), at pH 4 and pH 11.4. In the FAOD tests, the concentration of ozone in the gas stream was equal to $19 (\pm 0.5) \text{ mg L}^{-1}$ and in the tests with addition of hydrogen peroxide, the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ (m/m) 0.5, 1 and 1.5. The efficiency of removal of turbidity, chemical oxygen demand (COD), color and total organic carbon (TOC) were used as evaluation parameters in this first part. In the second part of the study, tests were performed using three dairy wastewater to validate the results obtained and to determine the DOF system's ability to treat this type of effluent, where turbidity removal, total suspended solids (TSS), oils and greases (O&G), COD, biochemical oxygen demand (BOD), total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP), and Tukey test was used for a 5% significance level for the effect of treatments. It was observed at the end of the experiment that the efficiency of the treatments was better at pH 4. The results showed a reduction of the efficiency with the use of flotation by dissolved ozone. The addition of hydrogen peroxide in DAF and DOF also resulted in reduced system efficiency. The results obtained with the synthetic effluent only approximated those obtained with the DW sample from one of the industries that contained the largest traces of milk and cheese.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A indústria de laticínios representa uma atividade de grande importância para a economia brasileira e mundial. O estado de Minas Gerais é o principal produtor de leite nacional, com uma produção de mais 1,3 bilhão de litros só no segundo semestre do ano de 2016, aproximadamente 27% do leite produzido no Brasil (IBGE, 2016).

Dentre as indústrias alimentícias, a contribuição dos laticínios na poluição dos corpos hídricos é muito expressiva, visto que o beneficiamento do leite gera considerável carga poluidora, decorrente da presença de grande quantidade de compostos orgânicos nas águas residuárias. O volume de água residuária gerado na atividade pode variar de 1 a 5 vezes o volume de leite processado, dependendo do produto final e do nível tecnológico da indústria de laticínios (MATOS et al., 2010).

As águas residuárias da indústria de laticínios (ARL), além de apresentarem alta carga orgânica, possuem concentrações relevantes de nutrientes, como nitrogênio e fósforo. As águas residuárias de laticínios apresentam teores destes nutrientes semelhantes e por vezes superiores aos do esgoto doméstico. Como exemplo, uma indústria que produz leite UHT (*ultra-high temperature*) e doces de leite pode apresentar concentrações de 26,5 a 86,2 mg L⁻¹ de nitrogênio total e 4,5 a 14,2 mg L⁻¹ de fósforo total em seu efluente (BRAUM; HILGEMANN, 2014).

Assim, para ser disposta em corpos hídricos receptores, a ARL deve atender às condições e padrões de emissão de efluentes, não ocasionar a alteração da sua condição e não ultrapassar os padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes e vazões de referência (BRASIL, 2005).

Estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes domésticos e industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização (RODRIGUES, et al. 2007; PORWAL, et al. 2015).

Os processos biológicos são os mais utilizados no tratamento desse tipo de efluente, no entanto, apesar de economicamente viáveis apresentam uma

série de limitações práticas. A biodegradação efetiva também depende de uma população microbiana diversificada e estável, da interação entre os diversos microrganismos presentes no meio, do pH, da temperatura e outros fatores, que nem sempre são controlados com facilidade. Além disso, o longo tempo de tratamento e a grande área necessária para a implantação das estações de tratamento podem dificultar a aplicação dos processos biológicos (VILLA et al., 2007).

Dentre várias outras restrições, destaca-se a inabilidade dos processos biológicos para metabolizarem compostos recalcitrantes, muitos dos quais desenvolvidos para controle de micro-organismos (fungicidas e bactericidas) ou altamente tóxicos para uma ampla gama de organismos (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

A flotação tem sido utilizada para a recuperação de uma grande variedade de materiais em suspensão, sejam eles de natureza mineral ou orgânica. Por exemplo, podem ser citados os processos industriais relacionados com os processamentos de alimentos e de papel, no beneficiamento de minérios, no tratamento de esgoto sanitário e águas residuárias, visando a separação de células vegetais e micro-organismos ou a remoção de sólidos suspensos, óleos, gorduras, fibras e tintas (COUTO et al., 2004; LEE et al., 2008; VENTURI et al., 2011; CAMACHO et al., 2012).

Os processos físicos, segundo Mahmoud e Freire (2007), no entanto não são alternativas sustentáveis a médio/longo prazo por promoverem somente uma transferência de fase do contaminante.

Com base nisso, tem sido grande o interesse na aplicação de tratamentos químicos que utilizam os chamados processos oxidativos avançados (POAs) para a degradação de efluentes, principalmente quando há a necessidade de tratamentos complementares, que visem à degradação de poluentes específicos ou o aumento da eficiência do sistema.

A ozonização é um POA com elevado poder oxidante, sendo bastante eficaz na degradação de compostos, tais como hidrocarbonetos clorados e aromáticos, fenóis e pesticidas (CATALKAYA; KARGI, 2007).

O ozônio possui uma série de funcionalidades quando aplicado no tratamento de água ou águas residuárias, tais como: controle de sabor e odor; desinfecção; remoção de cor, DBO e DQO; oxidação de ferro e manganês;

saturação do efluente com oxigênio dissolvido; tem efeito coagulante, remove turbidez e sólidos; oxidação de compostos fenólicos e pesticidas; controle e crescimento de algas; controle de subprodutos com compostos clorados e estabilização biológica (MAHMOUD; FREIRE, 2007; MARTINS; QUINTA-FERREIRA, 2014; MARTIN-RILO et al., 2015).

Um dos mais recentes sistemas de tratamento estudado têm sido a utilização da flotação por ozônio dissolvido (FAOD) ou ozoflotação, agregando as vantagens dos dois métodos, ou seja, a remoção de sólidos suspensos e a degradação da matéria orgânica dissolvida (LEE et al., 2008; KIM et al., 2011; WILINSKI; NAUNCZYK, 2012).

A flotação por ozônio dissolvido (FAOD) demonstra um excelente desempenho para a desinfecção e completa remoção de coliformes totais do esgoto sanitário a partir de baixas concentrações de ozônio. Além disso, a FAOD tem a capacidade de melhorar o odor da água tratada, propiciar uma verdadeira destruição dos poluentes em vez da geração de poluentes secundários. É mais econômica em comparação com outros métodos avançados de tratamento e pode atender satisfatoriamente os padrões de qualidade de água tratada utilizados em vários setores, incluindo doméstico, agrícola, industrial e para recarga de aquíferos (LEE et. al., 2008).

A aplicação da FAOD para o tratamento de efluentes demonstra grande potencial devido às diversas vantagens já comentadas. Além disso, o crescente interesse por novas tecnologias na área de tratamento de efluentes que sejam eficazes, rápidas, compactas, que minimizem a produção de resíduos e sejam economicamente viáveis, faz com que estudos aprofundados sobre o potencial e a viabilidade técnica deste tipo de tratamento para o atendimento das diretrizes ambientais a respeito da tratamento e disposição de efluentes seja justificada e estratégica para o setor.

2. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência da flotação por ar e ozônio dissolvidos como alternativa para o tratamento da água residuária de laticínios.

Objetivos específicos:

- Avaliar a eficiência do processo em meio ácido e básico.
- Avaliar a influência dos fatores pH, pressão de saturação, razão de circulação, concentração de coagulante e polímero no processo utilizando efluente sintético.
- Utilizar o método de superfície de resposta para otimizar o processo e determinar o tratamento ótimo utilizando efluente sintético.
- Avaliar o processo de flotação por ozônio dissolvido, com e sem a adição de peróxido de hidrogênio utilizando efluente sintético.
- Avaliar, com base no melhor tratamento determinado, a eficiência da flotação por ozônio dissolvido utilizando efluentes brutos oriundos de três empresas de laticínios.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Impactos ambientais causados pelas indústrias de laticínios e características do efluente gerado

Os principais impactos ambientais ocasionados pelas indústrias de laticínios são devidos ao lançamento no solo ou corpos hídricos dos efluentes líquidos (incluindo águas de lavagem de equipamentos e piso) e resíduos sólidos geralmente sem nenhum critério técnico, controle ou tratamento e às emissões atmosféricas (CETESB, 2006).

Os principais impactos ambientais do setor de laticínios estão relacionados a (CETESB, 2006):

- Alto consumo de água;
- Alto consumo de energia;
- Geração de efluentes com elevada carga orgânica;
- Geração e gerenciamento de resíduos sólidos;
- Emissões atmosféricas;
- Ruído e vibração provenientes de máquinas e equipamentos.

A água é o recurso natural mais empregado no setor, pois sua utilização está normalmente vinculada à garantia das condições sanitárias e de higiene necessárias. Seu consumo está diretamente relacionado às operações de limpeza, lavagem da massa láctea, bem como às associadas ao resfriamento e geração de vapor. De acordo com o tipo de instalação, do sistema de limpeza e seu gerenciamento, a quantidade de água consumida no processo pode ultrapassar em muito o volume de leite processado. Convém ressaltar que o maior consumo de água ocorre durante as operações secundárias, particularmente as de limpeza, desinfecção e resfriamento (CETESB, 2006).

O consumo médio de água no Brasil nos laticínios está entre 1,0 e 6,0 litros por litro de leite recebido, porém outros países gastam quantidades menores como mostrado na Tabela 3.1 (CETESB, 2006).

Tabela 3.1. Consumo de água em alguns laticínios por tipo de produto produzido.

Produtos	Água consumida *(litros de água/litro de leite processado)			
	Suécia	Dinamarca	Finlândia	Noruega
Leite e iogurte	0,96 a 2,8	0,6 a 0,97	1,2 a 2,9	4,1
Queijos	2,0 a 2,5	1,2 a 1,7	2,0 a 3,1	2,5 a 3,8
Leite em pó e/ou produtos líquidos	1,7 a 4,0	0,69 a 1,9	1,4 a 4,6	4,6 a 6,3

* inclusive água de resfriamento.

Fonte: CETESB (2006).

A quantidade de efluentes gerados, varia de 1 a 6 litros para cada litro de leite processado (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Volume aproximado de efluentes gerados conforme o tipo de produto produzido.

Tipo de produto	Volume de efluentes líquidos (litro/litro de leite processado)
Produtos “brancos” (leite, cremes e iogurtes)	3
Produtos “amarelos” (manteiga e queijos)	4
Produtos “especiais” (concentrados de leite ou soro e produtos lácteos desidratados)	5

Fonte: CETESB (2006).

Normalmente, os pontos de geração de efluentes são: lavagem e limpeza de produtos remanescentes em caminhões, latões, tanques, linhas e máquinas e equipamentos diretamente envolvidos na produção; derramamentos, vazamentos, operações deficientes de equipamentos e transbordamento de tanques; perdas no processo, em operações de “partida” e de “parada” do pasteurizador por extravasamento dos produtos, arraste de produtos na evaporação (leite condensado e em pó), como também aquelas resultantes do acerto das acondicionadoras, no início do processo de embalagem e o descarte de produtos como o soro ou leite ácido (CETESB, 2006).

Os efluentes líquidos englobam os gerados no processo industrial e os sanitários, e normalmente contém: leite e matérias-primas auxiliares (matérias

lácteas geradas e não aproveitadas ao longo dos processos industriais, gordura, sólidos de leite retidos em clarificadores, filtros e grelhas, bem como restos ou pedaços de produtos finais, quando não removidos para reciclagem ou disposição em separado); detergentes e desinfetantes usados nas operações de lavagem de pisos e lavagens gerais; lubrificantes empregados na manutenção de equipamentos; despejos sanitários (MATOS, 2005; CETESB, 2006).

Segundo Strydom et al. (1997), o valor da relação entre a vazão de água residuária de laticínios (ARL) produzida e a vazão de água consumida pelos laticínios costuma situar-se entre 0,75 e 0,95. Segundo Matos (2005), para cada litro de leite utilizado na fabricação de queijo são gerados de 0,6 a 0,9 litro de soro ou, de outra forma, para cada quilo de queijo produzido gera-se cerca de 27-55 kg de soro. Na produção de queijos gera-se entre 3 e 4 litros de água residuária para cada litro de leite processado, além de mais 5 a 10 litros de soro para cada quilo de queijo produzido.

A quantificação da vazão ou volume de águas residuárias geradas em laticínios depende fundamentalmente de uma caracterização prévia dos produtos obtidos e das formas de processamento empregadas. A vazão das águas residuárias provenientes destas indústrias é dependente do período do dia e do tipo de atividade executada e, de uma forma geral, a determinação da vazão de águas residuárias em agroindústrias pode ser obtida diretamente em pontos de lançamento. Pode-se ainda estimar a vazão e o volume dos efluentes tomando-se por base o consumo de água no processo de produção, incluindo-se águas usadas na lavagem de pisos e maquinário (MATOS, 2005).

Em relação à carga de material orgânico, tem-se, em média, a geração de 2,0 kg ou mais de DBO para cada 1.000 kg de leite processado (MATOS, 2005). As perdas de leite e soro fresco além de resultarem em perdas de produtividade, são contribuições significativas para a carga poluidora do efluente final visto que um litro de leite integral tem aproximadamente uma demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 110.000 mg L⁻¹ e uma demanda química de oxigênio (DQO) de 210.000 mg L⁻¹ (CETESB, 2006).

A indústria de laticínios em geral constitui uma importante parcela da indústria alimentícia e sua contribuição em termos de poluição de águas receptoras é significativa devido a elevada carga orgânica (DBO) da sua água

residuária gerada (Tabela 3.3), sendo a sua disposição inadequada o principal impacto ambiental do setor, fazendo com que seja necessário e obrigatório o seu tratamento prévio antes da sua disposição final no ambiente.

Tabela 3.3. Valores de demanda bioquímica de oxigênio para diferentes tipos de águas residuárias.

Tipos de Águas residuárias	DBO (mg L ⁻¹)	
	(1)	(2)
Efluente de laticínios	1000 - 1500	**40.000 - 48.000
Esgotos sanitários	110 - 400	200 - 600
Efluente de alimentos (enlatados)	300	500 - 2000
Efluente de cervejarias	ND	500 - 2000
Efluente de processamento de óleo comestível	ND	15.000 - 20.000
Efluente de destilaria de álcool (vinhaça)	25.000	15.000 - 20.000
Percolado de aterros sanitários (chorume)	ND	15.000 - 20.000
Efluente de matadouros	1.125	*30.000
Celulose Branqueada (processo Kraft)	300	ND
Têxtil	250 - 600	ND
Curtume (ao cromo)	2.500	ND
Refrigerantes	940 - 1.335	ND
Suco cítrico Concentrado	2100 - 3000	ND

Obs: *sem recuperação de resíduos; ** sem recuperação de soro de queijo.

Fonte: (1) BRAILE; CAVALCANTI (1993); (2) GLAZER; NIKAIDO (1995).

A ARL (Figura 3.1) apresenta altos teores de óleos e graxas, e se caracteriza pela presença de sólidos suspensos, matéria orgânica e odor originado pela decomposição da caseína (principal proteína do leite). O pH é praticamente neutro, mas tende a acidificar devido ao uso de ácido na limpeza e à fermentação láctea dos resíduos e sua posterior conversão em ácido láctico (CETESB, 2006).



Figura 3.1. Aspecto visual do efluente de laticínios.

As águas residuárias da queijaria possuem, além de soro, coágulos, leite diluído (cuja matéria orgânica contém compostos proteicos, gordurosos e carboidratos), materiais sólidos flutuantes (principalmente graxas), produtos químicos ácidos e alcalinos, detergentes e desinfetantes. O seu pH é mais baixo do que no processamento do leite e do creme, devido à produção do ácido láctico pelos microrganismos (BRAILE; CAVALCANTE, 1993). O soro de leite pode ser aproveitado tanto na produção de bebidas lácteas, “queijo” ricota, dentro outros produtos, como também na alimentação animal. No entanto, este soro é um forte poluente ambiental apresentando DBO de 30.000 a 60.000 mg L⁻¹ (MATOS, 2011).

Na Tabela 3.4 encontram-se as faixas de variação dos parâmetros para efluentes brutos. Os valores variam em função do uso de técnicas preventivas da contaminação dos efluentes.

A ARL pode conter também diversas substâncias usadas para a limpeza de equipamentos e utensílios na fábrica, como os alcalinos, os fosfatos, os ácidos, os tensoativos e os complexantes. Entre os principais agentes alcalinos utilizados, destaca-se o hidróxido de sódio, que apresenta um pH próximo a 13 quando em solução a 1%. Já entre os agentes ácidos inorgânicos estão os ácidos nítrico, fosfórico e clorídrico. Dentre os sanitizantes químicos mais usados em laticínios estão os compostos à base de cloro, iodo, amônia quaternária, peróxido de hidrogênio e outros (MATOS, 2005).

A ARL pode conter ainda compostos desreguladores endócrinos (EDC), que são motivos de preocupação por terem a capacidade de alterar e

interromper a função normal do sistema endócrino nos animais e seres humanos (BERONIUS et al., 2009).

Tabela 3.4. Caracterização dos efluentes não tratados das indústrias de laticínios.

Parâmetros	Tipos de indústrias (*)			
	1	2	3	4
DBO (mg L ⁻¹)	2051 - 5269	3637 - 17624	5127 - 5949	18485 - 19755
DQO (mg L ⁻¹)	3005 - 7865	4307 - 20649	5496 - 7709	21277 - 23920
SST (mg L ⁻¹)	484 - 1133	560 - 2080	440 - 1105	1540 - 1870
ST (mg L ⁻¹)	1010 - 2107	1567 - 10744	3508 - 4498	8838 - 10052
SS (mg L ⁻¹)	0,4 - 60	0,5 - 15	0,4 - 0,6	1,4 - 2,3
NO (mg L ⁻¹)	32,5 - 79,6	74,2 - 297,6	52,7 - 142,7	190,7 - 292
P _T (mg L ⁻¹)	6,5 - 31,0	2,9 - 131,4	12,4 - 29,2	92,4 - 175,5
O&G (mg L ⁻¹)	227 - 474	90 - 184	37 - 359	75 - 439
C _{ef} (L L ⁻¹)	2,7 - 3,1	3,7 - 4,0	2,6 - 3,4	1,0
C _{água} (L L ⁻¹)	3,9 - 4,4	-	3,3 - 3,9	1,4 - 1,5

(*): (1) Produção de leite pasteurizado, manteiga, requeijão, doce de leite e queijos; (2) Produção de queijos diversos; (3) Produção de leite pasteurizado, requeijão, ricota, manteiga e queijos; (4) Produção de queijos diversos.

DBO - Demanda bioquímica de oxigênio; DQO - Demanda química de oxigênio; SST - Sólidos suspensos totais; ST - Sólidos totais; SS - Sólidos sedimentáveis; NO - Nitrogênio orgânico; P_T - Fósforo total; O&G - Óleos e graxas; C_{ef} - Coeficiente geração de efluente (L efluente/ L leite recebido); C_{água} - Coeficiente de consumo de água (L água / L leite recebido).

Fonte: Adaptado de SILVA (2006).

3.2. Legislação ambiental para os corpos hídricos

A legislação ambiental que trata sobre a disposição de efluentes em corpos hídricos é composta de Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e Deliberações dos órgãos estaduais, como o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) em Minas Gerais.

A Res. CONAMA 357/2005, complementada e alterada pela Res. CONAMA 430/2011, dispõe sobre os padrões de lançamentos de efluentes em todo o território nacional. De acordo com estas resoluções, os efluentes de qualquer fonte poluidora necessitam, na maioria das vezes, atender aos limites estabelecidos para serem lançados no corpo d'água receptor. O pH da água residuária deverá estar entre 5 e 9. O efluente deverá apresentar concentração de óleos e graxas de até 50 mg L⁻¹, devendo apresentar ausência de materiais flutuantes. A concentração de materiais sedimentáveis presentes no efluente não deverá ser superior à 1 mL L⁻¹. Com relação a DBO, o tratamento utilizado

pela fonte poluidora deverá ser capaz de provocar a remoção, em no mínimo 60%, em relação a carga inicial do efluente.

No âmbito estadual, a DN COPAM/CERH-MG 1/2008, estabelece os padrões de lançamento de efluentes para o estado de Minas Gerais. Desse modo, esta deliberação propõe que os efluentes somente poderão ser lançados nos corpos d'água receptores se apresentarem pH entre 6 e 9, a concentração limite de DBO do efluente deverá ser de 60 mg L^{-1} , ou que o tratamento alcance uma eficiência média anual de 85%. Com relação a demanda química de oxigênio (DQO), o COPAM, estabelece ainda limite mínimo de lançamento de 180 mg L^{-1} , ou que o tratamento tenha uma eficiência média anual de 75%. Além disso, estabelece que quaisquer fontes poluidoras, para serem lançadas direta ou indiretamente nos corpos hídricos, deverão conter, no máximo, 100 mg L^{-1} de sólidos suspensos totais (SST).

3.3. Tecnologias usadas no tratamento de efluentes

Para o tratamento de efluentes estão disponíveis várias tecnologias, podendo elas serem físicas, químicas ou biológicas, bem como a combinação delas podem ser feitas para aperfeiçoar o tratamento, pois cada técnica possui limitações, eficiências e custos diferenciados (VIEIRA et al., 2010).

As tecnologias a serem empregadas para o tratamento de águas residuárias envolvem a identificação dos processos que estejam de acordo com a natureza e concentração de poluentes e com as metas desejadas para o seu tratamento. Normalmente, as metas para transformar as águas residuárias e torná-las adequadas para o seu lançamento em corpos hídricos superficiais diferem significativamente daquelas que visam a reciclagem e reutilização do recurso hídrico. O custo de operação e manutenção é de primordial importância na escolha dos processos e tecnologias a serem utilizadas (VIVEK; VINAI, 2014).

Os processos envolvidos na operação de uma unidade de tratamento de águas residuárias consistem no tratamento primário (peneiração, mistura, floculação, sedimentação, flotação e filtração), no tratamento secundário (aeróbios, anaeróbios, anóxicos e facultativos) e no tratamento

terciário/avançado (adsorção, troca iônica, filtração em membrana, desinfecção e oxidação com o uso de produtos químicos).

A maioria destes processos, salvo o tratamento biológico e oxidação química, não envolvem transformações químicas e, portanto, geralmente têm o objetivo de transferir componentes de uma fase para outra, assim gerando outras fontes de poluição secundário para o ambiente. Por outro lado, os altos custos de fabricação e manutenção associados ao tratamento terciário/avançado fazem estes processos economicamente inviáveis (VIVEK; VINAI, 2014).

No tratamento preliminar, em geral são utilizadas grades simples para remoção de sólidos grosseiros e desarenadores para remoção da areia proveniente das operações de lavagem na plataforma de recepção. As gorduras em estado livre são retiradas através de caixas de gorduras comuns e, quando há formação de emulsão, esta deve ser quebrada pela adição de produtos químicos e utilização de flotação (MACHADO et al., 2001).

Nos processos biológicos, a remoção dos poluentes pode ser realizada pela ação metabólica ou por meio da floculação de partículas, sendo empregados geralmente no nível secundário do tratamento. Tem como principal objetivo a remoção da matéria orgânica, seja ela dissolvida (DBO solúvel), que não é removida no tratamento primário, ou em suspensão (DBO suspensa) cujos sólidos, com precipitação mais lenta, persistiram na massa líquida mesmo após o tratamento primário (VON SPERLING, 2014)

3.3.1. 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. Para a neutralização das partículas de mesma carga e desestabilização do sistema coloidal, geralmente é feita a adição de coagulantes que têm a capacidade de neutralizar ou superar as forças de repulsão entre as partículas (EDZWALD, 2010; PRITCHARD et al., 2010; YIN, 2011).

Dessa forma, a coagulação consiste na desestabilização dessas partículas em suspensão presentes na água, pela adição, na maioria dos casos, de sais de ferro ou alumínio. Tais substâncias, quando em contato com a água formam espécies hidrolisadas que, por sua vez, adsorvem nas partículas coloidais presentes na água e as desestabilizam quimicamente. A etapa de coagulação depende basicamente das características da água como pH, alcalinidade, cor verdadeira, turbidez, temperatura, mobilidade eletroforética, força iônica, concentração de sólidos totais dissolvidos, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas em estado coloidal e em suspensão, entre outros (BARTIKO; DE JULIO, 2015).

O processo de coagulação acontece de acordo com as alterações físico-químicas provocadas nas partículas coloidais presentes na água. Inicialmente se adicionam produtos químicos que serão responsáveis pela coagulação. Estes produtos diminuem as forças que mantêm as partículas em suspensão, aproximando-as.

Segundo Vivek e Vinai (2014) os principais coagulantes utilizados são:

- Inorgânicos

- Sais de alumínio, $(Al_2SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$ ou $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$;
- Sais férricos e sais ferrosos ($FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4 \cdot 7HO$);
- Cal ($Ca(OH)_2$).

- Orgânicos

- Polímeros catiônicos;
- Polímeros aniônicos e não iônicos.

O processo de floculação acontece posteriormente à coagulação, e tem como princípio unir as partículas já coaguladas ou desestabilizadas, de maneira que sejam formados compostos que possuem propriedades de adsorção, os flocos. Nesta etapa há a agitação da água e conseqüentemente a colisão entre as partículas já coaguladas, formando flocos que são visíveis a olho nu (EDZWALD, 2010).

A coagulação se dá inicialmente por meio de uma mistura rápida do coagulante com a água, e posteriormente, é necessária uma agitação lenta para que possa ocorrer a formação dos flocos. Os flocos formados, por possuírem cargas elétricas positivas, atraem as impurezas, bactérias, matérias e coloides de carga negativa presentes na água (RICHTER, 2009; EDAZWALD, 2010).

É necessário que os flocos que saem dos tanques de floculação tenham tamanhos e densidade adequados para seguirem para os processos de clarificação por sedimentação gravitacional (floco volumoso), por flotação ou filtração. As partículas suspensas (tamanhos maiores que 1 μm) são removidas por processos de sedimentação ou flotação, com separação das fases em tempo razoável, cerca de 1 hora. É indispensável que haja um monitoramento durante todo o tratamento das condições físico-químicas da água e a forma de operação para que se tenha eficácia no processo de floculação (EDZWALD, 2010).

3.3.2. Flotação

A flotação é um processo de separação sólido-líquido onde as partículas presentes na suspensão são recuperadas pela adesão das mesmas a bolhas de gás (geralmente ar). Ao contrário do que ocorre na sedimentação gravitacional, o agregado (definido como agregado bolha-partícula) possui densidade menor que a densidade da suspensão. Este agregado ascende na fase aquosa permitindo assim a sua separação (EDAZWALD, 2010).

Os principais tipos de sistemas de flotação existentes são: eletro-flotação, flotação por ar disperso, flotação por ar dissolvido, flotação por aspersão (*nozzle*), flotação centrífuga, flotação rápida, flotação por cavitação e flotação em coluna (RUBIO et al., 2002).

A flotação por ar dissolvido (FAD) com recirculação pressurizada do efluente caracteriza-se como um processo trifásico de separação sólido/líquido. Neste, microbolhas de ar são introduzidas na massa líquida visando remoção dos flocos, que são formados na etapa de pré-tratamento da água. As microbolhas são geradas a partir da dissolução do gás em parcela do efluente clarificado. Para tal, é utilizada uma unidade denominada câmara de

saturação. Nesta câmara, o ar é dissolvido em valores elevados de pressão e introduzido na unidade de FAD, que opera em pressão atmosférica, precipitando assim o ar na forma de microbolhas (MORUZZI; REALI, 2014).

Na FAD as bolhas são formadas pela repentina queda de pressão (cavitação) devido a liberação da água supersaturada com ar sob alta pressão (4 a 6 bar) à pressão atmosférica. Na primeira etapa do processo ocorre dissolução do ar (ou mistura de gases) no efluente recirculado já tratado ou em água dentro da câmara de saturação. A formação das bolhas de ar (com forma esférica e diâmetro geralmente entre 40 e 80 μm) ocorre pela rápida queda na pressão (cavitação) quando o líquido saturado é despejado por bocais injetores específicos (geralmente válvulas de agulha) na câmara de flotação. As bolhas são formadas em pequenos núcleos ($< 1 \mu\text{m}$) e crescem absorvendo o gás dissolvido, por redução na pressão hidrostática ao subir na coluna de água e pela coalescência entre as bolhas. A pressão na câmara de saturação e o volume/vazão de efluente recirculado através do sistema e o tipo de bocal injetor são os fatores mais importantes na geração das bolhas de gás e na distribuição do tamanho das bolhas (EDZWALD, 2010).

A alta eficiência do sistema FAD se deve principalmente ao tamanho das bolhas geradas e por consequência ao grande número de bolhas (Tabela 3.5), visto que quanto menor o tamanho médio das microbolhas de ar geradas na câmara de flotação, mais eficiente será o processo, pois maior será a probabilidade de colisão entre as bolhas de ar e partículas (flocos) em suspensão e maior também a chance de se ter uma ligação mais estável entre as microbolhas e os flocos. Esse último fato é devido à velocidade ascensional, que cresce diretamente com o quadrado do diâmetro das microbolhas ou do agregado bolha-partícula (EDZWALD, 2010). Portanto as bolhas maiores tenderão a se desprender mais facilmente da superfície dos flocos, após a colisão, devido às suas maiores velocidades ascensionais.

Segundo Ettelt (1964), as bolhas de ar menores também têm a vantagem de necessitar deslocar menos líquido (menor repulsão hidrodinâmica) da superfície das partículas aos quais devam aderir, facilitando a colisão e a adesão das bolhas menores comparativamente às maiores.

Tabela 3.5. Estimativa da concentração e da distância média entre as microbolhas de ar em função do diâmetro das microbolhas.

Diâmetro das microbolhas (μm)	Concentração de bolhas (microbolhas mL^{-1})	Distância média entre as microbolhas (μm)
10	18.000.000	4,00
30	670.000	12,00
50	150.000	20,00
70	50.000	28,00
100	18.000	40,00

Notas: Sistema FAD com as seguintes características: pressão de saturação de 450 kPa; 95% de eficiência na câmara de saturação; 15% de razão de recirculação (RR); temperatura do líquido igual a 20 °C.

Fonte: Adaptado de REALI (1991).

Outro fato importante se deve às reduzidas velocidades ascensionais das bolhas menores, apresentando maior tempo de permanência no interior do flutador e melhorando apreciavelmente a oportunidade de colisão e adesão das bolhas as partículas a serem removidos. Como exemplo, uma bolha de ar com diâmetro igual a com 10 μm de diâmetro teria um tempo de retenção 100 vezes maior que o tempo de retenção de uma bolha com 100 μm (EDZWALD, 2010).

Na segunda etapa, para a formação de um agregado estável entre uma ou mais bolhas de gás e as partículas, é necessária a colisão ou o encontro entre ambos e conseqüentemente uma aderência entre as bolhas e as partículas (EDZWALD, 2010).

A colisão e a adesão entre elas são dependentes de quatro forças de interação bolha-bolha e bolha-partícula, podendo ter efeito de atração ou repulsão. A primeira é a força de interação eletrostática, podendo ter efeito de atração ou repulsão conforme a carga (iguais ou diferentes) entre os participantes que geralmente possuem carga negativa. A segunda é a força de repulsão ou interação hidrodinâmica gerada pela camada de água que deve ser expulsa para haver o contato entre as partículas e/ou bolhas. O terceiro tipo de força são as forças de London / van der Waals, geralmente atrativas, de origem dipolo-instantâneo dipolo-induzido (bolhas de ar) ou dipolo induzido e a quarta força é a de atração hidrofóbica de longo alcance (EDZWALD, 2010).

Essas forças de interação, no entanto, são de difícil medição e passaram a ser representadas pelos coeficientes de eficiência de colisão (η_T) e adesão

(α), sendo o último medido empiricamente e podendo variar de 0 (sem adesão) a 1 (100% de adesão) (EDZWALD, 2010).

O coeficiente de colisão (η_T) é descrito pela soma de três expressões respectivas aos efeitos de difusão browniana (η_D), interceptação (η_I) e sedimentação (η_S). O coeficiente η_D é inversamente proporcional ao tamanho das partículas ou flocos, os coeficientes η_I e η_S são diretamente proporcionais ao tamanho das partículas ou flocos e inversamente proporcionais ao tamanho das bolhas, corroborando os resultados de vários experimentos com FAD que demonstraram que a redução no tamanho das bolhas aumentou a eficiência do sistema (DE RIJK et al., 1994; DOCKKO; HAN, 2004; EDZWALD, 2010;).

Segundo George et al. (2004) os fenômenos de captura bolha-partícula descritos anteriormente são também conhecidos por flotação real (*true flotation*). Os possíveis mecanismos de remoção de partículas na FAD são variados, podendo ocorrer devido aos seguintes fatores: **a)** flotação real devido às etapas de captura bolha-partícula (colisão e adesão); **b)** arraste hidrodinâmico de micropartículas por bolhas de diâmetro entre 1 e 3 mm; **c)** aprisionamento de partículas menores entre agregados de partículas maiores (com ou sem bolhas); **d)** aprisionamento de bolhas, previamente formadas, no interior de agregados de partículas (flocos); **e)** nucleação e crescimento de bolhas na superfície das partículas (em agregados de partículas ou não); **f)** arraste de agregados de partículas pela população ascendente de bolhas.

O mecanismo de aprisionamento de bolhas (**d**) pode ocorrer durante a formação dos agregados de partículas ou devido à ruptura dos agregados de partículas e reformação dos mesmos na câmara de flotação ou como o resultado de uma “filtração” das bolhas ascendentes pelos agregados de partículas que estão sedimentando no meio líquido. A importância relativa de cada mecanismo citado acima para a remoção/recuperação de partículas pela FAD depende do sistema particular sendo investigado, possuindo os mecanismos de aprisionamento de bolhas no interior dos agregados (**d**) e de nucleação e crescimento de bolhas na superfície das partículas (**e**) têm um papel predominante na remoção de partículas (supostamente) hidrofílicas na FAD (GOCHIN; SOLARI, 1983).

De acordo com Rubio et al. (2002), a nucleação/crescimento de bolhas na superfície de partículas durante a FAD, mecanismo (e), ocorre devido ao

fato de parte do ar dissolvido no meio líquido (supersaturado) não ser diretamente transformado em microbolhas após a passagem do líquido pelos bocais injetores (construção de fluxo), podendo posteriormente precipitar na superfície das partículas (e/ou agregados de partículas). Os autores também afirmam que tal mecanismo independe da hidrofobicidade das partículas, permitindo a flotação na FAD de partículas hidrofílicas.

Na última etapa após a formação do agregado bolha-partícula, a força resultante entre a gravidade e o empuxo provocará o seu movimento ascensional, levando ao seu acúmulo na superfície e formando uma densa camada que deve ser removida posteriormente. Desta forma, a flotação pode ser entendida analogamente como o inverso da sedimentação.

Segundo Edzwald (2010) os parâmetros mais importantes e que são afetados pelo design do tanque de flotação, num sistema de fluxo contínuo são: o volume de bolhas como o parâmetro mais importante de todos (Φ_b ; referente a quantidade de ar fornecida ao processo e dependente da razão de recirculação e da pressão na câmara de saturação) o tempo de retenção hidráulica (T_{zc} ; geralmente variando de 1 a 2,5 min), o coeficiente de colisão (η_T ; dependente do tamanho das bolhas), a distribuição do tamanho das bolhas (afetado pela pressão de saturação e tipos de bocais injetores), a velocidade de ascensão das bolhas (dependente do tamanho das bolhas e da temperatura do meio líquido, estando geralmente entre 7 m h⁻¹ e 20 m h⁻¹, respectivamente, para bolhas de 60 e 100 μ m de diâmetro a 20 °C) e a carga hidráulica (H_{LR} ; que influencia na eficiência de remoção do agregado bolha partícula e tem valores típicos entre 10-15 m h⁻¹, mas podendo chegar a 30 m h⁻¹ ou mais).

A quantidade de ar fornecida que poderá se tornar bolhas para o processo de flotação pode ser calculada com base na Equações 3.1 adaptada de Richter (2009).

$$C_r = K_H(\eta \cdot P - 1) \text{ (Equação 3.1)}$$

em que:

C_r - concentração de ar na água de recirculação (mg L⁻¹);

K_H - Constante de da lei de Henry (mg L⁻¹ atm⁻¹);

η - eficiência do tanque de saturação, igual a 0,5 - 0,7 para saturador sem recheio e 0,8 - 0,95 para saturador com recheio, adimensional (EDZWALD, 2010);

P - Pressão absoluta dentro da câmara de saturação, pressão manométrica mais pressão atmosférica (atm).

A razão de recirculação, a quantidade de ar dentro do tanque de flotação, a concentração em volume de ar liberado no tanque e o número de bolhas liberado no tanque podem ser calculados pelas Equações 3.2 a 3.5 adaptadas de Richter (2009), respectivamente.

$$RR = \frac{V_r}{V} \text{ (Equação 3.2)}$$

$$C_T = \left(\frac{RR}{RR + 1} \right) \times C_r \text{ (Equação 3.3)}$$

$$\varphi_b = \frac{Q_T}{\rho_{sat}} \text{ (Equação 3.4)}$$

$$N_b = \frac{6\varphi_b}{\pi d_b^3} \text{ (Equação 3.5)}$$

em que:

RR - Razão de recirculação (adimensional);

V_r - Volume de água recirculada (m^3);

V - Volume de efluente a ser tratado (m^3);

C_T - Quantidade de ar liberado no tanque de flotação ($mg L^{-1}$);

φ_b - Concentração em volume de ar liberado no tanque de flotação (Var / V água);

ρ_{sat} - Densidade do ar saturado com vapor de água ($mg L^{-1}$)

N_b - Número de bolhas liberada por unidade de volume;

d_b - Diâmetro médio das bolhas, considera-se $40 \times 10^{-6} m^3$.

Na Tabela 3.6 estão apresentados os valores da constante de Henry (K_H) e densidade do ar saturado a diversas temperaturas.

Tabela 3.6. Valores da constante de Henry e da densidade do ar saturado a diversas temperaturas.

Temperatura (°C)	K_H (mg L ⁻¹ atm ⁻¹)	ρ_{sat} (mg L ⁻¹)
0	37,3	1.207
5	32,7	1.263
10	29,3	1.237
15	26,9	1.211
20	24,3	1.187
25	21,7	1161
30	20,9	1133

Fonte: RICHTER (2009).

Além dos parâmetros apresentados, a taxa de aplicação superficial (TAS), a velocidade de flotação (V_F), o pH do meio líquido, os tipos de floculantes, o tempo de floculação (T_{FL}) também são importantes no projeto e operação de sistemas de FAD (PENETRA et al., 1999; REALI et al., 2001).

A eficiência de um sistema de FAD depende sobretudo da relação ar-sólidos (A/S), pois a quantidade de bolhas de ar produzidas deve ser suficiente para flotar todos os sólidos suspensos presentes no efluente a ser tratado. Se a quantidade de ar for insuficiente, poderá ocorrer apenas a flotação parcial dos sólidos presentes (baixa eficiência). Esta relação é variável para cada tipo de suspensão e, por essa razão, deve ser determinada experimentalmente numa célula de flotação de laboratório e posteriormente em escala piloto, se possível (REALI et al., 2001).

Como parâmetro de projeto a relação A/S varia entre 0,005 a 0,1 (DICK, 1972; RAMALHO, 1977). A relação A/S pode ser correlacionada com a solubilidade do ar, a pressão utilizada e a concentração de sólidos no afluente ao sistema. A Equação 3.6, adaptada de Pioltine (2011), descreve a A/S para um sistema com pressurização apenas na recirculação e operando em batelada.

$$A/S = \frac{C_T}{C_s} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Em que:

A/S - relação ar-sólido (mg ar/mg SST);

C_T - Quantidade de ar liberado no tanque de flotação (mg L⁻¹);

C_s - Concentração de sólidos suspensos na água residuária (mg L⁻¹).

3.3.3. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido utilizados especialmente para poluentes recalcitrantes que são difíceis de se remover por meio de métodos físico-químicos convencionais. Eles são úteis principalmente para o tratamento de resíduos ou efluentes altamente tóxicos e não-biodegradáveis.

Os POAs operam por meio da geração de radicais hidroxilas e outras espécies oxidantes para degradar compostos orgânicos em águas residuais (VIVEK; VINAI, 2014). Os radicais hidroxila atacam as moléculas orgânicas, abstraindo um átomo de hidrogênio ou por adição à dupla ligação, finalmente, reduzindo-os a dióxido de carbono e água (VIVEK; VINAI, 2014).

As principais vantagens dos processos oxidativos avançados, estão descritas a seguir (WANG; XU, 2012):

- As taxas de reação (degradação) dos compostos são rápidas;
- Requerem reduzida área para implementação;
- Tem potencial para reduzir a toxicidade e, possivelmente, levar a mineralização completa dos compostos orgânicos tratados;
- Não concentra resíduos para tratamento posterior como em outros tratamentos (e.g. filtração por membranas);
- Não produz materiais que necessitem de tratamento adicional, como nos tratamentos por adsorção em carvão ativado;
- Não gera lodo tal como nos processos físico-químicos ou biológicos (lodo biológico descartado).

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

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

3.3.4. Ozonização

O ozônio vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX. Dentre as várias motivações para o seu emprego neste tipo de aplicação podem-se destacar duas: é um forte agente oxidante ($E^0 \cong 2,1 \text{ V}$) e não é uma fonte intrínseca de poluição (MAMOUD; FREIRE, 2007).

A primeira propriedade do ozônio permite que ele possa oxidar uma série de compostos inorgânicos e orgânicos. Dentre as substâncias químicas comuns, somente o flúor possui um potencial de oxidação maior que o ozônio (Tabela 3.7).

Tabela 3.7. Potencial de oxidação de alguns oxidantes em água.

Espécies Oxidantes	E^0, Volts	Potencial relativo do ozônio
Átomo de Flúor	3,06	1,48
Radical hidroxila (OH^\bullet)	2,80	1,35
Átomo de Oxigênio	2,42	1,17
O_3	2,07	1,00
H_2O_2	1,77	0,85
Radical hidroperoxila (HO_2^\bullet)	1,70	0,82
Permanganato	1,67	0,81
Ácido hipocloroso	1,49	0,72
Cloro	1,36	0,66
Bromo	1,09	0,53
Iodo	0,54	0,26
O_2	0,40	0,19

Fonte: BELTRÁN (2004).

Outros oxidantes normalmente empregados, tais como permanganato de potássio (KMnO_4) e cloro gasoso (Cl_2), costumam levar à formação de

subprodutos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente) que podem ser mais tóxicos que os compostos poluentes originais. Aqui se evidencia a segunda propriedade vantajosa do ozônio, pois seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, um produto não poluente e indispensável para as atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos (MAMOUD; FREIRE, 2007).

O ozônio pode ser usado no tratamento de efluentes domésticos (remoção da carga orgânica e microrganismos) (LEE et al., 2008; RIVAS et al., 2009) e em diversos setores agroindustriais, como por exemplo, indústria de laticínios, produtoras de azeite, vinícolas e papel e celulose (remoção de cor, carga orgânica e na degradação de substâncias recalcitrantes) (MARTINS; QUINTA-FERREIRA, 2014; MARTIN-RILO et al., 2015).

Os principais benefícios do uso do ozônio para o tratamento de efluentes são a remoção de cor, redução de COT (carbono orgânico total) e DQO (demanda química de oxigênio). Em comparação com a oxidação biológica, a degradação de moléculas orgânicas (fenóis clorados, clorobenzenos) e a oxidação de compostos inorgânicos, como por exemplo, o íon cianeto (GOGATE; PANDIT, 2004).

Devido a configuração eletrônica do ozônio, este pode ter diferentes reações na água. Segundo Beltrán (2004) essas reações podem ser divididas em quatro categorias: Reações de oxidação-redução; reações dipolares de cicloadição; reações de substituição eletrofílica e adição nucleofílica (somente confirmada em sistemas não aquosos).

Em alguns casos, as reações podem produzir radicais livres, os quais podem se propagar por meio de mecanismos elementares produzindo o radical hidroxila (OH^\bullet) que é um radical extremamente reativo com qualquer material orgânico (e alguns inorgânicos) presentes na água. Por este motivo, as reações do ozônio na água podem ser classificadas em reações diretas e indiretas. A reação é denominada direta quando o ozônio molecular reage diretamente com os compostos e indireta quando ocorre a decomposição do ozônio molecular em radicais OH^\bullet que, por sua vez, irão reagir com os compostos promovendo a sua degradação (BELTRÁN, 2004).

Os radicais hidroxila apresentam maiores valores de cinética de reação para compostos orgânicos, da ordem de 10^6 a 10^{10} $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, sendo assim

mais eficientes na degradação de compostos poluentes. Além disso, as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , sendo aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

A limitação cinética, a alta seletividade na degradação e a baixa eficiência na mineralização de compostos poluentes podem ser contornadas usando-se a alta reatividade e as reações indiretas do ozônio em meio aquoso (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Influência do pH

Em meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila (OH^-), sendo que a reação entre O_3 e OH^- desencadeia uma série de reações radiculares que levam à formação de radicais hidroxila. Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes.

De maneira simplificada, o mecanismo pode ser dividido em três partes, conforme descrito abaixo e mostrado na Figura 3.2 (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

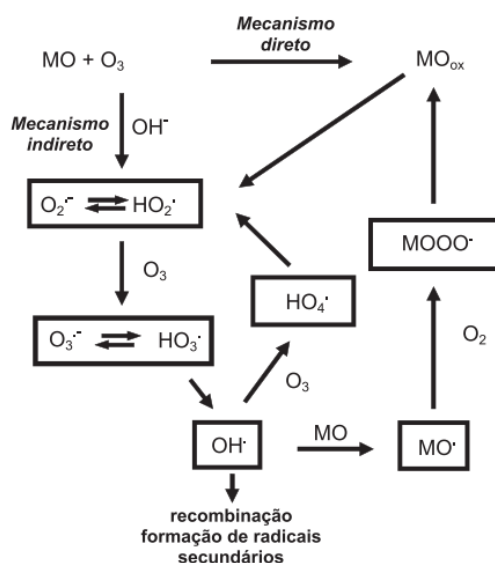


Figura 3.2. Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MO_{ox} = matéria orgânica oxidada).

Fonte: Mahmoud e Freire (2007).

As reações e comentários que se seguem foram extraídos de Mahmoud e Freire (2007) p. 199 - 200.

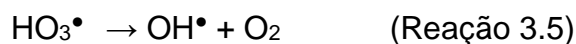
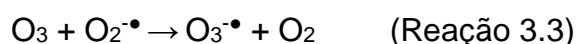
Na etapa de iniciação, ocorre a reação entre o íon hidroxila e o ozônio formando o ânion radical superóxido O₂^{•-} e o radical hidroperoxila HO₂[•] (Reação 3.1).



O radical hidroperoxila apresenta um equilíbrio ácido-base, o qual é influenciado pelo pH do meio (Reação 2).



Na etapa seguinte, a propagação, o ânion radical ozonóide (O₃^{•-}) formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido (O₂^{•-}) decompõe-se, muito rapidamente, para formar os radicais hidroxila como mostram as Reações 3.3, 3.4 e 3.5.

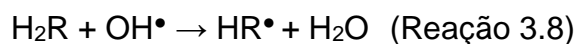


O radical OH[•] também pode reagir com o ozônio conforme as Reações 3.6 e 3.7.

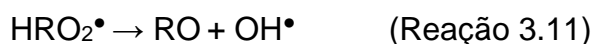
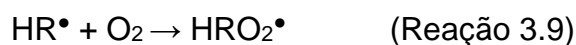


Com o decaimento de HO_4^\bullet para O_2 e HO_2^\bullet a reação em cadeia pode começar de novo. Substâncias que convertem OH^\bullet para ânions radicais superóxidos $\text{O}_2^{\bullet-}$ e/ou HO_2^\bullet promovem a reação em cadeia e, devido a isto, são chamadas de promotoras.

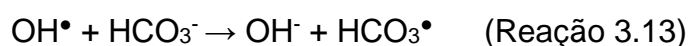
Moléculas orgânicas, R, também podem agir como promotoras.



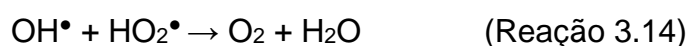
Se oxigênio está presente, radicais orgânicos peroxi ROO^\bullet podem ser formados. E estes podem reagir em seguida, formando $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou HO_2^\bullet e entrando na reação em cadeia (Reações 3.9 a 3.11).



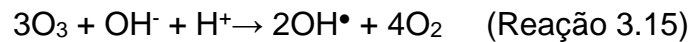
Na última etapa, terminação, alguns compostos orgânicos e inorgânicos reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem $\text{O}_2^{\bullet-}$ e HO_2^\bullet atuando como inibidores das reações em cadeia (Reações 3.12 e 3.13).



Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais conforme apresentado na Reação 3.14.



A Reação 3.15 mostra que pela combinação destas reações, três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxila.



Geralmente, sob condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina e para valores de pH acima de 10 ele se torna predominantemente indireto (reações radicalares). Para águas naturais (superficiais ou subterrâneas) com pH ao redor de 7, ambos mecanismos podem estar presentes e outros fatores (como tipo do composto alvo e presença de metais de transição) contribuirão para definir a extensão de cada um deles (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Assim, no processo de ozonização os compostos podem ser oxidados pelos radicais hidroxila, pelo ozônio molecular ou pela combinação desses dois agentes oxidantes. A rota da reação irá depender das concentrações de ozônio, das substâncias presentes no meio (iniciadores, promotores, terminadores, inibidores ou consumidores), do pH e das cinéticas de reação (BELTRÁN, 2004).

As substâncias iniciadoras são aquelas que reagem com o ozônio formando o íon radical superóxido, tal como os ânions hidróxido (OH^-) e hidroperóxido (HO_2^-). Promotoras são aquelas espécies que reagem com o radical hidroxila, propagando a reação em cadeia e produzindo o radical chave da reação, o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Por fim, os inibidores ou consumidores são aquelas substâncias que ao reagirem com o radical hidroxila, terminam a reação de formação de radicais (Reações 3.12 a 3.14) (BELTRÁN, 2004).

Os inibidores são também chamados de consumidores (*scavengers*) dos radicais hidroxila, porque a sua presença em solução limita ou impede a ação destes radicais sobre os poluentes alvo, afetando a sua eficiência de remoção (BELTRÁN, 2004).

Devido às vantagens associadas ao OH^\bullet comentadas anteriormente, o emprego do ozônio visando à formação de radicais hidroxila (ou seja, atuando como um Processo Oxidativo Avançado - POA) é muito mais versátil e costuma ser a forma mais empregada, principalmente, por ser muito eficiente para promover a completa oxidação (mineralização) dos compostos orgânicos poluentes.

De acordo com Beltran (2004), a decomposição do O_3 é consideravelmente acelerada pelo aumento do pH e temperatura da solução, favorecendo a formação de radicais OH^\bullet . Azevedo (2003) relatou meias-vida do ozônio para valores de pH acima de 7,5, conforme apresentado na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Influência do pH na meia-vida do ozônio em água a 20 °C.

pH	Meia-vida (segundos)
2	≈ 200.000
4	≈ 100.000
6	≈ 10.000
8	≈ 1.000
10	≈ 10
12	≈ 0,1

Fonte: Adaptado de Gardoni et al., (2012).

De acordo com Passeggi et al. (2009), o pH da água residuária de laticínios varia de 4,7-11. Desse modo, no estudo comparativo do processo de tratamento deste efluente pela ozonização convencional (O_3) ou combinada com catalizadores é necessária a avaliação da eficiência do tratamento em diferentes valores de pH (meio ácido e básico), verificando assim os melhores valores de pH para garantia da eficiência do processo.

Influência da temperatura

O efeito da temperatura na eficiência da ozonização se deve a dois efeitos simultâneos: aumento na velocidade da reação e variação da solubilidade com a temperatura. O aumento da temperatura reduz a solubilidade do ozônio reduzindo sua quantidade disponível para a reação, o que pode ou não reduzir sua eficiência (GOGATE; PANDIT, 2004).

Conforme Beltrán (2004) as equações que descrevem a taxa de decomposição do ozônio em água são influenciadas pela temperatura (além do pH) e suas constantes (k) de decomposição são dependentes da temperatura do meio.

A solubilidade do ozônio em água é parâmetro de fundamental importância nos estudos da cinética de ozonização, onde o sistema ozônio-

água é caracterizado por baixas concentrações de ozônio dissolvido, pela pressão ambiente e pela temperatura. A lei de Henry (Equação 3.7) governa o equilíbrio do ozônio entre o ar (nitrogênio e oxigênio) e a água, ou seja, a sua solubilidade. A massa de ozônio que se dissolve num dado volume de água, em temperatura constante, será diretamente proporcional à pressão parcial do ar (ozônio) sob o líquido (BELTRÁN, 2004).

$$P_{O_3} = H_{e_{ap}} \times C_{O_3} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Sendo,

- P_{O_3} a pressão parcial do ozônio sob o meio líquido, em atm;
- $H_{e_{ap}}$ a constante de Henry aparente, que varia com a temperatura, concentração de íons em solução e é específica para cada tipo ou mistura de gases de gás, em $L \text{ Pa mol}^{-1}$.
- C_{O_3} a solubilidade do gás ozônio em solução (mol L^{-1}).

A constante de Henry (H_e) pode ser calculada por meio da equação de Schumpe (Equação 3.8) e pela equação modificada por Weisenberger e Schumpe (1996) (Equação 3.9) as quais levam em consideração a força iônica dos íons e da temperatura do meio.

$$H_{e_{ap}} = H_e 10^{\sum (h_i + h_G) C_i} \quad (\text{Equação 3.8})$$

$$h_G = h_{G,0} + h_T (T - 298,15) \quad (\text{Equação 3.9})$$

Sendo,

- H_e a constante de Henry, que varia com a temperatura e é específica para cada tipo de gás, em $L.Pa \text{ mol}^{-1}$;
- C_i a concentração de qualquer espécie iônica em solução (mol L^{-1});
- h_i e h_G os parâmetros de Weisenberger e Schumpe (1996) respectivos às espécies de íons e gases;

- $h_{G,0}$ e h_T os parâmetros de Weisenberg e Schumpe (1996) específicos para um gás sendo dissolvido.

Segundo Beltrán (2004) os valores de H_e , $h_{G,0}$, e h_T para o ozônio seriam, respectivamente, $9,45 \times 10^6$ (L Pa mol⁻¹), $3,96 \times 10^{-3}$ (L mol⁻¹) e $1,79 \times 10^{-3}$ (L mol⁻¹ K⁻¹; válido para temperaturas de 5 a 25° C). Os valores de h_i , h_G , $h_{G,0}$ e h_T podem ser vistos em Beltrán (2004) p.75.

A medida que a temperatura aumenta, o ozônio se torna menos solúvel e menos estável na água (KATZENELSON et al.,1974). De acordo com o princípio de Le Chatelier, a solubilidade dos gases nos líquidos decresce com o aumento da temperatura (Figura 3.3). Isto porque a elevação da temperatura favorece a troca endotérmica, que ocorre quando o gás deixa a solução (BRADY; HUMISTON, 1981).

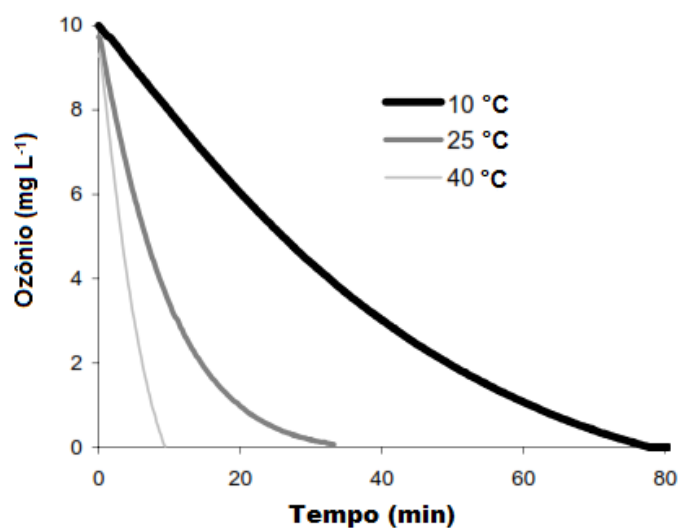


Figura 3.3. Taxa de decomposição do ozônio em função da temperatura.

Fonte: Adaptado de ERIKSSON (2005).

O aumento da temperatura de 0 para 30 °C pode reduzir significativamente a solubilidade do ozônio e aumentar a sua taxa de decomposição na água (KINMAN, 1975). Numa temperatura de 10 °C a constante de decomposição do ozônio em solução (k_d) é da ordem de 12^{-2} min^{-1} e a 40 °C a constante k_d passa a ser da ordem de 15^{-1} min^{-1} , ou seja, aproximadamente dez vezes maior (BELTRÁN, 2004).

A partir da Equação 3.7 e considerando o princípio de Le Chatelier, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) desenvolveu a Tabela 3.9, que apresenta a solubilidade máxima do ozônio em água em várias temperaturas e concentrações no gás de alimentação (EPA, 1986).

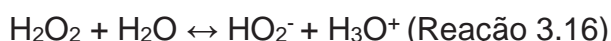
Tabela 3.9. Solubilidade do ozônio em água (mg L⁻¹) em função da temperatura e da concentração de ozônio no gás de alimentação para pressão atmosférica.

Ozônio gás (mg L ⁻¹)	Temperatura (°C)						
	0	5	10	15	20	25	30
12,07	8,31	7,39	6,50	5,60	4,29	3,53	2,70
18,11	12,47	11,09	9,75	8,40	6,43	5,29	4,04
24,14	16,62	14,79	13,00	11,19	8,57	7,05	5,39
36,21	24,92	22,18	19,50	16,79	12,86	10,58	8,09

3.3.5. Ozonização combinada O₃/H₂O₂

Vários métodos têm sido usados para aumentar a decomposição do ozônio e produzir altas concentrações de radicais hidroxila. Um dos processos mais comuns envolve a adição de peróxido de hidrogênio a água ozonizada, um processo comumente referido como *peroxone* (peroxônio) (EPA, 1999).

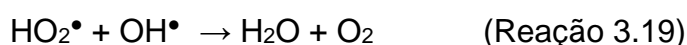
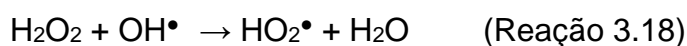
O H₂O₂ é um ácido fraco que parcialmente se dissocia formando o íon hidroperóxido (HO₂⁻) em água. O H₂O₂ reage vagarosamente com o O₃, enquanto que o íon HO₂⁻ pode rapidamente reagir com O₃ para formar os radicais OH• (HOIGNE, 1998).



A combinação de O₃/H₂O₂ é usada essencialmente para os contaminantes de difícil oxidação e que consomem grandes quantidades de oxidante. Devido ao elevado custo da produção de ozônio, esta combinação torna o processo economicamente viável (DUGUET et al., 1990). Estudos demonstraram que o peroxônio apresentou maior eficiência na redução da DQO dos efluentes, em menores tempos de aplicação, comparado à ozonização convencional (HAGMAN et al., 2008; SILVA et al., 2012).

O processo peroxônio requer um sistema de geração de ozônio e um sistema de alimentação de peróxido de hidrogênio. O processo envolve duas etapas essenciais: dissolução do ozônio e adição de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio pode ser adicionado após o ozônio (permitindo assim que a oxidação e a desinfecção do ozônio ocorram primeiro) ou antes do ozônio (isto é, usando o peróxido como um pré-oxidante, seguido por reações do radical hidroxila) ou simultaneamente. Para a desinfecção, a adição de peróxido de hidrogênio após o ozônio é a melhor maneira de operar, porém um sistema não pode obter um crédito CT (concentração do desinfetante x tempo de contato) a menos que o ozônio residual seja suficientemente alto (EPA, 1999).

O H_2O_2 atua como um iniciador da decomposição do ozônio, porém pode também funcionar como uma espécie sequestradora (consumidora) de radicais hidroxila (Reações 3.18 a 3.20). Desta forma, deve-se avaliar o efeito da concentração de peróxido sobre a eficiência do processo, uma vez que doses de H_2O_2 que excedem a concentração ótima devem inibir as reações de oxidação (ARAÚJO; YOKOYAMA, 2006; MARTINS, et al. 2011).



Assim a razão H_2O_2/O_3 deve ser determinada para cada tipo de aplicação para se potencializar a formação do OH^\bullet obter a melhor eficiência de oxidação/desinfecção (EPA, 1999).

3.4. Planejamento experimental e otimização de processos

A necessidade crescente da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de

diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (RODRIGUES; LEMMA, 2014).

Otimização refere-se a melhorar o desempenho de um sistema, um processo ou um produto, a fim de obter o máximo benefício (BEZERRA et al., 2008). O termo otimização tem sido comumente empregado em experimentos, com destaque aos experimentos de laboratório, com intuito de se revelar condições em que a aplicação de um processo produz a melhor resposta possível.

O método de superfície de resposta (MSR) é uma técnica de otimização desenvolvida pelo inglês Box e colaboradores na década de 50 e consiste em um grupo de técnicas matemático-estatísticas utilizada para análise e modelagem de problemas, em que uma resposta particular é função de diversas variáveis e o principal objetivo é otimizar esta resposta (BEZERRA et al., 2008).

As superfícies representam uma boa maneira de ilustrar graficamente a relação entre diferentes variáveis experimentais e as respostas, oferecendo valiosas informações sob o comportamento das variáveis na região estudada. A equação do modelo obtida pode ser visualizada por meio do gráfico de superfície de resposta. Esta representação gráfica é uma superfície de n -dimensões em $(n+1)$ espaços dimensionais (BEZERRA et al., 2008).

Pode-se dividir a análise de MSR em etapas, as quais são: (1) a seleção de variáveis independentes que mais influenciam o sistema por meio de revisão bibliográfica ou de um experimento exploratório; (2) a escolha do delineamento experimental e realização dos experimentos de acordo com a matriz experimental selecionada; (3) o tratamento matemático-estatístico dos dados obtidos no experimento por meio do ajuste de uma função polinomial; (4) a validação e adequação do modelo; (5) a verificação da necessidade e possibilidade de realizar um deslocamento em direção a região ótima e (6) a obtenção dos valores ótimos para cada variável estudada (BEZERRA et al., 2008).

Geralmente, no início de um estudo de superfície de resposta, existem muitas variáveis que poderiam ser importantes para explicar a resposta em estudo. O objetivo do experimento exploratório é reduzir a quantidade de variáveis candidatas, obtendo-se um número relativamente pequeno de

variáveis. Desta forma, as experiências subsequentes serão mais eficientes e requererão menos testes. Não se deveria realizar uma análise de superfície de resposta sem que um experimento exploratório seja antes realizado para identificar os fatores mais relevantes no processo estudado (BOX; DRAPER, 2007).

Os modelos de planejamento de experimentos podem ser divididos, em geral, em dois tipos: Os de primeira ordem (e.g. delineamento fatorial e fatorial fracionado) e os de segunda ordem (e.g. delineamento composto central e box-behnken).

Delineamentos fatoriais são aqueles experimentos que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores, ou seja, as variáveis independentes ou preditoras que tiveram seus níveis fixados *a priori* segundo o interesse do pesquisador. Eles podem ser completos (todos tratamentos estão presentes) ou fracionados (somente uma fração dos tratamentos é utilizada) (RODRIGUES; LEMMA, 2014).

O uso de um fatorial fracionado, devido à disponibilidade de material experimental, à economia, à disponibilidade de equipamentos e de tempo, torna-se viável quando há interesses e expectativas definidas *a priori*. Esses delineamentos são utilizados principalmente na parte exploratória da pesquisa, quando não se sabe muito sobre o sistema e o modelo ainda está por ser identificado. Sua importância no método de superfície de resposta se dá pela sua economia do número de ensaios, sendo bastante adequado na etapa de modelagem, visto que essa pode ser repetida várias vezes (RODRIGUES; LEMMA, 2014).

O delineamento composto central (DCC) foi apresentado por Box e Wilson (1951) como uma evolução dos planejamentos fatoriais 3^3 (3 níveis e 3 fatores), que necessitavam de muitos experimentos para um pequeno número de fatores, mesmo para planejamentos fracionários.

Em geral, um planejamento composto central para K fatores, é formado de três partes: Uma parte chamada de fatorial (ou cúbica), contendo um total de F (2^K) pontos de coordenadas; uma parte axial (ou em estrela), formada por $n_a = 2K$ pontos com todas as coordenadas nulas, exceto uma, que é igual a um certo valor α (ou $-\alpha$) e uma última parte de n_0 ensaios realizados no ponto central (FERREIRA et al., 2007). O número de

experimentos a ser realizado neste tipo de planejamento é dado pela Equação 3.10.

$$N = 2^K + 2K + n_0 \quad (\text{Equação 3.10})$$

Em que,

N - Numero de experimentos;

K - Numero de fatores;

n_0 - Número de pontos centrais.

Para realizar um planejamento composto central é necessário definir como será cada uma dessas três partes. É preciso definir quantos e quais serão os pontos cúbicos, qual o valor de α (representa a distância entre o nível máximo codificado de um fator e seu ponto central) e quantas repetições serão feitas no ponto central. As repetições no ponto central têm duas finalidades: fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista (RODRIGUES; LEMMA, 2014).

Os planejamentos compostos centrais podem ser executados usando um número reduzido de ensaios. Além disso, apresentam vantagens como rotabilidade e ortogonalidade.

O conceito de rotabilidade foi proposto por Box e Hunter (1957) como critério para escolher o valor de α . Um planejamento é chamado de rodável se a variância de suas estimativas, $V(y)$, só depender da distância em relação ao ponto central, isto é, se a precisão da resposta prevista for a mesma em todos os pontos situados numa dada (hiper) esfera com centro no próprio centro do planejamento. A rotabilidade permite que se extraia o maior número de informações possíveis, e é importante para que o modelo de segunda ordem possa fornecer previsões, através da região de interesse, que tenham variância razoavelmente consistente e estável nos pontos de interesse das variáveis independentes.

Já a ortogonalidade garantirá que o efeito e a interação das estimativas de interesse sejam independentes uns dos outros, ou seja, quanto mais ortogonal for o delineamento, maior a quantidade de

informações independentes poderão ser obtidas com os resultados sobre os efeitos (BOX; HUNTER, 1957).

Os valores de α para um delineamento rotacional podem ser obtidos por meio da Equação 3.11 a seguir (MYERS; MONTGOMERY, 1995). Todavia, vale ressaltar que estas expressões servem como guias para o estabelecimento um valor α , mas sua escolha deve ser analisada de modo conveniente e viável.

$$\alpha = \sqrt[4]{F} \quad (\text{Equação 3.11})$$

Em que:

F = número de pontos necessários a concepção fatorial ($F= 2k$);

K = número de fatores do delineamento.

O conceito de rotacionalidade foi proposto por Box e Hunter (1957) como critério para escolher o valor de α . Um planejamento é chamado de rodável se a precisão da resposta prevista for a mesma em todos os pontos situados numa dada (hiper) esfera com centro no próprio centro do planejamento. A rotacionalidade permite que se extraia o maior número de informações possíveis, e é importante para que o modelo de segunda ordem possa fornecer previsões, através da região de interesse, que tenham variância razoavelmente consistente e estável nos pontos de interesse das variáveis independentes.

3.5. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV, **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

BARTIKO, D.; DE JULIO, M. Construção e emprego de diagramas de coagulação como ferramenta para o monitoramento contínuo da floculação em águas de abastecimento. **Rev. Ambient. Água**. v. 10, n. 1, p. 71-81, 2015.

BELTRAN, F. J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. Lewis publishers, 2004.

BERONIUS, A., RUDEN, C., HANBERG, A., HAKANSSON, H. Health risk assessment procedures for endocrine disrupting compounds within different regulatory frameworks in European Union. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 55, n. 2, p. 111-122, 2009.

BERONIUS, A., RUDEN, C., HANBERG, A., HAKANSSON, H. **Health risk assessment procedures for endocrine disrupting compounds within different regulatory frameworks in European Union**. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 55, n. 2, p. 111-122, 2009.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2007. 857 p.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Multi-Factor Experimental-Designs for Exploring Response Surfaces. **Annals of Mathematical Statistics**, v. 28, n. 1, p. 195-241, 1957.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. **Journal of the Royal Statistical Society Series B-Statistical Methodology**, v. 13, n. 1, p. 1-45, 1951.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias**. São Paulo: Cetesb, 1993.

BRAUN, A.; HILGEMANN, M. Avaliação de diferentes coagulantes para a remoção de fósforo em efluente de indústria de laticínios. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 18, n. 1, p. 19-23, 2014.

BRASIL. Resolução nº 357, 17-3-2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: CONAMA. p.23, 2005.

CAMACHO, F. P.; STROHER, A. P.; MORETI, L.; DA SILVA, F. A.; WURZLER, G. T.; NISHI, L.; BERGAMASCO, R. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. **e-xacta**, v. 5, n. 2, p. 127-138, 2012.

CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp Mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 244-253, 2007.

CETESBE - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos série P+L. 2006.

COUTO, H. J. B.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. **Brasilian Journal of Engineering**, v. 21, n. 01, p. 83-91, 2004.

DE RIJK, S. E.; VAN DER GRAAF, J.; DEN BLANKEN, J. G. Bubble size in flotation thickening. *Water Research*. v. 28, n. 2, p. 465,473, 1994.

DOCKKO, S.; HAN, M. Fundamental characteristics of bubbles and ramifications for the flotation process. *Water Science and Technology: Water Supply*. v. 50, n. 12, 207-214, 2004.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: *ELIMINACIÓN de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*. La Plata: Rede CYTED, 2001. Cap. 1

DUGUET, J. P.; ANSELME, C.; MAZOUNIE, P.; MALLEVIALLE, J. Application of combined ozone-hydrogen peroxide for the removal of aromatic compounds from groundwater, **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**, v. 12, n. 3, p. 281-293, 1990.

EDZWALD, JAMES K. Dissolved Air Flotation and Me. **Water Research**, 2010.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Guidance Manual: Alternative Desinfectants and Oxidants**. EPA-815-R-99-014, Washington, DC, 1999.

Environmental Protection Agency (EPA). **Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection**. EPA Office of Research and Development. Cincinnati, Ohio. EPA, v. 625, p. 1-86, 1986.

ERIKSSON, M. **Ozone chemistry in aqueous solution - Ozone decomposition and Stabilisation**. TCC (Licentiate thesis) - Department of Chemistry Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden, 2005.

ETTELT, G.A. **Activated Sludge Thickening by Dissolved Air Flotation**. In: Industrial Waste Conference. Proceedings. Purdue University, Lafayette, Indiana, may, 1964.

FERREIRA, S. L.; BRUNS, R. E.; DA SILVA, E. G.; DOS SANTOS, W. N.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; DE ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C.; NETO, B. B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **J Chromatogr A**, v. 1158, n. 1-2, p. 2-14, 2007.

FUJISHIMA, A.; XINTONG, Z. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches (Account / Revue). **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, p. 75-760, 2009.

GARDONI, D.; VAILATI, A.; CANZIANI, R. Decay of Ozone in Water: A Review. **Ozone: Science & Engineering**. v. 34, p. 233-242,

GEORGE, P.; NGUYEN, A.V.; JAMESON, G.J. Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 7-8, p. 847-853, 2004.

GLAZER, A. N.; NIKAIDO, H. **Microbial Biotechnology - Fundamentals of Applied Microbiology**. New York. W. H. Freeman and Company Editors, (1995).

GOCHIN, R.J.; SOLARI, J.A. The role of hydrophobicity in dissolved air flotation. **Water Research**, v. 17, n. 6, p. 651-657, 1983.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553-597, 2004.

HAGMAN, M. M., HEANDER, E. E., JANSEN, J. L. Advanced oxidation of refractory organics in leachate--potential methods and evaluation of biodegradability of the remaining substrate, **Environmental Technology**, v. 29, n. 9, p. 941-946, 2008.

Hoigne, J. (1998). Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. Handbook of **Environmental Chemistry**, 83-142.

IBGE. Indicadores IBGE - Estatística da Produção Pecuária. IBGE, setembro de 2016. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Pecuaria/Fasciculo_Indicadores_IBGE/abate-leite-couro-ovos_201602caderno.pdf>. Acessado em: 04 de abril de 2017.

KATZENELSON, E., et al. Inactivation Kinetics of Viruses and Bacteria in Water by Use of Ozone. **J. AWWA**. v. 66, p. 725-729, 1974.

KIM, J. H.; KIM, H. S.; LEE, B. H. Combination of Sequential Batch Reactor (SBR) and Dissolved Ozone Flotation-Pressurized Ozone Oxidation (DOF-PO₂) Processes for Treatment of Pigment Processing Wastewater. **Environ. Eng. Res**, v.16, n. 2, p. 97-102, 2011.

KINMAN, R.N. Water and Wastewater Disinfection with Ozone: A Critical Review. **Crit. Rev. Environ. Contr.** v. 5, p. 141-152, 1975.

LEE, B. H.; SONG, W. C.; MANNA, B.; HA, J. K. Dissolved ozone flotation (DOF) - a promising technology in municipal wastewater treatment. **Desalination**, v. 225, p. 260-273, 2008.

MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C.; FIGUERÊDO, D. V.; FERREIRA, P. E. Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2001. p. 224.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MARTINS, L. M.; da SILVA, C. E.; NETO, J. M.M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R.F.P.M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de

efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.16 n.3 | jul/set, 2011, p. 261-270.

MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M. A Review on the Applications of Ozonation for the Treatment of Real Agro-Industrial Wastewaters. **Ozone: Science & Engineering**, v. 36, p. 3-35, 2014.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Estudo Hidrodinâmico Quali-Quantitativo de uma unidade de flotação por ar dissolvido (FAD): O efeito do dispositivo de coleta de água flotada. **Revista DAE**, nº194, janeiro-abril 2014.

MATOS, A. T. Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais. Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: < <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAYNoAL/tratamento-residuos-agroindustriais> >. Acesso em: 04 de abril 2017.

MATOS, A. T. Poluição Ambiental - Impactos no Meio Físico. Viçosa: Imprensa Universitária, UFV, 2011. 260p.

MATOS, A. T., ABRAHÃO, S. S., LO MONACO, P. A. V., SARMENTO, A. P., MATOS, M. P. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias de laticínios. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, v.14, n.12, p. 1311-1317, 2010.

MATTHIESSEN, P., JOHNSON, I. Implications of research on endocrine disruption for the environmental risk assessment, regulation and monitoring of chemicals in the European Union. **Environmental Pollution**, v. 146, n. 1, p. 9-18, 2007.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Design of Experiments**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 700 p.

PARMAR, K. A. et al. Effective use of ferrous sulfate and alum as a coagulant in treatment of dairy industry wastewater. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 6, n. 9, p. 42–45, 2011.

PASSEGGI, M., LOPEZ, I., BORZACCONI, L. Integrated Anaerobic Treatment of Dairy Industrial Wastewater and Sludge. **Water Science Technology**, v. 59, n. 3, p. 501-506, 2009.

PENETRA, R.G.; REALI, M.A.P.; FORESTI, E. & CAMPOS, J.R. Post-Treatment of Effluents from Anaerobic Reactor Treating Domestic Sewage by Dissolved-Air Flotation. **Wat. Sci. Tech.**, v. 40(08), p. 137-143, 1999.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; O'NEILL, J. G. A comparison between Moringa oleifera and chemicals coagulants in the purification of drinking water: Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse An alternative sustainable solution for development countries. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 35, p. 791-797, 2010.

PORWAL, H.J.; MANE, A.V.; S.G. VELHAL. Biodegradation of dairy effluent by using microbial isolates obtained from activated sludge. **Water Resources and Industry**, v. 9, p. 1-15, 2015.

REALI, M. A. P. **Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação por ar dissolvido e filtração com taxa declinante**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.

REALI, M. A. P.; PENETRA, R.; AISSE, M. M.; JÜRGENSEN, D.; FLORÊNCIO, L.; SOBRINHO, P. A. Livro: **Pós Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**, Capítulo 6: Pós Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios por Sistemas de Flotação. Prosab, 35p., 2001.

RICHTER, C. A. Água: **Métodos e Tecnologia de Tratamento**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2009. 340 p.

RISCHBIETER, E.; STEIN, H.; SCUMPE, A. Ozone solubilities in water in aqueous solutions. **J. Chem. Eng.**, v. 45, p. 338-340, 2000.

RIVAS, J.; GIMENO, O.; BELTRÁN, F. Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents. **Chemosphere**, v. 74, n. 6, p. 854–859, 2009.

RODRIGUES, A.; XAVIER, S.; BERNARDES, F. Application of photo electrochemical-electro-dialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents, **J. Clean. Prod.** v. 10, p. 1-7, 2007.

ROGRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Editora Cárita, 3ª edição, p. 358, 2014.

RUBIO, J., SOUZA, M. L. E SMITH, R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, v. 15, p.139-155, 2002.

SILVA, D. J. P. **Diagnóstico da geração de resíduos e consumo de água em uma indústria de laticínios e desenvolvimento de um sistema multimídia de apoio a decisão. 2006. 88 f. Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

SILVA, G. H. R.; DANIEL, L. A.; CONTRERA, R. C.; BRUNING, H. Anaerobic effluent disinfected with ozone/hydrogen peroxide, **Science & Engineering Journal**, v. 21, n. 1, p. 1-7, 2012.

STRYDON, J.P.; MOSTERT, J.F.; BRITZ, T.J. Two-phase anaerobic digestion of different dairy effluents using a hybrid bioreactor. **Water SA**, v.23, n.2, p.151-155, 1997.

VENTURI, J. R; SOARES, A. M; OLIVEIRA, H. L. P. R; DA SILVA, R. A eficiência do sistema de flotação no tratamento de esgoto. **Revista Geográfica de América Central**, Número Especial EGAL, p. 1-8, 2011.

VIEIRA, A. M.; VIEIRA, S.; VIEIRA, M. F.; SILVA, G. F.; ARAÚJO, A. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R. Use of Moringa Oleifera seed as a natural adsorbent for wastewater treatment. **Water Air Soil Pollut**, v. 206, p. 273-281, 2010.

VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; PUPO, R. F. Nogueira Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Quim. Nova**. v. 30, v. 8, p. 1799-1803, 2007.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3ª ed. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG, 2014. 452p.

TeixeiraVIVEK, V. R. Inc. **Industrial wastewater, treatment, recycling and reuse**. 1. Ed. Oxford, Elsevier, 577p. 2014.

WANG, J. L.; JIN XU, L. J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 42, p. 251-325, 2012

WEISENBERGER, S.; SCUMPE, A. Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures off rom 273 to 363 K. **Revista AIChE J**, v. 42, p. 298-300, 1996.

WILINSKY, P. R.; NAUMCZYC, J. Dissolved Ozone Flotation as a innovative and prospect method for treatment of micropollutants and wastewater treatment costs reduction. 12th WWW YES, Arcueil, France, 21 - 25 May 2012.

YIN, C.-Y. Emerging usage plant-based coagulants for and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 1437-1444, 2011.

4. OTIMIZAÇÃO DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIOS SINTÉTICO

RESUMO: A indústria de leite e derivados é um dos setores mais importantes para a economia do Brasil e de muitos países. Contudo também é o setor que gera expressivos impactos ambientais devido ao grande volume de resíduos gerados e sua elevada carga poluidora. No presente estudo, objetivou-se avaliar a eficiência de um sistema de flotação por ar dissolvido (FAD) para tratar efluente de laticínios sintético. No experimento foram feitos ensaios em batelada utilizando um sistema FAD de bancada com uma coluna de flotação, utilizando-se a eficiência de remoção de turbidez como variável resposta. Para o estudo e otimização do processo utilizou-se um planejamento experimental em duas etapas (análise exploratória e otimização), sendo cada uma delas feita em meio ácido e básico separadamente. Na primeira etapa foi utilizado um delineamento fatorial fracionado (FF), onde foram avaliados os fatores pressão de saturação (4-10 bar), razão de recirculação (20-100%), o pH (3-12), doses do coagulante sulfato ferroso (0-1000 mg L⁻¹) e do polímero orgânico catiônico TanFloc (0-50 mg L⁻¹). Na segunda etapa foi feito um delineamento composto central rotacional (DCCR) para a otimização do processo e determinação do melhor tratamento. Para as inferências foram utilizados o gráfico de Pareto, os modelos gerados e respectivos parâmetros estatísticos, superfícies de resposta e a função otimização de resposta. Os fatores que afetaram significativamente ($p \leq 0,1$) o processo de flotação foram a pressão de saturação, o pH e a dose de coagulante. O tratamento ótimo determinado na segunda etapa foi obtido em meio ácido utilizando-se pressão de saturação igual a 10 bar, razão de recirculação igual a 20%, pH do meio igual a 4 e concentração de sulfato ferroso igual a 250,0 mg L⁻¹ com uma eficiência máxima de remoção da turbidez igual a 98%.

Palavras chave: Flotação por ar dissolvido, efluente sintético de laticínios, otimização de processos.

ABSTRACT: Dairy industry is one of the most important economy sectors in Brazil and in many countries. However, it is also the sector that most generates environmental impacts due to the large volume of waste generated and its high polluting load. The objective of this study was to evaluate the efficiency of a dissolved air flotation system (DAF) to treat a synthetic dairy wastewater. In the experiment batch tests were carried out using a DAF bench system with a flotation column, using the turbidity removal efficiency as a response variable. For the study of the process, an experimental design was used to optimize the process, in two stages and in acid and basic media separately. In the first stage, a fractionated factorial design (FF) was used, where saturation pressure factors (4-10 bar), recirculation ratio (20-100%), pH (3-12), coagulant doses Ferrous sulfate (0-1000 mg L⁻¹) and cationic organic polymer TanFloc (0-50 mg L⁻¹). In the second stage a central rotational compound (CCD) was designed for optimization of the process and determination of the best treatment. For the inferences we used the Pareto graph, the generated models and respective statistical parameters, response surfaces and the response optimization function. The factors that significantly affected ($p \leq 0.1$) the flotation process were saturation pressure, pH and coagulant dose. The optimum treatment determined in the second phase was obtained in acid medium using a saturation pressure of 10 bar, recirculation ratio of 20%, medium pH of 4 and concentration of ferrous sulfate of 250.0 mg L⁻¹ with a maximum turbidity removal efficiency of 98%.

Key-words: Dissolved air flotation, synthetic dairy wastewater, design of experiments.

4.1. INTRODUÇÃO

O Brasil é quarto maior produtor de leite mundial, com uma produção estimada em mais de 34,3 bilhões de litros, empregando aproximadamente 1 milhão de pessoas no país (WORLDATELAS, 2017). O grande volume de água necessário para produção de produtos lácteos coloca a indústria de laticínios como uma das principais geradoras de efluentes. Estima-se, que, para o beneficiamento de cada dois litros de leite, são gerados cinco litros de efluentes (BEGNINI; RIBEIRO, 2014).

Nas indústrias de laticínios, as águas residuárias são frequentemente produzidas intermitentemente e a sua natureza/composição depende do tipo de produtos produzidos e da capacidade de processamento das plantas. As águas de limpeza de laticínios também podem conter uma variedade de agentes desinfetantes e vários detergentes ácidos e alcalinos. Devido a intermitência na geração do efluente, tanques de equalização são geralmente adotados, podendo haver ali a correção de pH que pode variar de 1,6 a 14,0. Assim, o pH das águas residuárias de laticínios pode variar expressivamente dependendo da estratégia de limpeza utilizada (BRITZ et al., 2008; BEGNINI; RIBEIRO, 2014).

O efluente de laticínios contém substâncias orgânicas solúveis, sólidos em suspensão e compostos orgânicos que contribuem em grande parte para a sua elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). Os efluentes lácteos são de cor branca e geralmente ligeiramente alcalinos e tornam-se ácidos muito rapidamente devido à fermentação da lactose em ácido láctico. O teor de matéria em suspensão dos resíduos de leite é considerável, principalmente devido à coalhada fina encontrada nos resíduos da produção de queijo. A sua poluição é atribuída ao imediato e alto consumo de oxigênio do meio e é caracterizada pela decomposição da caseína levando à formação de bancos de lodo pretos e pesados com odores fortes de ácido butírico (SHETE; SHINKAR, 2013).

As características de um efluente lácteo (Tabela 4.1) dependem em grande parte da quantidade de leite processado e do tipo de produto fabricado. As águas residuárias de laticínios contêm grandes quantidades dos constituintes do leite, tais como caseína, sais inorgânicos, detergentes e

desinfetantes utilizados na lavagem, além de alto teor de sódio pelo uso de soda cáustica para limpeza (SHETE; SHINKAR, 2013).

Tabela 4.1. Faixa de variação das características dos efluentes de laticínios.

DQO	DBO	pH	SST	ST
1.120 - 10.251,2	800 - 4.840,6	5,6 - 8,8	28 - 5.802,6	900 - 10.000

Obs: Todos em mg L⁻¹, exceto pH. DQO - Demanda química de oxigênio, DBO - Demanda bioquímica de oxigênio, SST - sólidos suspensos totais; ST - sólidos totais.

Fonte: SHETE; SHINKAR (2013).

O lançamento do efluente de laticínios nos corpos hídricos, sem tratamento prévio, gera diversos impactos ambientais negativos, como a redução da disponibilidade hídrica para consumo humano, eutrofização e crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas, podendo levar a completa cobertura da superfície, ao aumento da turbidez e a produção de toxinas por algumas espécies de algas, impedimentos a navegação ocasionados pelas macrófitas de superfície e a sua utilização para fins recreativos pela alteração da cor, formação de banco de lodo de fundo e odores fétidos produzidos. Pode também alterar a sua condição e conseqüentemente gerar prejuízos quanto aos seus diversos tipos de usos (MATOS, 2011).

A flotação por ar dissolvido (FAD) já é usada há décadas no tratamento de água e nos últimos anos também tem sido utilizada para tratar uma grande variedade de efluentes da indústria alimentícia (cerveja, leite e derivados, carne, peixe, legumes e verduras) com eficiências de remoção de sólidos suspensos totais (SST) de até 99% (FALLETTI et al., 2014).

A FAD com recirculação pressurizada do efluente caracteriza-se como um processo trifásico de separação sólido/líquido. Neste, microbolhas de ar são introduzidas na massa líquida visando remoção dos flocos, que são formados na etapa de pré-tratamento da água. As microbolhas são geradas a partir da dissolução do gás em parcela do efluente clarificado. Para tal, é utilizada uma unidade denominada câmara de saturação. Nesta câmara, o ar é dissolvido em valores elevados de pressão e introduzido na unidade de FAD, que opera em pressão atmosférica, precipitando assim o ar na forma de microbolhas (MORUZZI; REALI, 2014).

Dentre os parâmetros mais importantes para se obter elevadas eficiências na FAD, pode-se destacar o volume de microbolhas formadas no processo (dependente da razão de recirculação e da pressão na câmara de saturação) e as etapas de coagulação/floculação (afetando a colisão/adesão entre as bolhas e partículas e o tamanho dos flocos formados). Por sua vez, as etapas de coagulação/floculação são dependentes do pH do meio, das doses e tipos de coagulantes utilizados (RICHTER, 2009; EDZWALD, 2010).

Com isso, objetivou-se com este trabalho testar o sistema FAD para o tratamento da água residuária de laticínios sintética, otimizando-se cinco fatores (pressão de saturação, razão de recirculação, pH, doses do coagulante sulfato ferroso e doses do polímero catiônico TanFloc Pop) por meio de um planejamento de experimentos sequencial (fatorial fracionado e delineamento composto central rotacional).

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas e no Laboratório de Qualidade de Água, ambos do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA), da Universidade Federal de Viçosa (UFV), situados na cidade de Viçosa, Minas Gerais.

4.2.1. Efluente sintético utilizado

Devido à grande variabilidade das características apresentadas no efluente gerado da indústria de laticínios, é prática comum a utilização de um efluente sintético para se obter uma melhor uniformidade das características do efluente e um melhor controle do processo a ser estudado (BRIÃO et al., 2015).

No experimento foi utilizada um efluente de laticínios sintético (ELS) conforme sugerido por Silva et al. (2013). Segundo os autores essa formulação caracteriza satisfatoriamente um efluente das indústrias de laticínios que não possui em sua composição o soro proveniente da fabricação de queijo.

O ELS é composto por leite em pó integral (28,8 g), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (54,0 g), NH_4Cl (11,67 g), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18,0 g); K_2CO_3 (12,0 g), NaHCO_3 (31,2 g),

MgSO₄.7H₂O (12,0 g), FeSO₄.7H₂O (0,480 mg), MnSO₄.H₂O (0,480 mg) e CaCl₂.2H₂O (0,720 mg), devendo ser dissolvidas em 20 L da água de torneira.

Na Tabela 4.2 está apresentada a composição média do efluente sintético utilizado no experimento.

Tabela 4.2. Características do efluente sintético utilizado.

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	(adimensional)	7,6 (± 0,1)
DQO	mg L ⁻¹	3.065 (± 50)
Turbidez	mg L ⁻¹	625 (± 7,2)
O&G	mg L ⁻¹	185,8 (± 14,4)
ST	mg L ⁻¹	3.973,5 (± 114)
SST	mg L ⁻¹	282,1 (± 9,9)
Alcalinidade	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1.367,3 (± 3,1)

Obs: DQO - Demanda química de oxigênio, O&G - Óleos e graxas, ST - sólidos totais, SST - sólidos suspensos totais.

4.2.2. Preparação do efluente de laticínios sintético para os ensaios de flotação

Em cada ensaio foi utilizado um volume de 2 L do ELS o qual foi acondicionado em béquer também de 2 L. O ELS foi agitado em aparelho “jar test” (Figura 4.1) a 320 rpm ($G = 220 \text{ s}^{-1}$) para solubilização dos produtos e a coagulação (desestabilização) das partículas.



Figura 4.1. Preparação da amostra de efluente de laticínios sintético para os ensaios de flotação.

Em cada ensaio foi adicionado primeiramente o sulfato ferroso e, passado 1 min, o polímero catiônico TanFloc. O pH das amostras foi ajustado após a dosagem e dissolução completa do coagulante e/ou polímero, utilizando-se um peagâmetro e com a adição de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl) 1:1 v/v.

Após o ajuste do pH, agitou-se o ELS por 5 minutos a 120 rpm ($G = 80 \text{ s}^{-1}$) para a formação de micro flocos, o que segundo Richter (2009) e Edzwald (2010), são adequados para se obter uma alta eficiência de remoção de partículas no processo.

Ao término da floculação, os 2 L de ELS eram transferidos lentamente pela parede da coluna de flotação, para que não houvesse quebra dos micro flocos formados, e a flotação era feita em seguida.

4.2.3. Processo de flotação e sistema utilizado

No experimento foi utilizado um sistema de flotação por ar dissolvido em batelada, composto por um compressor de ar, uma válvula reguladora de pressão, uma câmara de saturação para a dissolução da mistura de gases e uma coluna de flotação (Figura 4.2).

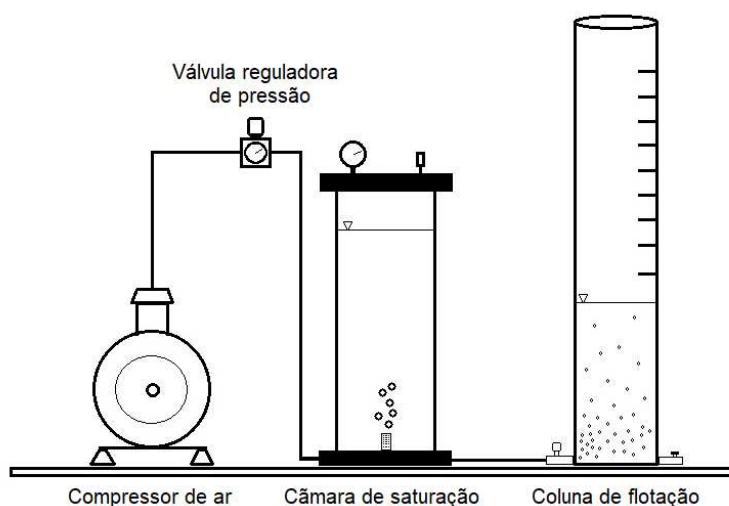


Figura 4.2. Sistema utilizada para os testes de flotação por ar dissolvido.

O processo de flotação foi feito da mesma forma em todos os ensaios onde ar atmosférico foi injetado pela entrada inferior e dissolvida em água

potável sob pressão na câmara de saturação até atingir a pressão de 10 bar, ajustada pela válvula reguladora de pressão.

Após atingida a pressão dentro da câmara de saturação, o tempo de saturação foi limitado a 2 min devido a não observação de dissolução de ar em maiores tempos e para não superaquecer o compressor. Em sequência, a válvula da tubulação que liga a câmara de saturação à coluna de flotação era aberta, injetando a água supersaturada de ar na coluna de flotação.

Para manutenção da pressão estabelecida na câmara de saturação, durante a abertura da válvula, ar foi injetado pela abertura superior da câmara de saturação para compensação da queda de pressão devido a saída de água da câmara. Pelo processo obteve-se queda de pressão máxima de 2 bar durante todo o processo de liberação de água na coluna de flotação.

A vazão de entrada no sistema foi ajustada para 5 L min^{-1} e a velocidade de flotação na coluna de flotação foi fixada para $10,0 \pm 1 \text{ cm min}^{-1}$ utilizando-se em ambos os casos válvulas de agulha.

Após a injeção do volume de água correspondente à razão de recirculação pré-estabelecida, a válvula de saída de água da câmara era fechada, encerrando-se a injeção de água e gás na coluna de flotação. Após o fechamento da válvula e passados 5 min do início da flotação, coletou-se em cada ensaio 500 mL das amostras clarificadas pela parte inferior da coluna de flotação.

Os valores de relação ar sólidos (A/S) utilizadas no experimento, estimados com base no valor de SST (Tabela 4.2), na solubilidade do ar em água e ditada pela Lei de Henry (Richter, 2009), foram iguais a 0,027, 0,040, 0,046, 0,053 e 0,066 (mg mg^{-1}) respectivamente para as pressões de 4, 6, 7, 8 e 10 bar.

4.2.4. Planejamento experimental

O experimento foi dividido em duas etapas, utilizando-se dois diferentes delineamentos estatísticos em sequência, um fatorial fracionado (FF) e um delineamento composto central rotacional (DCCR). O primeiro delineamento teve um objetivo exploratório para seleção dos fatores com efeito significativo na FAD e a avaliação das faixas (níveis) de valores testados. O segundo

delineamento teve o objetivo de otimizar o processo de flotação por ar dissolvido determinando-se o tratamento ótimo pelo método de superfície de respostas.

Segundo Rodrigues e Lemma (2014) os dois planejamentos experimentais são bastante recomendados na otimização de processos e trazem as vantagens de: melhorar a qualidade das informações obtidas através dos resultados; auxiliar no planejamento das etapas da otimização; analisar os fatores simultaneamente, podendo-se assim verificar e quantificar os efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse; reduzir o número de ensaios e os custos.

A turbidez residual foi a variável resposta escolhida para a otimização da FAD por ser uma análise rápida e principalmente por ter boa representatividade do comportamento do processo de flotação. A turbidez residual foi medida, utilizando-se o turbidímetro portátil da marca Thermo Scientific modelo Orion AO3010, ao término de cada ensaio de flotação e seu valor corrigido utilizando-se a Equação 4.1.

$$T_{res} = T_m \times \left(\frac{100+RR}{100} \right) \quad \text{Equação (4.1)}$$

em que:

T_{res} - turbidez residual (UNT);

T_m - turbidez medida (UNT);

RR - razão de recirculação (%).

Para a análise estatística dos resultados, geração dos modelos preditivos, otimização da resposta e construção dos gráficos foi utilizado o aplicativo computacional Minitab 17 (Minitab).

4.2.5. Descrição das etapas do experimento

Etapa 1 - Fatorial Fracionado

Foram feitos dois experimentos, um em meio ácido ($\text{pH} \leq 7$) e outro em meio básico ($\text{pH} > 7$), para melhor interpretação dos resultados e análise estatística das respostas, visto que o comportamento dos coagulantes e polímeros é fortemente dependente do pH do meio.

Primeiramente foi utilizado um fatorial fracionado para a seleção de cinco fatores e avaliação dos níveis testados de cada fator na eficiência da flotação a ar dissolvido. O fatorial fracionado foi composto por $2^{(5-1)}$ pontos fatoriais e 4 repetições no ponto central, totalizando 20 ensaios para cada meio (ácido e básico).

Os cinco fatores avaliados foram o pH, pressão na câmara de saturação, razão de recirculação da água supersaturada com ar, doses do coagulante sulfato ferroso e do polímero orgânico catiônico TanFloc conforme exposto nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3. Valores utilizados no fatorial fracionado $2^{(5-1)}$ para os cinco fatores testados em meio ácido.

Variáveis	Símbolo	Níveis		
		-1	0	+1
pH (adimensional)	X_1	3,0	5,0	7,0
Pressão de saturação (bar)	X_2	4,0	7,0	10,0
Razão de recirculação (%)	X_3	20,0	60,0	100,0
Coagulante (mg L^{-1})	X_4	0,0	500,0	1000,0
Polímero (mg L^{-1})	X_5	0,0	50,0	100,0

Tabela 4.4. Valores utilizados no fatorial fracionado $2^{(5-1)}$ para os cinco fatores testados em meio básico.

Variáveis	Símbolo	Níveis		
		-1	0	+1
pH (adimensional)	X_1	8,0	10,0	12,0
Pressão de saturação (bar)	X_2	4,0	7,0	10,0
Razão de recirculação (%)	X_3	20,0	60,0	100,0
Coagulante (mg L^{-1})	X_4	0,0	500,0	1000,0
Polímero (mg L^{-1})	X_5	0,0	50,0	100,0

As faixas de variação entre o limite inferior e o superior (níveis) de cada variável independente foram estabelecidas de acordo com os dados mais comumente utilizados na literatura (PIOLTINE, 2011; NISH, 2012; LOLOEI, 2014, PATIL; HUGAR, 2015) e por meio de testes preliminares.

Etapa 2 - Delineamento composto central rotacional

Com base nos resultados do fatorial fracionado em meio ácido e básico, foi utilizado em sequência o delineamento composto central rotacional (DCCR) para a otimização do processo em cada meio. Este delineamento permite obter uma maior quantidade de informações possíveis, gerar superfícies de resposta, quantificar os efeitos dos fatores independentes e de suas interações. Além dos valores baixos, altos e dos centrais (medianos), também foram avaliados pontos chamados axiais, para que a estimativa da curvatura do modelo e para a segurança de que o erro padrão da variável resposta seja a mesma em qualquer ponto da superfície montada (ortogonalidade e rotabilidade) (SUDARJANTO et al., 2006; DUTRA, 2010).

Para o meio ácido foi realizado, portanto, um delineamento composto central com 2^4 pontos fatoriais, 2x4 pontos axiais, 6 repetições no ponto central e um $\alpha = 2$, totalizando 30 ensaios. Para o meio básico foi feito um delineamento composto central com 2^3 pontos fatoriais, 2x3 pontos axiais, 6 repetições no ponto central e um $\alpha = 1,633$, totalizando 20 ensaios.

Nas Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam-se os fatores e níveis utilizados no planejamento, para os experimentos em meio ácido e básico, respectivamente.

Tabela 4.5. Valores utilizados no delineamento composto central rotacional para os quatro fatores testados em meio ácido e com um $\alpha = 2$.

Variáveis	Símbolo	Níveis				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH (adimensional)	X_1	2	3	4	5	6
Pressão de saturação (bar)	X_2	6	7	8	9	10
Coagulante (mg L ⁻¹)	X_3	250	500	750	1000	1250
Polímero (mg L ⁻¹)	X_4	0	100	200	300	400

Tabela 4.6. Valores utilizados no delineamento composto central rotacional para os três fatores testados em meio básico e com um $\alpha = 1,633$.

Variáveis	Símbolo	Níveis				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH (adimensional)	X_1	8,05	9	10,5	12	12,95
Pressão de saturação (bar)	X_2	6	7	8	9	10
Coagulante (mg L^{-1})	X_3	250	500	750	1000	1250

4.2.6. Otimização da resposta e validação dos modelos

A resposta ótima foi determinada, para os meios ácido e básico, por meio da ferramenta *Response Optimizer* do programa Minitab 17, que determina qual a combinação dos valores de cada fator preditor do modelo que gera a melhor resposta, para um valor de turbidez residual igual a zero.

Para a validação dos modelos gerados foram testados o tratamento ótimo determinado em cada meio mais dois tratamentos com seus níveis definidos aleatoriamente dentro das faixas estudadas (Tabelas 4.3 e 4.4) utilizando-se também o efluente sintético com três repetições em cada ponto testado. Para a análise se comparou os valores de turbidez residual medidos e os estimados pelo modelo junto com os parâmetros gerados pelo programa estatístico após otimização da resposta (intervalo de confiança e intervalo de predição do modelo para um nível de significância de 5%).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Experimento fatorial fracionado

Nas Tabelas 4.7 e 4.8 estão apresentados os resultados de turbidez residual (T_{res}) para cada ensaio do delineamento fatorial fracionado, em meio ácido e básico respectivamente. As faixas de valores testados de cada fator foram pH (3-7 meio ácido; 8-12 meio básico), pressão de saturação (4-10 bar), razão de recirculação (20-100%), coagulante sulfato ferroso (0-1000 mg L^{-1}) e polímero Tanfloc Pop (0-50 mg L^{-1}).

Tabela 4.7. Resultado do fatorial 5⁻¹ utilizado para a seleção de fatores e exploração dos níveis testados em meio ácido.

Meio ácido						
Ensaio	pH	Pre (bar)	RR (%)	Coa (mg L ⁻¹)	Pol (mg L ⁻¹)	T _{res} (UNT)
1	3	10	20	1000	50	27
2	7	10	100	0	0	1308
3	7	10	100	1000	50	106
4	3	10	20	0	0	942
5	3	4	100	1000	50	108
6	7	4	100	0	50	1328
7	3	4	100	0	0	1316
8	7	4	20	0	0	1182
9	7	4	20	1000	50	508
10	5	7	60	500	25	690
11	3	10	100	0	50	206
12	7	4	20	0	50	1310
13	5	7	60	500	25	843
14	3	10	20	0	50	1154
15	5	7	60	500	25	747
16	5	7	60	500	25	739
17	7	10	20	1000	0	325
18	3	10	100	1000	0	52
19	3	4	20	1000	0	302
20	7	4	100	1000	0	792

Obs: Pre - Pressão de saturação; RR - Razão de recirculação; Coa - Coagulante (FeSO₄.7H₂O); Pol - Polímero catiônico (TanFloc Pop); T_{res} - turbidez residual.

Como pode ser visto na Tabela 4.7, o menor resultado de turbidez residual foi obtido no ensaio número 1, em pH igual a 3, pressão de saturação igual a 10 bar, razão de recirculação igual a 20%, 1000 mg L⁻¹ de sulfato ferroso e 50 mg L⁻¹ do TanFloc Pop

Tabela 4.8. Resultado do fatorial 5⁻¹ utilizado para a seleção de fatores e exploração dos níveis testados em meio básico.

Meio básico						
Ensaio	pH	Pre (bar)	RR (%)	Coa (mg L⁻¹)	Pol (mg L⁻¹)	T_{res} (UNT)
1	8	10	20	1000	50	276
2	12	10	100	0	0	988
3	12	10	100	1000	50	35
4	12	10	20	0	0	1045
5	8	4	100	1000	50	1322
6	12	4	100	0	50	1034
7	8	4	100	0	0	1198
8	12	4	20	0	0	1162
9	12	4	20	1000	50	72
10	10	7	60	500	25	1059
11	8	10	100	0	50	1194
12	12	4	20	0	50	972
13	10	7	60	500	25	954
14	8	10	20	0	50	1114
15	10	7	60	500	25	981
16	10	7	60	500	25	837
17	12	10	20	1000	0	28
18	8	10	100	1000	0	106
19	8	4	20	1000	0	392
20	12	4	100	1000	0	110

Obs: Pre - Pressão de saturação; RR - Razão de recirculação; Coa - Coagulante (FeSO₄.7H₂O); Pol - Polímero catiônico (TanFloc Pop); T_{res} - turbidez residual.

Já na Tabela 4.8 o menor valor de turbidez residual foi obtido no ensaio número 17, em pH 12, pressão de saturação igual a 10 bar, razão de recirculação igual a 20%, 1000 mg L⁻¹ de sulfato ferroso e 0 mg L⁻¹ do TanFloc Pop.

Nos gráficos de Pareto, Figuras 4.3 e 4.4 estão apresentados os fatores estatisticamente significativos ($\alpha \leq 10\%$) que afetam o processo de flotação a ar dissolvido para o meio ácido e básico respectivamente.

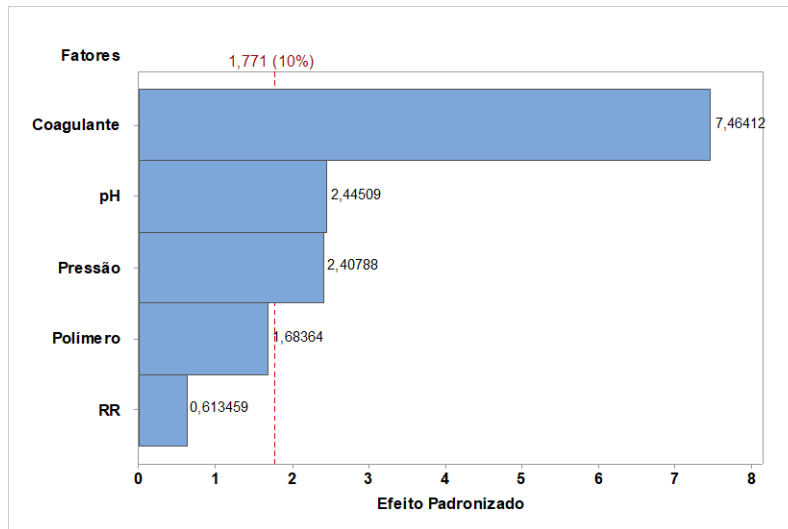


Figura 4.3. Gráfico de Pareto dos fatores avaliados para o meio ácido.

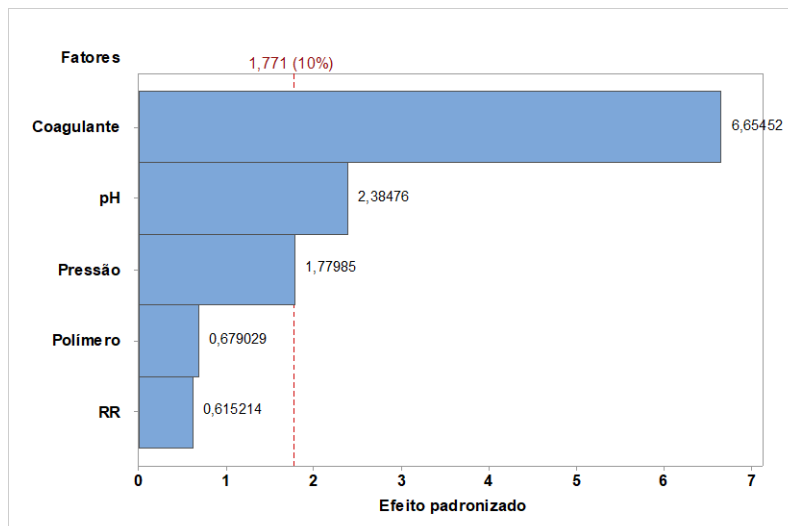


Figura 4.4. Gráfico de Pareto dos fatores avaliados para o meio básico.

Observa-se nas Figuras 4.3 e 4.4 que em ambos os meios somente o pH, a pressão de saturação e o coagulante afetaram significativamente o processo. Entre os três fatores o coagulante foi o que teve maior efeito na FAD, indicando que a sua adição é crucial para a eficiência do processo, o que pode ser confirmado no valor de T_{res} dos ensaios com dose zero do coagulante (Tabelas 4.6 e 4.7).

O pH do meio afeta a qualidade do processo de coagulação/floculação das partículas e conseqüentemente a eficiência da FAD, sendo o segundo fator com maior efeito em ambos os meios. A faixa de pH próxima a neutralidade (5 a 10) foi a que forneceu os maiores valores de T_{res} , indicando que baixos e

altos valores de pH seriam mais adequados ao processo para a condição testada.

A pressão de saturação afeta a quantidade de ar (bolhas) liberada no processo e a distribuição do tamanho das bolhas, parâmetros principais para as altas eficiências obtidas na FAD. Em meio ácido, a pressão de saturação teve efeito relevante e equivalente ao do pH, mas em meio básico o seu efeito foi menor, estando próximo do limite de não significância.

A razão de recirculação teve efeito desprezível em ambos os meios, indicando que o valor mínimo de 20% foi suficiente para a eficiência do processo. O polímero TanFloc teve algum efeito sobre a coagulação das partículas em meio ácido, porém ainda não estatisticamente significativo para um $\alpha = 10\%$ (Figura 4.3).

O valor encontrado de RR neste trabalho é menor do que o valor de 25% indicado por Couto et al. (2004) para o tratamento de um efluente de laticínios sintético. Pioltine et al. (2011) encontraram um valor ótimo de RR igual a 30% para tratar um efluente têxtil. Rubio et al. (2002) apud Sena (2009) utilizou RR igual a 20% na FAD para o tratamento de efluente da indústria de carnes.

Na maioria dos casos sugere-se valores de razão de recirculação entre 10 a 30% para sistemas em batelada, contudo este valor pode variar de 5% a 100% dependendo do sistema FAD utilizado e das características do efluente tratado (MORUZZI; REALI, 2008; DASSEY; THEEGALA, 2012).

Na Tabela 4.9 estão apresentados os resultados da análise dos experimentos fatoriais fracionados, em meio ácido e básico, o valor dos efeitos de cada fator testado e seu nível de significância para a variável resposta turbidez residual.

Tabela 4.9. Efeito e significância dos fatores no processo de flotação por ar dissolvido no meio ácido e básico.

Fatores	Meio ácido		Meio básico	
	Efeito	p-valor	Efeito	p-valor
pH	276,0	0,029	-308,8	0,033
Pressão (bar)	-271,8	0,032	-223,1	0,098
RR (%)	67,0	0,550	77,1	0,549
Coagulante (mg L ⁻¹)	-815,8	0,001	-834,2	0,001
Polímero (mg L ⁻¹)	-368,0	0,116	85,1	0,509

Observando-se a Tabela 4.9, pode-se perceber que para o meio ácido o pH teve efeito positivo, a pressão de saturação e o coagulante efeitos negativos, indicando que uma diminuição no valor de pH e aumento nos valores de pressão e doses do coagulante produzem redução no valor de turbidez residual. Para o meio básico todos os três fatores tiveram efeito negativo indicando que o seu aumento produz redução no valor de turbidez residual.

Para o meio ácido os fatores selecionados foram o pH, a pressão de saturação, o coagulante e o polímero. O polímero foi selecionado devido ao seu efeito negativo (redução da turbidez residual) e seu p-valor de 0,116 muito próximo a 0,1. Devido ao valor dos seus efeitos (Tabela 3) pode-se concluir que para a otimização da FAD seria recomendável um deslocamento dos níveis do pH para baixo (novos testes em menores valores) e dos outros fatores para cima (novos testes em maiores valores).

Para o meio básico os fatores selecionados foram o pH, a pressão de saturação e o coagulante. Devido ao valor dos seus efeitos (Tabela 3) pode-se concluir que para a otimização da FAD é recomendável um deslocamento dos níveis dos fatores para cima.

4.3.2. Delineamento composto central rotacional usado para otimização da FAD em meio ácido.

Na Tabela 4.10 está apresentado o resultado do DCCR utilizado para a otimização da FAD em meio ácido. Os fatores testados foram o pH (2-6), pressão de saturação (6-10 bar), coagulante (250-1250 mg L⁻¹) e polímero (0-400 mg L⁻¹).

Observando-se a Tabela 4.10, pode-se perceber que o ensaio que forneceu o menor valor de T_{res} foi o ensaio 13 com valor igual a 14 UNT, com uma eficiência de remoção de turbidez igual a 97,7%. Comparativamente a Tabela 4.7, nota-se uma redução geral nos valores de T_{res} , indicando que houve uma melhora na eficiência do processo após as mudanças feitas com base nos resultados obtidos pelo fatorial fracionado.

Tabela 4.10. Resultado do delineamento composto central rotacional utilizado para otimização da flotação por ar dissolvido em meio ácido.

Ensaio	pH	Pre (bar)	Coa (mg L ⁻¹)	Pol (mg L ⁻¹)	T _{res} (UNT)
1	4	8	750	200	160
2	3	9	500	100	39
3	5	9	1000	100	262
4	3	9	1000	300	124
5	4	8	750	200	179
6	5	9	500	300	256
7	5	7	500	100	362
8	5	7	1000	300	526
9	3	7	500	300	117
10	3	7	1000	100	62
11	3	7	500	100	51
12	5	7	500	300	431
13	3	9	1000	100	14
14	5	9	500	100	47
15	4	8	750	200	37
16	3	9	500	300	53
17	4	8	750	200	24
18	5	7	1000	100	49
19	5	9	1000	300	348
20	3	7	1000	300	124
21	4	8	750	0	119
22	4	6	750	200	382
23	4	10	750	200	143
24	4	8	750	400	360
25	4	8	1250	200	127
26	4	8	750	200	111
27	2	8	750	200	54
28	6	8	750	200	317
29	4	8	750	200	82
30	4	8	250	200	46

Obs: Pre - Pressão de saturação; Coa - Coagulante (FeSO₄.7H₂O); Pol - Polímero catiônico (TanFloc Pop); T_{res} - turbidez residual.

Na Tabela 4.11 estão apresentados os coeficientes da análise de variância (ANOVA) do DCCR para os coeficientes do modelo significativos para um α igual a 10%.

Tabela 4.11. Anova do delineamento composto central rotacional e parâmetros significativos para α igual a 10%.

Fontes de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	P-valor
Modelo	8	459906	57488	9.77	0.001
Linear	4	359436	89859	15.27	0.001
pH	1	205683	205683	34.96	0.001
Pressão	1	46580	46580	7.92	0.010
Coagulante	1	4128	4128	0.70	0.412
Polímero	1	103045	103045	17.52	0.001
Quadrático	2	59456	29728	5.05	0.016
Pressão x Pressão	1	38460	38460	6.54	0.018
Polímero x Polímero	1	27487	27487	4.67	0.042
Interação de 2ª ordem	2	41014	20507	3.49	0.049
pH x Polímero	1	21812	21812	3.71	0.068
Pressão x Coagulante	1	19202	19202	3.26	0.085
Erro	21	123540	5883	-	
Falta de ajuste	16	103594	6475	1.62	0.311
Erro puro	5	19946	3989	-	
Total	29	583447		-	

Obs: GL - graus de liberdade; SQ - soma de quadrados; QM - quadrado médio.

Como pode-se ver na Tabela 4.11, o modelo foi significativo (p -valor $\leq 0,001$), a parte linear, quadrática e a interação de segunda ordem do modelo foram significativas (p -valor $\leq 0,05$), a falta de ajuste do modelo foi não significativa (p -valor $> 0,05$). Da parte linear do modelo, todos os parâmetros foram significativos (p -valor $\leq 0,01$), com exceção do coagulante que foi mantido no modelo devido à interação significativa de segunda ordem entre os parâmetros pressão e coagulante (hierarquia do modelo). Da parte quadrática foram significativos os parâmetros Pressão² (p -valor $\leq 0,018$) e Polímero² (p -valor $\leq 0,042$). Além da interação entre os parâmetros Pressão e Coagulante (p -valor $\leq 0,1$), também foi significativa a interação entre os parâmetros pH e Polímero (p -valor $< 0,1$).

O modelo matemático obtido para representar a turbidez residual em função dos valores de pH, pressão de saturação, doses de coagulante e polímero, com seus respectivos coeficientes, está apresentado na Equação 4.2.

$$\text{Tres} = 3529 + 18,7 \text{ pH} - 736 \text{ Pre} - 1,056 \text{ Coa} - 2,065 \text{ Pol} + 36,8 \text{ Pre}^2 + 0,00311 \text{ Pol}^2 + 0,369 \text{ pH Pol} + 0,1386 \text{ Pre Coa} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Na Tabela 4.12 estão apresentados os parâmetros de qualidade para o modelo ajustado.

Tabela 4.12. Dados do modelo ajustado.

S	R²	R² ajustado	R² predito
76.70	78.83%	70.76%	57.02%

O coeficiente de determinação (R^2) obtido mostrou que 78,83% da variação da T_{res} (variável resposta) pode ser explicada pelo modelo. O R^2 ajustado indica que 70,76% da variação da T_{res} , ajustada para o número de parâmetros do modelo, pode ser explicada por ele. Segundo o R^2 predito, o modelo tem 57,02% de chance de estimar o resultado da variável resposta para condições diferentes das utilizadas no experimento. Segundo Barros Neto et al. (2007) modelos com R^2 superiores a 60% podem ser usados para fins preditivos. A diferença entre o R^2 ajustado e o R^2 predito foi igual a 13,74% (< 20%), indicando que o modelo teria capacidade suficiente para prever a resposta (IQBAL; KHAN, 2010; FAHIN et al., 2010; ALSHAIBANI et al., 2014).

Analisando a Equação 2 pode-se perceber pelos coeficientes associados a cada parâmetro do modelo que a pressão foi o fator com maior efeito na redução da turbidez, seguido pelo pH. Um aumento no valor dos fatores, salvo o pH, causa uma redução na turbidez residual. A pressão de saturação e a dose de polímero, coeficientes quadráticos e positivos do modelo, tiveram um efeito máximo na remoção da turbidez, ou seja, pode-se determinar o valor ótimo de cada fator. Há interação positiva entre o coagulante com a pressão de saturação e do polímero com o pH, porquanto eles têm ação sinérgica no processo.

Utilizando a ferramenta computacional *Response Optimizer* do programa estatístico foi possível determinar, com base no modelo ajustado e para turbidez residual igual a zero, a combinação dos fatores (tratamento) que forneceria o melhor resultado no processo FAD, conforme apresentado na Figura 4.5.

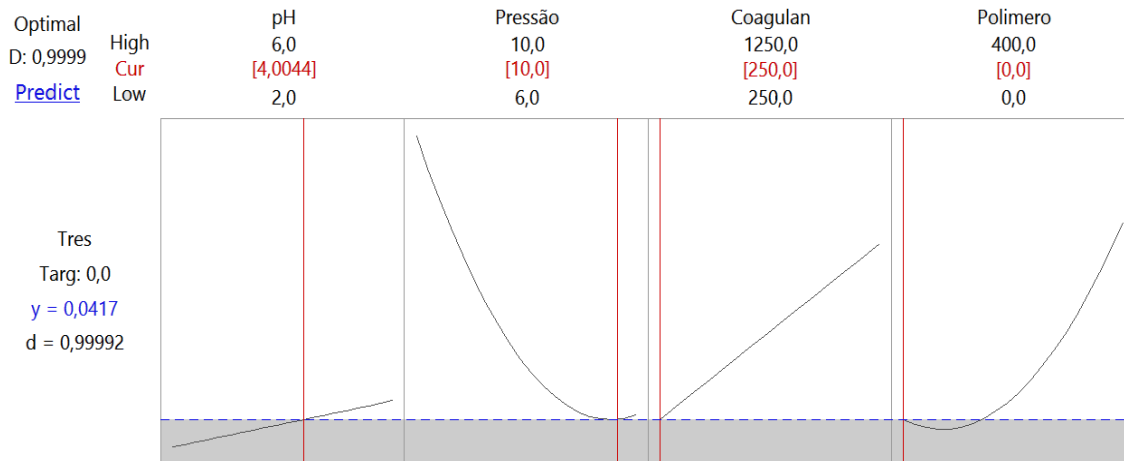


Figura 4.5. Valores otimizados dos parâmetros com base no modelo obtido para turbidez residual igual a zero.

Analisando-se a Figura 4.5 nota-se que o tratamento ótimo estimado segundo o modelo (Equação 4.1) forneceria valor de turbidez residual igual a 0,0417 UNT (eficiência estimada de 99,99%) e é composto pela combinação dos fatores na seguinte condição: pH = 4, pressão de saturação = 10 (relação A/S de 0,066) coagulante = 250 mg L⁻¹ e polímero = 0,0 mg L⁻¹.

Com o objetivo de testar a validade do modelo foram feitos ensaios com três combinações: duas delas formadas aleatoriamente dentro dos valores dos fatores e uma no tratamento ótimo, cada uma com três repetições. Os dados referentes ao teste de validação estão apresentados na Tabela 4.13.

Conforme a Tabela 4.13 percebe-se que a T_{res} medida para o tratamento 1 ficou fora do IC (95%) e dentro IP (95%) do modelo. A T_{res} medida para os tratamentos 2 e ótimo estão dentro dos respectivos IC (95%) e IP (95%) de cada tratamento. O resultado no Tratamento 1, fora do intervalo de confiança, deve-se possivelmente ao valor de pH igual a 4,6 fixado, que é o ponto isoelétrico da caseína (PRAZERES et al., 2012), o que possivelmente favoreceu a coagulação das partículas e sua remoção, gerando o menor valor de T_{res} .

Segundo os dados da Tabela 4.13, conclui-se que o modelo é adequado para estimativa da turbidez residual nas condições do experimento e tem boa capacidade para sua predição em condições similares ou aproximadas às empregadas no trabalho.

Tabela 4.13. Dados do teste de validação do modelo obtido (Equação 4.2) e valores estimados pelo modelo.

Fatores	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio Ótimo
pH	4,6	5,3	4
Pre	6,6	7,4	10
Coa (mg L ⁻¹)	283	711	250
Pol (mg L ⁻¹)	28	79	0
T_{res} Medida (UNT)	93,7	184,8	13,4
CV (%)	13,6	9,8	45,9
T_{res} Estimada (UNT)	309,0	181,8	0,04
Diferença (UNT)	215,3	3,5	13,36
IC (95%) T _{res}	139,9 a 478,0	86,6 a 276,9	-243,7 a +243,5
IP (95%) T _{res}	76,6 a 541,4	-3,9 a 367,9	-291,3 a +291,1

Obs: T_{res. Medida} - média da turbidez residual medida; CV - coeficiente de variação para as três repetições de cada ensaio; T_{res Estimada} - turbidez residual estimada segundo o modelo; IC - intervalo de confiança para 95% de significância; IP - intervalo de predição para 95% de significância.

Na Figura 4.6 está apresentado o gráfico de contorno segundo o modelo obtido para os fatores com interação significativa, pressão de saturação e dose de coagulante sulfato ferroso.

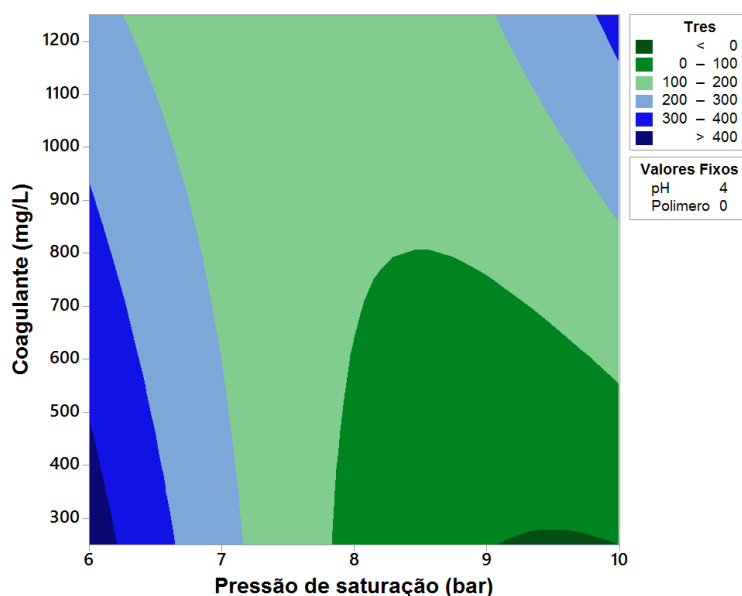


Figura 4.6. Gráfico de contorno da pressão versus coagulante.

Na Figura 4.6 verifica-se que pressões de saturação entre 8 a 10 bar e concentrações de sulfato ferroso na faixa de 250 a 550 mg L⁻¹ fornecem valores de turbidez residual entre 0 e 100 UNT. Valores de pressão menores

que 7 bar ou concentrações maiores que 900 mg L⁻¹ seriam prejudiciais ao processo ($T_{res} > 200$ UNT) e deveriam ser evitadas.

Na Figura 4.7 está apresentado o gráfico de contorno segundo o modelo obtido para os fatores com interação significativa polímero e pH.

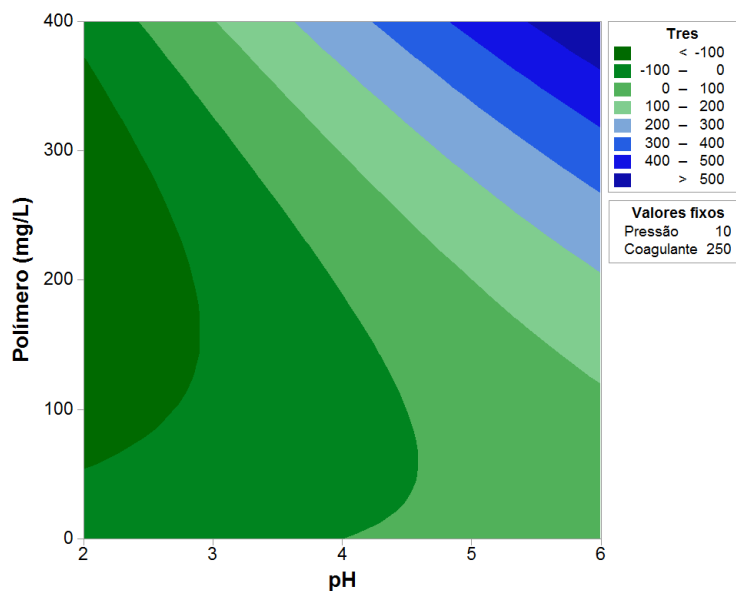


Figura 4.7. Gráfico de contorno do pH versus polímero.

Observando a Figura 4.7 podemos ver que valores de T_{res} próximos de zero poderiam ser obtidos em pH menor que cinco e concentrações do polímero TanFloc Pop igual a zero. Para valores de pH menores que três e concentrações do polímero maiores que 50 mg L⁻¹, aproximadamente, o sistema teria condição de tratar efluentes de laticínios com valores de turbidez maiores que o do ELS utilizada no experimento.

Na Figura 4.8 está apresentado o gráfico de contorno segundo o modelo obtido para os fatores significativos pressão de saturação e pH.

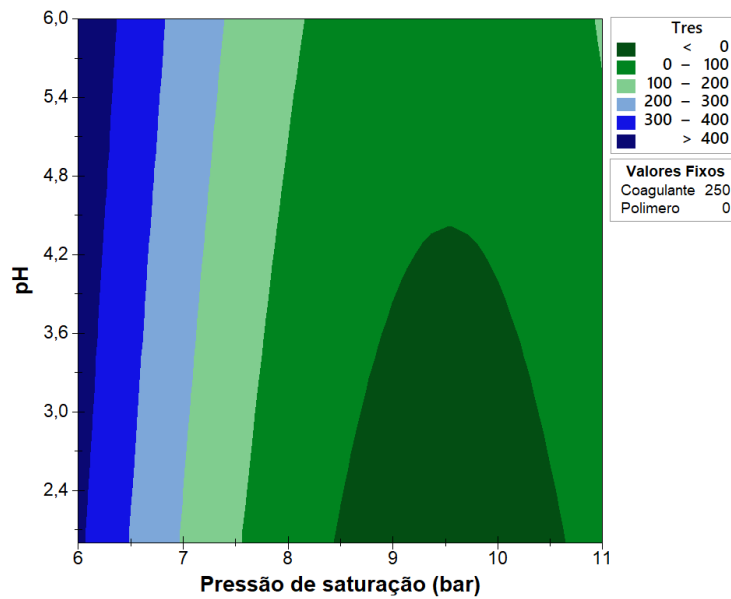


Figura 4.8. Gráfico de contorno da pressão de saturação versus pH.

Na Figura 4.8 pode-se ver que os menores valores de T_{res} poderiam ser obtidos para pressões de saturação maiores ou iguais a 8,5 bar e valores pH menores que 4,5. Nota-se também que a pressão de saturação tem maior influência na eficiência da FAD e valores de pressão maiores 7,5 bar seriam suficientes para a obtenção de turbidez no efluente tratado menor que 100 UNT.

4.3.3. Delineamento composto central rotacional usado para otimização da FAD em meio básico.

Na Tabela 4.14 está apresentado o resultado do delineamento composto central rotacional utilizado para a otimização da FAD em meio básico. Os fatores testados foram o pH (8,1-12,9), pressão de saturação (6-9,9 bar) e doses do coagulante sulfato ferroso (342-1158 mg L⁻¹).

Percebe-se na Tabela 4.14 que o ensaio que forneceu o menor valor de T_{res} foi o ensaio 13, com eficiência de remoção de turbidez igual a 95,6%. Comparando-se os valores com o da Tabela 4.8, também nota-se uma redução geral nos valores de T_{res} , indicando uma melhora na eficiência do processo após o experimento fatorial.

Tabela 4.14. Resultado do delineamento composto central rotacional utilizado para otimização da flotação por ar dissolvido em meio básico.

Ensaio	pH	Pre (bar)	Coa (mg L ⁻¹)	T _{res} (UNT)
1	9,0	6,0	500	402
2	12,0	6,0	1000	289
3	10,5	7,5	750	60
4	9,0	9,0	500	535
5	9,0	9,0	1000	404
6	12,0	9,0	1000	42
7	12,0	9,0	500	155
8	10,5	7,5	750	80
9	9,0	6,0	1000	278
10	10,5	7,5	750	124
11	12,0	6,0	500	176
12	10,5	7,5	750	36
13	10,5	5,1	750	27
14	10,5	9,9	750	30
15	8,1	7,5	750	478
16	10,5	7,5	1158	50
17	10,5	7,5	342	41
18	12,9	7,5	750	150
19	10,5	7,5	750	142
20	10,5	7,5	750	42

Obs: Pre - Pressão de saturação; Coa - Coagulante (FeSO₄.7H₂O).

Na Tabela 4.15 estão apresentados os coeficientes da análise de variância (ANOVA) do DCCR para os coeficientes do modelo significativos para um α igual a 10%.

Verifica-se na Tabela 4.15 que o modelo foi significativo (p-valor < 0,001), a parte linear, quadrática e a interação de segunda ordem do modelo foram significativas (p-valor \leq 0,02) e que a falta de ajuste do modelo foi não significativa (p-valor > 0,1). Da parte linear do modelo, somente o pH foi significativo (p-valor \leq 1) e a pressão foi mantida no modelo devido a significância (p-valor \leq 0,02) da sua interação de segunda ordem com o pH (hierarquia do modelo). Da parte quadrática somente foi significativo o pH² (p-valor < 0,001).

Tabela 4.15. Anova do delineamento composto central rotacional dos parâmetros significativos para α igual a 10%.

Fontes de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	P-valor
Modelo	5	436236	87247	17.21	0.001
Blocos	1	43500	43500	8.58	0.011
Linear	2	167191	83596	16.49	0.001
pH	1	167189	167189	32.97	0.001
Pressão	1	2	2	0.00	0.985
Quadrático	1	190634	190634	37.60	0.001
pH x pH	1	190634	190634	37.60	0.001
Interação de 2ª ordem	1	34911	34911	6.89	0.020
pH x Pressão	1	34911	34911	6.89	0.020
Erro	14	70988	5071		
Falta de ajuste	10	61934	6193	2.74	0.172
Erro puro	4	9054	2264		
Total	19	507224			

Obs: GL - graus de liberdade; SQ - soma de quadrados; QM - quadrado médio.

O modelo matemático obtido para representar a turbidez residual em função dos valores de pH e pressão de saturação, com seus respectivos coeficientes, está apresentado na Equação 4.3.

$$T_{\text{res}} = 4420 - 970 \text{ pH} + 308 \text{ Pre} + 53,14 \text{ pH}^2 - 29,4 \text{ pH Pre} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Na Tabela 4.16 estão apresentados os parâmetros de qualidade para o modelo ajustado.

Tabela 4.16. Dados do modelo ajustado.

S	R ²	R ² ajustado	R ² predito
71.2081	86.00%	81.01%	67.40%

O coeficiente de determinação (R^2) obtido mostrou que 86% da variação da T_{res} (variável resposta) pode ser explicada pelo modelo. O R^2 ajustado indica que 81% da variação da T_{res} , ajustada para o número de parâmetros do modelo, pode ser explicada por ele. Segundo o R^2 predito, o modelo tem 67,40% de chance de estimar o resultado da variável resposta para condições diferentes das utilizadas no experimento. A diferença entre o R^2 ajustado e o R^2 predito foi igual a 13,61% (< 20%), indicando que o modelo teria capacidade suficiente para prever a resposta (IQBAL; KHAN, 2010; FAHIN et al., 2010; ALSHAIBANI et al., 2014).

Fazendo-se uma análise dos coeficientes associados a cada parâmetro do modelo (Equação 4.3) tem-se: O pH foi o fator com maior efeito na redução da turbidez, seguido pela pressão de saturação; um aumento no valor do pH causa uma redução na turbidez residual; a pressão de saturação teve efeito positivo para aumento da T_{res} ; existe interação negativa do pH com a pressão de saturação para a remoção da turbidez e o pH^2 teve efeito máximo na remoção da turbidez (valor ótimo).

Utilizando a ferramenta computacional *Response Optimizer* do programa estatístico foi possível determinar, com base no modelo ajustado e para turbidez residual igual a zero, o tratamento que forneceria o melhor resultado no processo FAD, conforme apresentado na Figura 4.9.

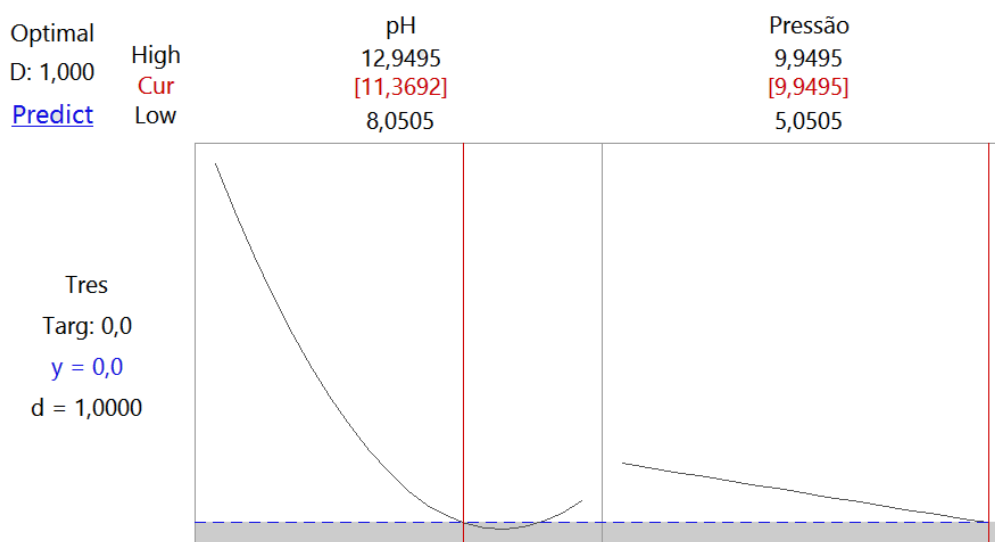


Figura 4.9. Valores otimizados dos parâmetros com base no modelo obtido para turbidez residual igual a zero.

Analisando-se a Figura 4.9 nota-se que o tratamento ótimo apresenta valor de turbidez residual igual a zero e é composto pela combinação dos fatores na seguinte condição: $pH = 11,37$ e pressão de saturação = $9,95$.

Para validar o modelo obtido foram feitos dois testes, cada teste com três ensaios, sendo dois dos ensaios formados pela combinação aleatória dos valores, dentro dos limites testados, de cada fator do modelo e o terceiro ensaio com os valores do tratamento ótimo determinado (Figura 4.9), cada um com três repetições.

Os dados referentes aos testes de validação estão apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17. Dados dos dois testes de validação do modelo obtido (Equação 4.3) e valores estimados pelo modelo.

Fatores	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio Ótimo
pH	10,3	8,7	11,4
Pre	5,4	7,1	9,9
Resultados do teste 1			
T_{res} Medida (UNT)	426,0	840,0	404,9
CV (%)	27,9	39,1	88,5
Resultados do teste 2			
T_{res} Medida (UNT)	878,8	908,0	818,0
CV (%)	5,7	2,5	6,5
Valores estimados pelo modelo			
T_{res} Estimada (UNT)	91,1	373,4	0,0
IC (95%) T _{res}	18,8 a 167,3	301,2 a 445,5	-96,3 a +96,3
IP (95%) T _{res}	-76,7 a 262,9	204,5 a 542,3	-180,5 a +180,5

Obs: T_{res. Medida} - média da turbidez residual medida; CV - coeficiente de variação para as três repetições de cada ensaio; T_{res Estimada} - turbidez residual estimada segundo o modelo; IC - intervalo de confiança para 95% de significância; IP - intervalo de predição para 95% de significância.

Analisando a Tabela 4.17 verifica-se que a T_{res} medida foi bem superior a T_{res} estimada e ficou fora dos intervalos de confiança e predição do modelo em todos os tratamentos para os dois testes de validação feitos.

Os resultados em meio básico não demonstraram uniformidade de comportamento durante o experimento, sendo necessárias repetições de todos ensaios em algumas etapas do estudo para obtenção de resultados de melhor qualidade. Também foi observado uma elevada cor do ELS e uma tendência, em alguns ensaios, à sedimentação de parte ou totalidade das partículas e não a sua flotação (Figura 4.10).

Uma possível explicação para o fato é a formação de hidróxido de ferro, devido a adição de sulfato ferroso, que em pH acima de 9 se torna insolúvel, propiciando a formação de flocos gelatinosos e pesados que tendem a se sedimentar em solução (RICHTER, 2007). Efeito similar também foi observado por Arslan (2001), Georgiou et al., (2003) e Aziz et al., (2007), onde nos três trabalhos com a utilização de FeSO₄, os melhores resultados dos tratamentos

de coagulação e precipitação se deram em meio básico, nos valores de pH respectivamente iguais a 11, 9-12 e 12.

a)



b)



Figura 4.10. Cor e sedimentação em alguns ensaios em meio básico.

A formação do precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ em meio alcalino levou a formação de uma massa de flocos pesados, que demonstrou grande dificuldade de flotar e terminou por se sedimentar (Figura 4.10 b), aumentando a turbidez residual medida. Devido a possível ocorrência de formação de precipitado no fundo da coluna nos ensaios e para que não se obtivesse uma resposta enganosa de remoção de partículas na flotação, optou-se pela coleta das amostras pela parte inferior da coluna de flotação ao invés da sua coleta na parte intermediária, como usualmente é feito. Efeito que pôde ser observado durante o experimento em vários ensaios.

Na Figura 4.11 estão apresentados os gráficos de contorno segundo o modelo obtido para os fatores com interação significativa.

Observando o gráfico de contorno (Figura 4.11) pode-se ver que para faixa de pH de 9,5 a 11,5, aproximadamente, a pressão de saturação não teria influência na eficiência do processo. Fora dessa faixa de pH, maiores valores de pressão de saturação teriam efeito negativo na eficiência do processo.

Em sistemas de FAD de fluxo contínuo, empregados nas estações de tratamento de água ou efluentes, são utilizadas pressões de saturação que podem variar na faixa de 3 a 8 bar, contudo sendo mais comumente utilizadas pressões de 4 a 5 bar (RICHTER, 2009; EDZWALD, 2010).

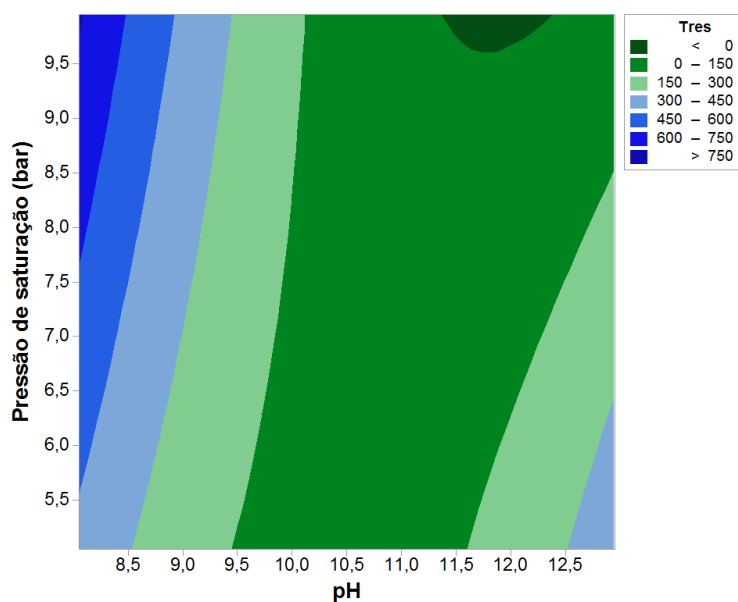


Figura 4.11. Gráfico de contorno do pH versus pressão para o meio básico.

Couto et al. (2004), utilizando um sistema FAD, com tratamento em coluna e em batelada, obtiveram 98,5% de remoção de partículas de um efluente lácteo sintético utilizando pressão de 4 bar, em pH igual a 4,6 e razão de recirculação de água (RR) igual a 25%.

No trabalho de Pioltine et al. 2011, os autores avaliaram a pressão de saturação (3 a 6 bar) em um sistema com bomba multifásica para o tratamento de efluente têxtil (turbidez de 1600 UNT), obtiveram melhor resultado de remoção de SST igual a 89% para uma pressão de 4,6 bar, RR de 30% e relação A/S igual a 0,015.

Avaliando-se um sistema FAD, para o tratamento da água residuária de um matadouro de frangos, De Nardi et al. (2008) afirmaram que a pressão de 3 bar utilizada não se demonstrou satisfatória ao processo devido as baixas eficiências dos parâmetros avaliados. Novos testes feitos pelos autores indicaram boa eficiência de remoção de sólidos suspensos totais (SST) e óleos e graxas (O&G) para pressão de saturação de 4,5 bar, RR igual 40% e relação A/S média de 0,030.

Utilizando um delineamento composto central, Adlan et al. (2011), otimizaram um sistema FAD para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário e encontraram condição ótima composta pelos fatores pH, dose de cloreto férrico e pressão de saturação respectivamente iguais a 4,88, 547,66 mg/L⁻¹ e 6 bar.

Em um estudo da coagulação para o tratamento da água residuária de laticínios sintética, Loloie et al. (2013) avaliaram em diferentes valores de pH o coagulante sulfato ferroso nas doses de 100 a 1000 mg L⁻¹. Segundo os autores a condição ótima foi obtida na dose de 1000 mg L⁻¹ e em pH igual 5, com uma eficiência de remoção de turbidez igual a 95%. No mesmo estudo, os autores explicam que com a adição de sulfato ferroso na água há uma redução nos efeitos de desestabilização das partículas em pH > 6 e na formação de hidróxido de ferro em pH > 8, que se precipita em solução podendo ter seu efeito coagulante reduzido conforme a característica do efluente a ser tratado.

Parmar et al. (2011) estudaram o efeito da adição de sulfato ferroso em ensaios de coagulação para o tratamento do efluente de laticínios e encontraram dose ótima igual a 200 mg L⁻¹ em pH natural da água igual a 7,6.

Em um trabalho para o tratamento de água residuária de laticínio sintética, Vilar (2009), obteve eficiência de remoção de flocos igual a 88% em pH igual a 4, utilizando um sistema de flotação por ar induzido em coluna e operando em batelada.

Pelos trabalhos até então realizados, observa-se que existe uma grande variabilidade de valores para os parâmetros estudados, influenciada pelas características do efluente tratado e particularidades do sistema de tratamento utilizado.

Para as condições deste experimento foi possível obter eficiências maiores que 85% de remoção de turbidez quando aplicada uma pressão na câmara de saturação maior ou igual a 8 bar, em meio ácido com o pH na faixa de 4-5 (próximo ao ponto isoelétrico da caseína), com a adição isolada de 250 mg L⁻¹ de sulfato ferroso e uma taxa de recirculação de água igual a 20%, sendo que os valores encontrados para o tratamento ótimo se aproximam dos valores obtidos por outros autores.

A combinação do sulfato ferroso com o auxiliar de coagulação, o polímero catiônico natural TanFloc Pop, não surtiu efeito positivo para o aumento da eficiência do sistema ou redução das doses de sulfato ferroso, tendo ele na dose de 250 mg L⁻¹ demonstrado ser suficiente para a tratamento do efluente sintético. O sulfato ferroso demonstrou melhor efeito em meio ácido, causando em vários ensaios sedimentação parcial ou total dos flocos formados, fato também indicado pela não significância (p-valor>0,1) do sulfato

ferroso nos ensaios em meio básico. O polímero TanFloc também pode ser utilizado sozinho como um coagulante, o que poderia ser testado em futuras pesquisas.

Dentre os fatores avaliados, a pressão de saturação (10 bar) e a relação ar/sólidos (0,066) foram maiores que os valores normalmente utilizados. Contudo, as características do sistema empregado e as características do efluente sintético influenciam bastante na quantidade de ar requerida na flotação. Outro possível fator foi o tempo de saturação menor e igual a 2 min utilizado, visto que normalmente se utiliza 5 min, o que pode ter acarretando na necessidade de maiores pressões em um menor tempo de saturação, para obtenção de uma mesma quantidade de ar solubilizado em menores pressões e maiores tempos de saturação.

As melhores eficiências encontradas em pH na faixa de 4 a 5 são fortemente influenciadas pela coagulação natural da caseína em pH igual a 4,6, a proteína em maior quantidade no leite. Visto isso, a eficácia do sistema para tratar o efluente de laticínios é fortemente dependente da presença e concentração da caseína no efluente (PRAZERES et al., 2012).

O que normalmente se observa é uma grande variabilidade nas características do efluente gerado com base nos tipos de produtos fabricados pelo laticínio, o que é produzido em cada dia ou horário e se o efluente contém resíduos de leite e queijo ou somente produtos sanitizantes e materiais inorgânicos (fuligem, poeira). O recomendável seria separar o efluente que contém resíduos da produção dos produtos da água de lavagem das instalações e trata-los separadamente.

Salienta-se contudo que novos testes, na condição ótima determinada, deveriam ser feitos em escala piloto, possibilitando um melhor estudo do processo (inclusive da viabilidade econômica) e o aperfeiçoamento de todos os componentes do sistema FAD, com coluna de flotação e operando em batelada, com vistas a aplicação da tecnologia em escala industrial.

Por fim, devido as peculiaridades de cada indústria leiteira e à grande variabilidade das características do efluente gerado, se faz necessário que testes de flotação sejam feitos para cada local e efluente específico de forma a se garantir o melhor desempenho possível do sistema.

Ao fim do trabalho pode-se concluir que a flotação por ar dissolvido tem grande potencial para o tratamento do efluente de laticínios, devido à qualidade obtida do efluente tratado, à rapidez do tratamento e a simplicidade operacional do sistema. Também foi possível comprovar a utilidade da metodologia de superfície de respostas para o estudo e otimização de processos, sendo uma ferramenta eficiente e eficaz. Todavia, a otimização não deve ser feita com a execução de apenas um planejamento experimental, mas sim em etapas em sequência, a fim de se atingir a resposta ótima.

4.4. CONCLUSÃO

As conclusões obtidas nesta pesquisa para as condições experimentais estudadas foram:

- Os melhores resultados de remoção de turbidez foram obtidos em meio ácido. Neste meio também foi observada menor variabilidade e maior reprodutibilidade dos resultados para um determinado tratamento em todos ensaios realizados.
- Os fatores significativos ao processo de FAD para a remoção de turbidez do efluente foram a pressão de saturação, o pH e a concentração de coagulante.
- O planejamento experimental composto pelo fatorial fracionado seguido pelo delineamento composto central demonstrou ser apropriado para a otimização do processo de flotação por ar dissolvido. O modelo gerado, para o meio ácido, demonstrou ser confiável para estimar a turbidez residual dentro de faixa de valores estudada.
- O tratamento ótimo determinado com base no modelo gerado é obtido para uma pressão de saturação de 10 bar, pH igual 4, concentração de sulfato ferroso igual a 250 mg L⁻¹, ausência do polímero TanFloc e razão de recirculação igual a 20%. Nessa condição foi obtida turbidez residual igual a 13,4 UNT e eficiência de remoção de turbidez igual a 97,8%.

- Valores de turbidez residual menor que 100 UNT ou eficiências maiores que 80% podem ser obtidos para valores de pressão maiores que 7 bar e em pH menor que 5, com a adição de 250 mg L⁻¹ de sulfato ferroso.

4.5. REFERÊNCIAS

ADLAN, M. N.; PALANIANDY, P.; AZIZ, H. A. Optimization of coagulation and dissolved air flotation (DAF) treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology (RSM). **Desalination**, v. 277, n. 1–3, p. 74–82, 2011.

ALSHAIBANI, A. M.; YAAKOB, Z.; ALSOBAAI, A. M.; SAHRI, M. Optimization of Pd-B/ γ -Al₂O₃ catalyst preparation for palm oil hydrogenation by response surface methodology (RSM). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 31, p. 69-78, 2014.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22.ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 2012. 1496p.

ARSLAN, I. Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous. **Journal of Hazardous Materials**, p. 229-241, 2001.

AZIZ, H. A.; ALIAS, S.; ASSARI, F.; ADLAN, M. N. The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, colour and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH. **Waste Management Residues**. v. 25, p. 556-565, 2007.

BEGNINI, B. C.; RIBEIRO, H. B. Plano para redução de carga poluidora em indústria de laticínios. **Rev. Saúde Meio Ambient**. v. 3, n. 1, p. 19-30, jan./jun. 2014.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G.; FAVARETTO, D. P. C.; HEMKEMEIER, M. Ultrafiltração de efluente modelo e efluente industrial de laticínios. **Revista CIATEC - UPF**, vol.7 (1), p. 1-12, 2015.

BRITZ, T. J.; LAMPRECHT, C.; SIGGE, G. O. Dealing with environmental issues. In: BRITZ, T. J.; ROBINSON, R. .K. (coord). Advanced dairy science and technology. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008, cap. 2, p. 35-75.

COUTO, H. J. B.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. **Brasilian Journal of Engineering**, v. 21, n. 01, p. 83-91, 2004.

DASSEY, A.; THEEGALA, C. Optimizing the air dissolution parameters in an unpacked dissolved air flotation system. **Water Journal**, v. 4, p. 1-11, 2012.

DZWALD, JAMES K. Dissolved Air Flotation and Me. Water Research, 2010.

FALLETI, L.; CONTE, L.; ZAGGIA, A.; BATTISTINI, T.; GAROZI, D. Food Industry Wastewater Treatment Plant based on Flotation and MBBR. **Modern Environmental Science and Engineering**, vol. 1, n. 12, p, december 2014.

FAHIM, I. S.; ELHAGGAR, S. M.; ELAYAT, H. Experimental Investigation of Natural Fiber Reinforced Polymers. **Materials Sciences and Applications**. v. 3, p. 59-66, 2012.

GEORGIU, D.; AIVAZIDIS, J.; HATIRAS, J.; GIMOUHOPOULUS, K. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. **Water Research**. v. 37, p. 2248-2250, 2003.

IQBAL, A. A.; KHAN, A. A. Modelling and analyses of MMR, EWR and surface roughness in EDM milling through response surface methodology. **Journal of Engineering and Applied Sciences**. v. 5, n. 2, p. 154-162, 2010.

LOLOEI, M.; ALIDADI, H.; NEKONAM, G.; KOR, Y. Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industries. International **Journal of Environmental Health Engineering**, v. 2, n. 05, p. 17-21, 2013.

LOLOEI, M.; ALIDADI, H.; NEKONAM, G.; KOR, Y. STUDY OF THE COAGULATION PROCESS IN WASTEWATER TREATMENT OF DAIRY INDUSTRIES. **INT J ENV HEALTH ENG**, V.3, N.12, 2014.

MATOS, A. T. Poluição Ambiental - Impactos no Meio Físico. Viçosa: Imprensa Universitária, UFV, 2011. 260p.

MARTIN-RILO, S. et al. Treatment of dairy industry wastewater by oxygen injection: Performance and outlay parameters from the full scale implementation. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 15–23, 2015.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Estudo Hidrodinâmico Quali-Quantitativo de uma unidade de flotação por ar dissolvido (FAD): O efeito do dispositivo de coleta de água flotada. **Revista DAE**, nº194, janeiro-abril 2014.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Investigação da coagulação e floculação adequadas para a FAD no tratamento de água com cor aparente moderada e baixa turbidez destinada ao abastecimento público. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n.11, p.55-66, 2008.

NISHI, L.; SALCEDO VIEIRA, A. M.; FERNANDES VIEIRA, M.; BONGIOVANI, M.; PEREIRA CAMACHO, F.; BERGAMASCO, R. Hybrid process of coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* followed by ultrafiltration to remove *Microcystis* sp. cells from water supply. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 865- 872, 2012.

PATIL, C.; HUGAR, M. Treatment of dairy wastewater by natural coagulants. International **Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)**, v. 2, n. 4, p. 1120-1125, 2015.

PARMAR, K. A. et al. Effective use of ferrous sulfate and alum as a coagulant in treatment of dairy industry wastewater. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 6, n. 9, p. 42-45, 2011.

PIOLTINE, A.; REALI, M. A. P. Emprego de bomba multifásica como unidade geradora de microbolhas de ar em sistema de flotação aplicado ao pré-tratamento de efluente têxtil. **Revista Eng. Sanit. Ambient.**, v.16, n.2, p. 167-174, 2011.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F; RIVAS, J. Cheese whey management: A review, **Science of the Total Environment**, v. 445-446, p. 385-396, 2012.

RICHTER, C. A. Água: Métodos e Tecnologia de Tratamento. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2009. 340 p.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique, **Minerals Engineering**. v. 15, p. 139-155, 2002.

SENA, R. F.; TAMBOSI, J. L.; GENENA, A. K.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. FR.; JOSÉ, H. J. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LC-MS. **Chemical Engineering Journal**, v.152, p.p 151-157, 2009.

SHETE, B. S.; SHINKAR, N. P. Dairy Industry Wastewater Sources, Characteristics & its Effects on Environment. *International Journal of Current Engineering and Technology*, vol. 3, No.5, december 2013.

SILVA, L. V. C.; ANDRADE, M. V.; RODRIGUES, K.; MARINHO, G. Tratamento de efluente sintético de laticínio em reatores em batelada inoculados com *Aspergillus niger* AN400. **Eng Sanit. Ambient.**, v.18, n.4, p. 371-380, out/dez 2013.

VILAR, A. C. Utilização da flotação em coluna para o tratamento da indústria láctea. 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) - Universidade Católica de Pernambuco, Recife.

WORLDDATLAS - Top Cows' Milk Producing Countries In The World. Disponível em: <<http://www.worldatlas.com/articles/top-cows-milk-producing-countries-in-the-world.html>>. Acessado em: 4 de abril de 2017.

5. FLOTAÇÃO POR OZÔNIO DISSOLVIDO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIOS

RESUMO: Neste estudo objetivou-se avaliar a eficiência do sistema de flotação por ozônio dissolvido (FAOD) em comparação ao sistema de flotação por ar dissolvido (FAD) como alternativa para o tratamento do efluente das indústrias de laticínios (EL). No experimento foram feitos ensaios em batelada utilizando um sistema de bancada, composto por um compressor de ar, uma câmara de saturação, uma coluna de flotação e um gerador de ozônio (O_3) com concentrador interno de oxigênio. Na primeira parte do estudo foi utilizado um efluente lácteo sintético (ELS) para a avaliação da FAOD e FAD, com e sem a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em pH 4 e pH 11,4. Nos ensaios da FAOD foi utilizada concentração de ozônio na corrente gasosa igual $19 (\pm 0,5)$ $mg L^{-1}$ e nos ensaios com adição de peróxido de hidrogênio foram testadas as razões H_2O_2/O_3 (m/m) no meio líquido iguais a 0,5, 1 e 1,5. Foram utilizados como parâmetros de avaliação na primeira parte a eficiência de remoção de turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), cor e carbono orgânico total (COT). Na segunda parte do estudo foram feitos testes utilizando a água residuária de três laticínios com o intuito de validar os resultados obtidos e para a determinação da capacidade do sistema FAOD em tratar esse tipo de efluente. Foram avaliados a eficiência de remoção de turbidez, sólidos suspensos totais (SST), óleos e graxas (O&G), DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total (N_T) e fósforo total (P_T), e para análise do efeito dos tratamentos foi utilizado teste Tukey para um nível de significância de 5%. Ao final do experimento foi observado que a eficiência dos tratamentos foi melhor em pH 4. Os resultados mostraram redução da eficiência com a utilização da flotação por ozônio dissolvido. A adição do peróxido de hidrogênio na FAD e FAOD também resultou em redução da eficiência do sistema. Os resultados obtidos com o efluente sintético somente se aproximaram dos obtidos com a amostra de EL de uma das indústrias que continha maiores traços de leite e queijo.

Palavras chave: Flotação por ozônio dissolvido, peroxônio, água residuária de laticínios.

ABSTRACT: The objective of this study was to evaluate the efficiency of the dissolved ozone flotation system (DOF) in comparison to the dissolved air flotation system (DAF) as an alternative for the treatment of wastewater generated by the dairy industry (DW). In the experiment, batch tests were performed using a bench system consisting of an air compressor, a saturation chamber, a flotation column and an ozone (O_3) generator with an internal oxygen concentrator. In the first part of the study a synthetic DW was used to evaluate DOF and DAF, with and without the addition of hydrogen peroxide (H_2O_2), at pH 4 and pH 11.4. In the DOF tests, the concentration of ozone in the gas stream was equal to 19 (± 0.5) mg L⁻¹ and in the tests with addition of hydrogen peroxide, the H_2O_2/O_3 (m/m) 0.5, 1 and 1.5. The efficiency of removal of turbidity, chemical oxygen demand (COD), color and total organic carbon (TOC) were used as evaluation parameters in this first part. In the second part of the study, tests were performed using three dairy wastewaters to validate the results obtained and to determine the DOF system's ability to treat this type of effluent, where turbidity removal, total suspended solids (TSS), oils and greases (O&G), COD, biochemical oxygen demand (BOD), total nitrogen (TN) and total phosphorous (TP), and Tukey test was used for a 5% significance level for the effect of treatments. At the end of the experiment it was observed that the efficiency of the treatments was better at pH 4. The results showed a reduction of the efficiency with the use of flotation by dissolved ozone. The addition of hydrogen peroxide in DAF and DOF also resulted in reduced system efficiency. The results obtained with the synthetic effluent only approximated those obtained with the DW sample from one of the industries that contained the largest traces of milk and cheese.

Key-words: Dissolved ozone flotation, peroxone, milk industry wastewater.

5.1. INTRODUÇÃO

Os sistemas tradicionais de tratamento biológico apresentam resultados insatisfatórios quando aplicados à degradação de efluentes que tenham elevada quantidade de compostos biorefratários (tais como os efluentes provenientes de indústrias agroalimentares) e o desenvolvimento de estratégias de oxidação química se torna então necessário (MARTINS; QUINTA-FEREIRA 2014).

O ozônio é um poderoso composto oxidante ($E^0 = 2,07 \text{ V}$) capaz de reagir com várias espécies químicas em condições normais de pressão e temperatura.

Na ozonização simples (sem catalisador), o ozônio apresenta uma ação dupla sobre os poluentes de acordo com o pH do meio. Em valores reduzidos de pH ($\text{pH} < 4$), o ozônio reage de forma direta e seletiva com compostos que tenham locais de elevada densidade eletrônica tais como grupos cromóforos e com ligações insaturadas. Já para condições alcalinas ($\text{pH} > 9$) os íons hidróxido promovem a decomposição molecular do ozônio em radicais hidroxila capazes de decompor uma gama mais ampla de poluentes orgânicos (via de radicais livres). Para pH entre 4-9, ambas as vias de reação estão presentes. A decomposição do ozônio em água também pode ser provocada pela radiação UV e peróxido de hidrogênio (MARTINS; QUINTA-FERREIRA, 2014).

A combinação homogênea entre o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é considerada uma alternativa promissora na remoção de compostos orgânicos dos efluentes. A base conjugada do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em baixas concentrações, pode iniciar a decomposição do ozônio muito mais rapidamente, gerando OH^\bullet , do que o íon hidróxido (OH^-) (CATALKAYA; KARGI, 2007).

A flotação por ozônio dissolvido (FAOD) é um processo de tratamento de água inovador, que combina os benefícios da ozonização e da flotação. Consequentemente, a coagulação, a separação, a descoloração, a remoção de odores e a desinfecção podem ocorrer simultaneamente nos sistemas FAOD (JIN et al., 2015).

Outros benefícios são: redução na dose de coagulantes/floculantes; remoção de patógenos; aumento da biodegradabilidade dos efluentes;

remoção de micro poluentes e a redução da quantidade de lodo biológico gerado (WILINSKI; NAUNCZYK, 2012).

No passado, as pesquisas com o ozônio utilizavam a flotação convencional (bolhas grossas), não a micro ou nano flotação (bolhas de 1-20 μm), omitindo-se assim o fator essencial no processo. O principal parâmetro que pode limitar a cinética do processo é a transferência de massa de ozônio para o meio líquido. A eficiência do processo depende da área total de bolhas de ozônio na solução, pois uma maior área (quantidade de bolhas geradas) aumenta a transferência de massa de ozônio e a velocidade de oxidação de compostos orgânicos. Em conclusão, o problema da transferência do ozônio para o meio líquido pode ser resolvido utilizando-se tecnologias apropriadas de dispersão de ar (sistemas geradores de micro e nano-bolhas) (WILINSKI; NAUNCZYK, 2012).

LEE et al. (2008), compararam as eficiências do sistema de flotação por ozônio dissolvido, e os custos associados, com outras tecnologias tais como a ozonização convencional, a filtração por membrana, a ozonização com eletrofloculação, a eletrodialise e a filtração com areia seguida de cloração. Segundo os autores a tecnologia FAOD é muito eficaz e economicamente viável para o tratamento de efluentes nos dias de hoje.

Devido a estes fatos, a FAOD tem se tornado cada vez mais popular no tratamento de efluentes. Comparado com o processo convencional de tratamento, que compreende a coagulação, sedimentação e filtração, o processo do FAOD é superior na remoção de cor, odor e matéria orgânica dos efluentes. Além disso, o tempo de retenção hidráulica (TRH) do processo FAOD é três vezes menor do que o processo convencional de tratamento de águas residuais terciárias, o que resulta em requisitos de espaço muito menores (JIN et al., 2015).

5.2. OBJETIVOS

O objetivo geral do experimento foi determinar a eficiência da flotação por ozônio dissolvido para o tratamento da água residuária de laticínios.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a flotação por ozônio dissolvido em comparação à flotação por ar dissolvido utilizando efluente sintético.
- Avaliar a flotação por ozônio dissolvido com a adição de peróxido de hidrogênio utilizando efluente sintético.
- Testar o melhor tratamento obtido para o tratamento do efluente de laticínio de três empreendimentos diferentes.

5.3. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas e no Laboratório de Qualidade de Água, ambos do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA), da Universidade Federal de Viçosa (UFV), situados na cidade de Viçosa, Minas Gerais.

5.3.1. Amostras, reagentes e soluções utilizados.

No experimento foi utilizado um efluente de laticínios sintético (ELS) conforme sugerido por Silva et al. (2013). Segundo os autores essa formulação caracteriza satisfatoriamente um efluente sintético que não possui em sua composição o soro proveniente da fabricação de queijo.

Na Tabela 5.1 está apresentada a composição média do efluente sintético utilizado no experimento.

Tabela 5.1. Características do efluente sintético utilizado.

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	adimensional	7,6 (±)
DQO	mg L ⁻¹	3.065 (± 50)
Turbidez	UNT	625 (± 7,2)
O&G	mg L ⁻¹	185,8 (± 14,4)
ST	mg L ⁻¹	3.973,5 (± 114)
SST	mg L ⁻¹	282,1 (± 9,9)
Alcalinidade	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1.367,3 (± 3,1)
Delta cor	adimensional	14,2

As amostras compostas de efluente agroindustrial foram coletadas de três laticínios da região, dos laticínios Funarbe e Minas Colonial pertencentes ao município de Viçosa-MG e o do laticínio Monte Celeste localizado no distrito de Monte Celeste no município de São Geraldo-MG. As amostras, sintéticas ou das indústrias, foram utilizadas no mesmo dia ou no dia imediatamente posterior, sendo neste caso conservadas a 4^o C.

As soluções de peróxido de hidrogênio foram preparadas utilizando uma solução de H₂O₂ com 30% p/p, [H₂O₂] = 9,0 mol L⁻¹ e densidade de 1,1 g mL⁻¹. O coagulante utilizado foi o sulfato ferroso hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O). O

pH foi ajustado utilizando soluções 1:1 v/v de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl).

5.3.2. Obtenção e medição do gás ozônio no ar e na água

O gás ozônio foi obtido de um gerador de ozônio desenvolvido pela empresa Ozone & Life (São José dos Campos, SP), sendo utilizado no processo oxigênio (90-95% de pureza), após secagem e concentração do ar atmosférico no equipamento.

A concentração de ozônio na corrente de ar, para uma vazão de 5 L min⁻¹, foi determinada imediatamente antes da câmara de saturação, pelo método iodométrico (APHA, 2012), tendo valor igual a 19 (± 0,5) mg L⁻¹, a qual foi utilizada durante todo o experimento. O ozônio dissolvido em água, medido em água destilada após a liberação da água supersaturada com o ozônio à pressão atmosférica, foi determinado pelo método DDPD utilizando-se um *kit* de medição Vacu-vials da CheMetrics, tendo valor igual a 5,3 (± 0,3) mg L⁻¹.

5.3.3. Planejamento experimental

O experimento consistiu na avaliação do sistema de flotação por ozônio dissolvido (FAOD), com e sem a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em comparação ao sistema tradicional de flotação por ar dissolvido. Os ensaios foram feitos em meio ácido (pH = 4) e básico (pH = 11,4) para a avaliação dos diferentes efeitos do ozônio em cada pH da solução na eficiência do tratamento.

Nos ensaios com a adição de peróxido foram testadas as razões de H₂O₂/O₃ iguais a 0,5, 1 e 1,5, calculadas com base na massa de ozônio liberada dentro da coluna de flotação, conforme a Equação 5.1 adaptada de Edzwald (2012). O peróxido de hidrogênio foi adicionado e misturado às amostras na coluna de flotação imediatamente antes dos ensaios de flotação (com e sem ozônio).

$$M_{oz} = 44,6 \times 10^{-3} \times \left(\frac{273,15}{273,15 + T} \right) \times \left(\frac{P_{abs}}{101,3} \right) \times \left(\frac{M}{He} \times f_x \right) \times \frac{RR}{100} \times V_{ARL} \text{ (Equação 5.1)}$$

em que:

M_{oz} - massa de ozônio liberado na coluna de flotação (mg);

T - temperatura da solução igual 20 °C;

P_{abs} - pressão absoluta dentro da câmara de saturação igual a 919,2 kPa;

M - massa molar do ozônio igual 48000 mg mol⁻¹;

He - constante de Henry adimensional do ozônio igual a 3,408;

f_x - fração molar do ozônio na corrente gasosa igual a $9,56 \times 10^{-3}$;

RR - razão de recirculação igual a 20%;

V_{ARL} - Volume da amostra de água residuária de laticínios igual a 2 L.

As etapas da primeira parte do experimento estão resumidas na Tabela 5.2 e em todas elas foram feitas três repetições de cada tratamento. Para a determinação do melhor tratamento e avaliação da eficiência do sistema em cada tratamento, foram feitas análises de turbidez, DQO, carbono orgânico total e cor.

Tabela 5.2. Etapas do experimento para a avaliação da flotação com ozônio dissolvido, com e sem adição de peróxido de hidrogênio, utilizando a água residuária de laticínios sintética.

Etapas do experimento	Descrição
1	Ensaio de flotação por ar dissolvido
2	Ensaio de flotação por ozônio dissolvido
3	Ensaio de flotação por ar dissolvido com adição de H ₂ O ₂
4	Ensaio de flotação por ozônio dissolvido com adição de H ₂ O ₂

Após a determinação do melhor tratamento, se em pH 4 ou 11,4 e com ou sem adição de H₂O₂, foram feitos ensaios com e sem o ozônio utilizando-se os três efluentes lácteos citados para validação do melhor tratamento. Para a avaliação foram feitas análises de turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), óleos e graxas (O&G), sólidos suspensos totais (SST), nitrogênio total (N_T) e fósforo total (P_T) conforme APHA (2012).

A análise de cor foi feita utilizando-se um colorímetro da marca Konica Minolta, modelo Chroma Meters CR-400, usando a Equação 5.2.

$$\text{Delta cor} = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (\text{Equação 5.2})$$

em que:

Delta cor - Variação de cor da amostra tratada;

L - Luminosidade da amostra tratada;

L₀ - Luminosidade de água destilada;

a - Coordenada vermelho/verde (+a indica vermelho e -a indica verde) da amostra tratada;

a₀ - Coordenada vermelho/verde (+a indica vermelho e -a indica verde) da água destilada;

b - Coordenada amarelo/azul (+b indica amarelo e -b indica azul) da amostra tratada;

b₀ - Coordenada amarelo/azul (+b indica amarelo e -b indica azul) da água destilada.

O valor obtido dos parâmetros (turbidez, delta cor, DQO, DBO, O&G, SST, N_T e P_T) após análise, foram corrigidos utilizando-se a Equação 5.3 devido ao efeito de diluição ocasionado pela injeção de água da câmara de saturação na coluna de flotação.

$$P_{\text{cor}} = P_{\text{med}} \times \left(\frac{100 + RR}{100} \right) \quad \text{Equação (5.3)}$$

em que:

P_{cor} - valor do parâmetro corrigido;

P_{med} - valor do parâmetro medido;

RR - razão de recirculação igual a 20 (%).

Para a análise estatística dos resultados foi feito o teste de Tukey para comparação de médias a um nível de significância de 5%.

5.3.4. Sistema utilizado e condições operacionais

No experimento foi utilizado um sistema de flotação por ozônio dissolvido em batelada, composto por um compressor de ar, uma válvula reguladora de pressão, uma câmara de saturação para a dissolução da mistura de gases e uma coluna de flotação (Figura 5.1).

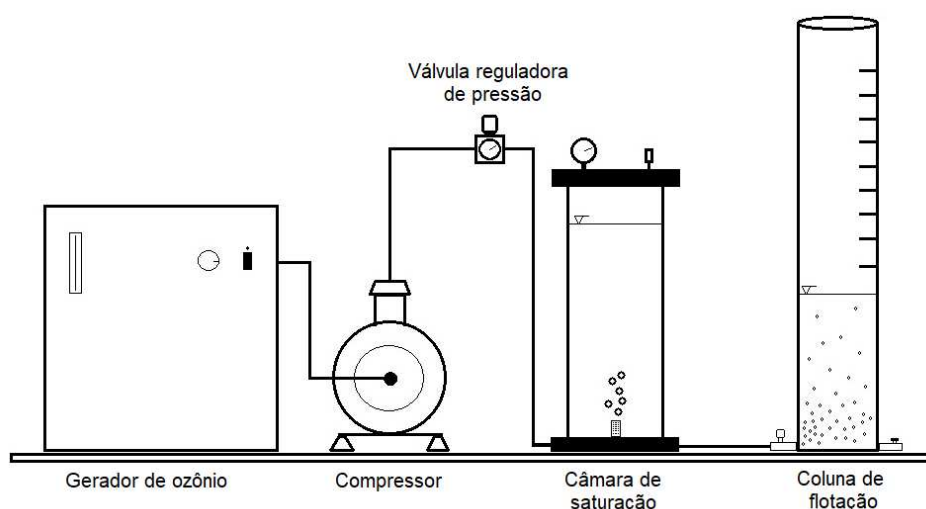


Figura 5.1. Sistema utilizado nos ensaios.

As condições operacionais do sistema de flotação estão apresentadas na Tabela 5.3. Os parâmetros fixados foram adotados segundo recomendação de Edzwald (2010) e com base em testes preliminares.

Tabela 5.3. Condições operacionais do sistema de flotação por ozônio dissolvido.

Parâmetros de controle do processo	Valores
Dose de FeSO ₄ (mg L ⁻¹)	250,0
Pressão de saturação (bar)	10,0
Razão de recirculação (%)	20,0
Velocidade de flotação (cm min ⁻¹)	10,0
Gradiente de velocidade (Coagulação)	220,0
Gradiente de velocidade (Floculação)	80,0
Tempo de floculação (min)	5,0

A flotação foi feita utilizando-se igual procedimento em todos os ensaios onde a mistura de ar e ozônio foi injetada pela entrada inferior e dissolvida em água potável sob pressão na câmara de saturação até atingir a pressão de 10 bar, ajustada pela válvula reguladora de pressão.

Após atingida a pressão dentro da câmara de saturação, a injeção dos gases era mantida por 2 min para a saturação da água. Em sequência a válvula da tubulação que liga a câmara de saturação à coluna de flotação era aberta, injetando a água supersaturada de ar e ozônio na coluna de flotação.

Para manutenção da pressão estabelecida na câmara de saturação, durante a abertura da válvula, ar foi injetado pela abertura superior da câmara de saturação para compensação da queda de pressão devido a saída de água da câmara. Pelo processo obteve-se queda de pressão máxima de 2 bar durante todo o processo de liberação de água na coluna de flotação.

A vazão de entrada no sistema foi ajustada para 5 L min^{-1} e a velocidade de flotação na coluna de flotação foi fixada para $10,0 \pm 1 \text{ cm min}^{-1}$ utilizando-se em ambos os casos válvulas de agulha.

Após a injeção do volume de água correspondente à razão de recirculação pré-estabelecida, a válvula de saída de água da câmara era fechada, encerrando-se a injeção de água e gás na coluna de flotação. Após o fechamento da válvula e passados 5 min do início da flotação, coletou-se em cada ensaio 500 mL das amostras clarificadas pela parte inferior da coluna de flotação.

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas tabelas 5.4 e 5.5 estão apresentados os resultados dos ensaios comparativos entre a flotação por ar e a flotação por ozônio dissolvido para o meio ácido e básico, respectivamente, utilizando efluente de laticínios sintético (ELS).

Tabela 5.4. Resultados dos ensaios em meio ácido (pH = 4).

Parâmetros	Meio Ácido							
	FAD				FAOD			
	Média	DP	CV	Eficiência	Média	DP	CV	Eficiência
Turbidez	96,7	2,7	2,8	84,5 (a)	141,6	3,2	2,2	77,3 (b)
Delta cor	2,4	0,04	1,7	83,1 (a)	2,9	0,2	6,0	79,8 (b)
DQO	385,5	25,6	6,6	87,5 (a)	246,4	5,7	2,3	92,0 (b)
COT	641,1	7,2	1,1	53,8 (a)	650,0	5,9	0,9	53,2 (a)

Obs: CV - Coeficiente de variação (em porcentagem); DP- Desvio padrão (em porcentagem); Eficiência de remoção (em porcentagem); Turbidez em UNT; Delta cor - adimensional; DQO demanda química de oxigênio em mg L⁻¹; pH - adimensional; COT - carbono orgânico total em mg L⁻¹.

Valores na mesma linha seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey para um nível de significância igual a 5%.

Tabela 5.5. Resultados dos ensaios em meio básico (pH = 11,4).

Parâmetros	Meio Básico							
	FAD				FAOD			
	Média	DP	CV	Eficiência	Média	DP	CV	Eficiência
Turbidez	1192,0	22,8	1,9	-90,7 (a)	1361,6	12,1	0,9	-119,6 (b)
Delta Cor	18,2	0,3	1,6	-27,9 (a)	18,8	0,3	1,6	-32,1 (a)
DQO	2571,0	23,8	0,9	17,9 (a)	2632,0	22,9	0,9	15,9 (a)
COT	940,1	87,9	9,4	29,4 (a)	908,2	61,4	6,8	31,8 (a)

Obs: CV - Coeficiente de variação (em porcentagem); DP- Desvio padrão (em porcentagem); Eficiência de remoção (em porcentagem); Turbidez em UNT; Delta cor - adimensional; DQO demanda química de oxigênio em mg L⁻¹; pH - adimensional; COT - carbono orgânico total em mg L⁻¹.

Valores na mesma linha seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey para um nível de significância igual a 5%.

Observou-se nas Tabelas 5.4 e 5.5 que para todos os parâmetros testados foram obtidos melhores resultados em meio ácido (pH = 4) tanto para a flotação com ar ou com ozônio dissolvido. Avaliando-se o resultado de cada parâmetro isoladamente verifica-se que para o meio ácido somente a remoção de DQO foi estatisticamente superior na FAOD comparado a FAD.

Os resultados negativos apresentados na Tabela 5.5 para Turbidez e cor se devem aos maiores valores obtidos ao final do ensaio comparativamente aos seus valores iniciais no ELS (Tabela 5.1). A turbidez final medida foi maior devido a adição da dose de coagulante, a precipitação dos flocos na parte inferior da coluna de flotação ou sua permanência no meio líquido após a flotação (Figura 5.2), não sendo removidos no processo.

O sulfato ferroso sólido na forma $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tem cor verde clara e pode tomar coloração amarelada, acastanhada, avermelhada, marrom ou verde dependendo do pH do meio (Figura 5.2). A sua reação com NaOH produz $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que tem coloração verde e toma tons mais escuros com o aumento do pH.

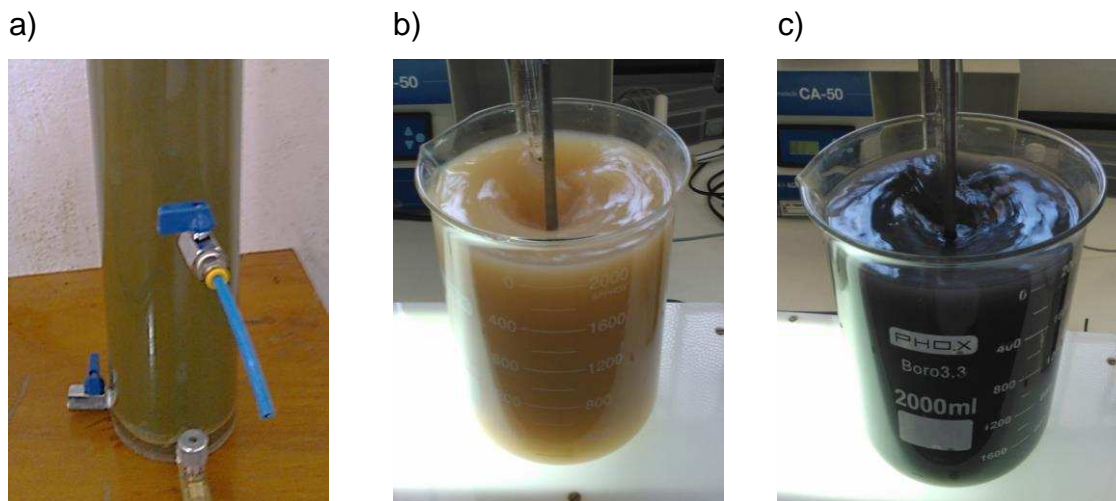


Figura 5.2. Partículas em suspensão e cor do meio líquido nos ensaios em meio básico: a) Flocos dispersos no meio líquido após flotação; b) Cor da amostra em pH próximo a 8; c) Cor da amostra em pH acima de 10.

A eficiência do tratamento deve-se majoritariamente à flotação, visto que o ozônio teve efeito pequeno ou negativo na remoção da maioria dos parâmetros analisados. Os melhores resultados em meio ácido se devem a

coagulação natural da caseína em pH próximo de 4,6 (PRAZERES, et al., 2012), o que favorece a remoção dos flocos formados na flotação.

Também existe tendência a precipitação do sulfato ferroso devido a formação, em pH acima de 9, de um gel de hidróxido de ferro {Fe(OH)₂ ou Fe(OH)₃} que propicia a formação de flocos grandes e pesados, por efeito de varredura na coagulação, que são dificilmente removidos pela flotação por ar dissolvido (ARSLAN, 2001; GEORGIU et al., 2003; AZIZ et al., 2007; RICHTER, 2007; EDZWALD, 2010).

Efeito adverso semelhante do ozônio na coagulação e na eficiência de remoção das partículas foi observado por Liu et al., (2006), Ntampou et al., (2006) e Liu et al., (2015).

Segundo Liu et al., (2006) não foi possível notar nenhum efeito benéfico na coagulação com a pré-ozonização das amostras, ocasionando ao contrário deterioração da eficiência da coagulação, com retardamento na formação dos flocos e redução na remoção de turbidez, carbono orgânico dissolvido (COD) e cor (UV 254). Segundo os autores, após a ozonização, houve aumento de apenas 5% na remoção do COD e que foi observada uma maior hidrofobicidade, o que prejudicava a remoção de COD no processo de coagulação. Relatam também que a dose de ozônio e as características das substâncias orgânicas são os dois principais fatores que afetam o desempenho da coagulação.

Conforme relata Ntampou et al., (2006), a ozonização pode oxidar os compostos orgânicos, reduzindo seu peso molecular e também pode aumentar a quantidade de grupos funcionais ácidos, afetando de várias maneiras a interação entre a matéria orgânica e o agente coagulante. Segundo o autor, a ozonização pode afetar a coagulação da matéria orgânica, principalmente alterando as interações eletrostáticas entre o coagulante e as moléculas orgânicas, ao invés de alterar a afinidade intrínseca dos compostos por sítios adsortivos na superfície do coagulante. Sendo assim, o impacto da ozonização na coagulação vai depender das características do sistema de tratamento, das partículas e do tipo de coagulante usado.

A ozonização pode também reduzir a concentração das espécies hidrolisadas de alumínio (e.g. [Al(OH)(H₂O)₅]²⁺, [Al(OH)₂(H₂O)₄]⁺, Al(OH)₃) e ferro (e.g. Fe₂O₃, Fe(OH)SO₄, Fe₂(SO₄)₃, FeOH₂), responsáveis efetivos pela coagulação das partículas (RICHTER, 2007; LIU et al., 2015).

Outro fator que pode ter contribuído para que o ozônio não tivesse efeito positivo no aumento da eficiência do tratamento é a elevada alcalinidade da água, causada pela presença de bicarbonatos (HCO_3^-) ou carbonatos (CO_3^{2-}) que podem agir como sequestrados dos radicais hidroxilas formados, neutralizando a sua ação oxidativa (NTAMPOU et al., 2006; MAHMOUD e FREIRE, 2007).

Nas tabelas 5.6 e 5.7 estão apresentados os resultados dos ensaios de FAOD com a adição de peróxido de hidrogênio para os meios ácido e básico, respectivamente, utilizando efluente de laticínios sintético (ELS).

Tabela 5.6. Resultados dos ensaios de flotação por ozônio dissolvido em meio ácido (pH = 4) com a adição de peróxido de hidrogênio.

Meio Ácido					
Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	Parâmetros				
	Turbidez	Delta Cor	DQO	COT	
0,5	Média	151,2	4,7	547,54	595,27
	DP	1,2	0,23	42,3	27,65
	CV (%)	0,79	4,97	7,73	4,64
	Eficiência (%)	75,8 (a)	66,8 (a)	82,0 (a)	49,3 (a)
1,0	Média	285,6	6,63	676,18	602,74
	DP	2,4	0,52	17,85	29,38
	CV (%)	0,84	7,81	2,64	4,87
	Eficiência (%)	54,3 (b)	53,3 (b)	77,7 (b)	48,8 (a)
1,5	Média	419,2	7,17	856,27	655,85
	DP	43,34	1,43	35,7	44,56
	CV (%)	10,34	19,93	4,17	6,79
	Eficiência (%)	32,9 (c)	49,5 (b)	71,8 (c)	45,0 (a)

Obs: Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey para um nível de significância igual a 5%.

Tabela 5.7. Resultados dos ensaios de flotação por ozônio dissolvido em meio básico (pH = 11,4) com a adição de peróxido de hidrogênio.

		Meio Básico			
Razão H₂O₂/O₃		Parâmetros			
		Turbidez	Delta Cor	DQO	COT
0,5	Média	1101,6	18,31	2777,3	1025,8
	DP	4,8	0,27	81,51	74,76
	CV (%)	0,44	1,48	2,93	7,29
	Eficiência (%)	-76,3 (a)	-28,9 (a)	8,1 (a)	19,3 (a)
1,0	Média	983,20	17,70	2688,7	1174,9
	DP	4,74	14,62	43,96	35,99
	CV (%)	0,48	82,56	1,64	3,06
	Eficiência (%)	-57,3 (b)	-24,7 (a)	10,98 (a)	7,60 (a)
1,5	Média	873,60	18,20	2205,6	1012,4
	DP	25,29	0,38	17,15	44,11
	CV (%)	2,89	2,11	0,78	4,36
	Eficiência (%)	-39,8 (c)	-28,2 (a)	27,0 (b)	20,4 (a)

Obs: Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey para um nível de significância igual a 5%.

Nas Tabelas 5.6 e 5.7 pode-se observar que a adição de peróxido de hidrogênio nas razões H₂O₂/O₃ iguais a 0,5, 1 e 1,5 não propiciou melhora na eficiência de remoção dos parâmetros avaliados. Em meio ácido houve redução na eficiência do tratamento conforme o aumento da razão H₂O₂/O₃. Em meio básico houve pequena melhora na remoção de turbidez e DQO com o aumento da razão, mas todos os parâmetros tiveram resultados bem inferiores comparativamente aos tratamentos sem a adição de peróxido de hidrogênio (Tabela 5.4).

Efeito similar ao descrito para o ozônio, pode ter ocorrido com a adição do peróxido de hidrogênio na amostra, acarretando uma redução na eficiência de remoção das partículas ou a neutralização da sua ação oxidante. Vale lembrar que o H₂O₂ foi empregado como cooxidante junto ao ozônio e preferencialmente, em meio básico, como catalisador de formação dos radicais hidroxilas, porém as concentrações de ozônio e peróxido utilizadas no experimento tiveram efeito pequeno no tratamento.

Portanto a flotação demonstrou ser o fator governante do processo e o principal responsável pela eficiência do tratamento. A adição do H₂O₂ possivelmente prejudicou a qualidade da coagulação, impactando no desempenho da flotação, fornecendo os resultados inferiores.

Na Tabela 5.8 estão apresentados os resultados das análises das amostras de água residuária dos laticínios Minas Colonial, FUNARBE (UFV) e Monte Celeste.

Tabela 5.8. Composição média das amostras de água residuária dos laticínios.

Parâmetros	Minas colonial	FUNARBE (UFV)	Monte Celeste
Turbidez (mg L ⁻¹)	3500 (± 53)	602,0 (± 26)	498 (± 3)
SST (mg L ⁻¹)	2580 (± 177)	580,0 (± 23)	480 (± 13)
pH	7,5	12,6	6,0
Delta cor	14,5 (± 0,7)	11,2 (± 0,6)	10,5 (± 0,4)
DQO (mg L ⁻¹)	8876 (± 188)	3938,0 (± 16,4)	7654 (± 27)
DBO (mg L ⁻¹)	6810 (± 64,3)	2688,0 (± 5,0)	4590 (± 17)
DBO/DQO	0,77	0,68	0,60
O&G (mg L ⁻¹)	4297 (± 63)	101 (± 1,6)	1201 (± 21)
N _T (mg L ⁻¹)	64 (± 4)	92 (± 1,7)	154 (± 1)
P _T (mg L ⁻¹)	30 (± 0,4)	43 (± 0,1)	57 (± 0,1)

Pelos dados apresentados na Tabela 5.8 observa-se que as características da água residuária de cada indústria variou bastante, porém os resultados se encontram dentro da faixa de valores encontrados por Saraiva et al. (2009) e Begnini e Ribeiro (2014). Cada indústria tem o seu segmento de produtos específicos, diferenças no processo produtivo e na gestão geral da indústria, o que impacta diretamente a característica e a quantidade do efluente gerado.

A amostra do laticínio Minas Colonial apresentava cor branca (aspecto de leite), cheiro fraco de leite fermentado e com sólidos suspensos característicos da produção de queijo. A amostra do laticínio FUNARBE tinha cor acinzentada (aspecto de esgoto sanitário), com cheiro de produtos de limpeza e sem sólidos suspensos aparentes. A amostra do laticínio Monte Celeste apresentava cor branca fraca a acinzentada, cheiro de leite fermentado fraco com produtos de limpeza e com poucos sólidos suspensos.

Dentre as amostras dos três laticínios, a amostra do Minas Colonial foi a que apresentou maior turbidez, SST, DQO, DBO, biodegradabilidade e O&G. Comparando as amostras com o efluente sintético utilizado nas etapas anteriores (Tabela 5.1), os valores de DQO e SST das três amostras foram superiores ao efluente sintético. Os outros parâmetros foram ora superiores ora inferiores em cada amostra. No aspecto, a amostra que mais se assemelhou ao efluente sintético (Figura 5.3) foi a do laticínio Minas Colonial.

a)



b)



Figura 5.3. Aspecto das amostras de água residuária: a) Sintética; b) água residuária do Laticínio Minas Colonial.

Nas tabelas 5.9 a 5.11 estão apresentados os resultados dos ensaios de FAD e FAOD utilizando as amostras de água residuária dos três laticínios, Minas Colonial, FUNARBE (UVF) e Monte Celeste.

Conforme pode ser visto nas Tabelas 5.9 a 5.11 (destaque em negrito), houve diferença significativa em sete análises comparativas entre a FAD e a FAOD. Houve redução da eficiência de remoção dos parâmetros turbidez, DQO, O&G, SST e P_T das amostras dos laticínios Minas Colonial e FUNARBE e aumento apenas na eficiência de remoção dos parâmetros DQO e DBO da amostra do laticínio Monte Celeste.

Tabela 5.9. Resultados da flotação por ar dissolvido e para flotação por ozônio dissolvido para a água residuária do laticínio Minas Colonial.

Água residuária do laticínio Minas Colonial								
Parâmetros	FAD				FAOD			
	Media	DP	CV	Eficiência	Média	DP	CV	Eficiência
Turbidez	117,6	4,3	3,7	96,6 (a)	167,6	9,1	5,4	95,2 (b)
Delta Cor	3,2	0,4	11,0	77,8 (a)	4,0	0,3	6,7	72,7 (a)
DQO	2233,8	95,2	4,3	74,8 (a)	2267,1	79,6	3,5	74,5 (a)
DBO	960,0	18,3	1,9	85,9 (a)	982,1	26,8	2,7	85,6 (a)
O&G	218,0	12,0	5,5	94,9 (a)	607,2	20,8	3,4	85,9 (b)
SST	190,4	26,6	13,9	92,6 (a)	197,3	14,1	7,1	92,4 (a)
N_T	14,3	1,9	13,3	77,7 (a)	14,6	1,9	13,3	77,4 (a)
P_T	18,5	0,5	2,7	39,2 (a)	20,5	0,3	1,2	32,6 (b)

Obs: Valores na mesma linha seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey para um nível de significância igual a 5%.

Condições experimentais: pH igual a 4, dose de FeSO₄ igual a 250,0 mg L⁻¹, pressão de saturação igual a 10 bar, razão de recirculação igual a 20%, velocidade de flotação igual a 10 cm min⁻¹, gradiente de velocidade na coagulação igual a 220 s⁻¹, gradiente de velocidade na floculação igual a 80 s⁻¹ e tempo de flotação igual a 5 min.

Tabela 5.10. Resultados da flotação por ar dissolvido e para flotação por ozônio dissolvido para a água residuária do laticínio FUNARBE (UFV).

Água residuária do laticínio FUNARBE (UFV)								
Parâmetros	FAD				FAOD			
	Média	DP	CV	Eficiência	Média	DP	CV	Eficiência
Turbidez	113,9	12,1	10,7	81,1 (a)	166,8	5,5	3,3	72,3 (b)
Delta Cor	5,9	0,7	11,8	47,4 (a)	6,6	0,2	2,6	40,7 (a)
DQO	2576,8	21,8	0,8	34,6 (a)	2657,8	21,8	0,8	32,5 (b)
DBO	1936,8	7,2	0,4	27,9 (a)	1944,0	7,2	0,4	27,7 (a)
O&G	0,0	0,0	0,0	100,0 (a)	0,0	0,0	0,0	100,0 (a)
SST	80,8	7,3	9,1	86,1 (a)	106,4	3,7	3,4	81,7 (b)
N_T	43,9	1,6	3,7	52,5 (a)	42,9	1,6	3,8	53,5 (a)
P_T	42,5	0,2	0,4	1,2 (a)	42,7	0,1	0,3	0,7 (b)

Obs: Valores na mesma linha seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey para um nível de significância igual a 5%.

Condições experimentais: pH igual a 4, dose de FeSO₄ igual a 250,0 mg L⁻¹, pressão de saturação igual a 10 bar, razão de recirculação igual a 20%, velocidade de flotação igual a 10 cm min⁻¹, gradiente de velocidade na coagulação igual a 220 s⁻¹, gradiente de velocidade na floculação igual a 80 s⁻¹ e tempo de flotação igual a 5 min.

Tabela 5.11. Resultados da flotação por ar dissolvido e para flotação por ozônio dissolvido para a água residuária do laticínio Monte Celeste.

Água residuária do laticínio Monte Celeste								
Parâmetros	FAD				FAOD			
	Média	DP	CV	Eficiência	Média	DP	CV	Eficiência
Turbidez	305,6	4,2	1,4	38,6 (a)	310,8	2,4	0,8	37,6 (a)
Delta Cor	11,2	1,0	9,0	-6,4 (a)	12,6	0,4	3,2	-20,5 (a)
DQO	5015,4	34,3	0,7	34,5 (a)	4721,9	40,2	0,9	38,3 (b)
DBO	2612,0	18,3	0,7	43,1 (a)	2280,0	52,3	2,3	50,3 (b)
O&G	232,0	8,5	3,7	80,7 (a)	263,6	17,0	6,5	78,1 (a)
SST	273,8	14,9	5,5	43,0 (a)	279,2	8,0	2,9	41,8 (a)
N_T	118,7	1,9	1,6	22,9 (a)	119,8	1,9	1,6	22,2 (a)
P_T	42,5	0,2	0,4	24,9 (a)	42,2	0,3	0,6	25,3 (a)

Obs: Valores na mesma linha seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey para um nível de significância igual a 5%.

Condições experimentais: pH igual a 4, dose de FeSO₄ igual a 250,0 mg L⁻¹, pressão de saturação igual a 10 bar, razão de recirculação igual a 20%, velocidade de flotação igual a 10 cm min⁻¹, gradiente de velocidade na coagulação igual a 220 s⁻¹, gradiente de velocidade na floculação igual a 80 s⁻¹ e tempo de flotação igual a 5 min.

Dentre as amostras avaliadas, os melhores resultados dos parâmetros analisados foram obtidos com a amostra do laticínio Minas Colonial. Este fato se deve possivelmente a maior presença de restos de leite e queijo nesta amostra, os quais contem grandes quantidades de caseína, a principal proteína do leite e que tem ponto isoelétrico em pH igual a 4,6. Neste pH, ou próximo a ele, ocorre a desestabilização de cargas das partículas em suspensão do leite e a sua coagulação natural, acarretando em melhores eficiências de remoção dessas partículas em sistemas de flotação (PRAZERES et al., 2012).

Durante a pesquisa constatou-se que o ELS utilizado não representou adequadamente as características dos efluentes industriais como um todo, sendo que com apenas um dos três efluentes foi possível obter resultados semelhantes aos obtidos com o efluente sintético.

Lee e Song (2006) testaram um sistema FAOD em escala piloto de fluxo contínuo com uma câmara de contato adicional para tratar a água residuária de bovinocultura. No experimento foram utilizados como parâmetros operacionais, razão de recirculação de 20%, tempo de flotação igual a 20 min e concentração

de ozônio de 40 a 200 mg L⁻¹ no ar de alimentação. Segundo os autores foi possível obter com o sistema eficiências de remoção de DQO, SST, N_T e P_T de 88%, 92%, 67,7% e 94,6, respectivamente.

O aumento na concentração de ozônio, segundo Lee e Song (2006), acarretou maiores taxas de remoção de DQO e o ozônio em altas concentrações melhora o processo de flotação por duas razões: A primeira razão é que o ozônio melhora a coagulação por oxidar as partículas coloidais hidrofílicas, tornando-as hidrofóbicas e facilitando a sua remoção; A segunda razão é devido a maior solubilidade do ozônio em água, fazendo que maiores concentrações de ozônio aumentem a concentração de microbolhas, aumentando a eficiência do processo.

Lee et al. (2008) avaliaram um sistema de flotação por ar dissolvido e um sistema por ar disperso (IAF), ambos utilizando conjuntamente o ozônio em escala de laboratório e piloto no tratamento de um efluente secundário de uma estação de tratamento de esgotos (ETE). Segundo os autores, a FAD demonstrou ser uma técnica mais eficaz de ozonização em comparação com a IAF. Na fase de laboratório, a concentração ótima de ozônio encontrada na FAOD foi de 6,1 mg L⁻¹. A avaliação do sistema em escala piloto durante um mês, forneceu eficiências de remoção de 86,9% de turbidez, 81% de sólidos suspensos totais (SST), 72,6% de cor, 82,4% de DBO e 92% de fósforo total. No entanto, foram obtidas eficiências de remoção mais baixas de 42,9% e 33,4% para DQO e N_T respectivamente. Quase 100% de eficiência de desinfecção foi conseguida por meio da remoção de bactérias heterotróficas e coliformes fecais.

Um sistema de ozonização por microbolhas e macrobolhas para o tratamento de um efluente têxtil foi avaliado por Chu et al (2008). Neste trabalho os autores verificaram que com a utilização das microbolhas obteve-se maiores taxas de transferência de ozônio para o meio líquido, maiores taxas de remoção de cor (80% em 140 min comparado a 280 min) e remoção de DQO 20% maior.

Benevent et al. (2009) utilizaram um sistema de flotação com ozônio (60 mg L⁻¹) em coluna e com recirculação para tratar o efluente de uma indústria papaleira. Segundo os autores foi possível obter melhora na remoção de DQO,

comparado a FAD, de 41% para 63%, mas não houve diferença na eficiência de remoção de cor do efluente (92%).

A eficiência da FAD e FAOD foi comparada por Wilinsky e Naunczyk (2012), com a utilização de um sistema em escala piloto e com fluxo contínuo no tratamento de uma água residuária do processamento de frutas. Os autores constataram uma maior eficiência no tratamento com a FAOD comparativamente à FAD, com eficiências de remoção na primeira de DQO, DQO solúvel e DBO, respectivamente, de 33,8%, 29,3% e 34,8%, confrontando com as eficiências de 20,1%, 6,6% e 20,3%, respectivamente, no caso da segunda.

Jin et al. (2015) utilizaram um sistema FAOD em escala piloto, sem pressurização, para tratar um efluente secundário de estação de tratamento de esgoto. As condições operacionais do sistema foram: Razão de recirculação de 50%, tempo de retenção hidráulica de 30 minutos e concentrações de ozônio variando de 0 a 1,6 mg L⁻¹. A dosagem ótima de ozônio determinada pelos autores foi igual a 1,6 mg L⁻¹ e obtidas eficiências remoção iguais a 80% e 60%, respectivamente para cor e COT. Pelo efeito do ozônio também houve uma grande redução no peso molecular dos componentes do efluente, de 6000 Da para 3000 Da, com predominância de moléculas de até 500 Da.

Contrariamente aos resultados dos autores citados, com o sistema utilizado e nas condições deste experimento, não foi possível obter melhora efetiva na eficiência de remoção dos parâmetros avaliados com a utilização do ozônio no processo de flotação. Na maior parte dos ensaios houve redução na eficiência de remoção dos parâmetros avaliados, o processo de flotação por ar dissolvido teve melhor desempenho e os mecanismos físicos predominaram no tratamento do efluente de laticínios.

O pequeno ou inexistente efeito do ozônio no processo foi ocasionado possivelmente devido à pequena concentração de ozônio utilizada (19 mg L⁻¹) no ar de entrada da câmara de saturação, que forneceu uma pequena quantidade de ozônio dissolvido, em torno de 21,6 mg, para a degradação da carga orgânica dos efluentes (DQO de 2.233,8 a 5.015, 4 mg L⁻¹).

O peróxido de hidrogênio foi utilizado neste experimento com a função de cooxidante e catalizador da formação de radicais hidroxilas. A sua adição pontual e antes da flotação teve efeito similar ao do ozônio, prejudicando a

coagulação/floculação, reduzindo a eficiência da flotação das partículas. Normalmente, no processo chamado *peroxone* ou peroxônio, a adição de H₂O₂ (via solução) e ozônio (via fluxo de gás) no meio líquido é feita de forma conjunta e continua por longos períodos de tempo (10 a 360 min), fornecendo ao final do tratamento quantidade de oxidante muito superior à utilizada nesse trabalho (CATALKAYA; KARGI, 2007; PASCHOALATO et al., 2008; LI et al., 2013;) .

Melhores resultados poderiam ser obtidos com maiores concentrações de ozônio, visto a pequena concentração de ozônio em relação a elevada carga orgânica do efluente de laticínios (3. Outro fator importante foi o sistema em batelada utilizado que não permitia uma recirculação do efluente clarificado e o tempo de contato reduzido (≤ 2 min) com o ozônio.

Como pode ser visto nos trabalhos de Lee e Song (2006), Lee et al., (2008), Chu et al., (2008), Kim et al., (2011), Wilinsky e Naunczyk (2012) e Jin et al., (2015), em todos esses estudos em que a flotação por ozônio dissolvido teve desempenho superior, foram utilizados sistemas com ozonização (tempo de aplicação ≥ 1 h e com uso de microbolhas) ou fluxo contínuo em escala piloto com recirculação do efluente clarificado e/ou a utilização de um tanque de ozonização com microbolhas que era incorporado ao sistema, chamado de *dissolved ozone flotation with pressurised ozone oxidation* (DOF-PO₂) (LEE; SONG, 2006; KIM et al., 2011).

A recirculação e o tanque adicional aumentam o tempo de contato do ozônio dissolvido com o efluente a ser tratado, propiciando a oxidação dos poluentes e sua degradação. Sistemas em fluxo contínuo também possibilitariam a adição contínua de H₂O₂ na razão H₂O₂/O₃ ideal para a formação dos radicais hidroxilas, o que aumentaria a capacidade de degradação dos poluentes e o aumento da eficiência global do sistema.

5.5. CONCLUSÃO

Nas condições experimentais do presente trabalho conclui-se que:

- A flotação por ozônio dissolvido não demonstrou melhor desempenho comparado a flotação por ar dissolvido, sendo observado apenas uma leve tendência na remoção de DQO, DBO e aumento da biodegradabilidade das amostras de água residuária de laticínios testada
- Em todos os testes, na flotação por ar dissolvido e ozônio dissolvido, com e sem a adição de peróxido de hidrogênio, foram obtidos melhores resultados em pH igual a 4.
- Ao se adicionar peróxido de hidrogênio, nas razões 0,5, 1 e 1,5 de H_2O_2/O_3 , houve uma redução gradual na eficiência do tratamento com o aumento da razão em pH igual a 4 e uma pequena tendência de aumento em pH igual a 11,4, mas ainda assim bem inferior aos resultados sem peróxido de hidrogênio.
- Os resultados do tratamento obtidos com o efluente sintético diferiram do resultados obtidos com três os efluentes reais, sendo mais próximos somente em um deles que continha mais traços de resíduos de leite e queijo.

5.6. SUGESTÕES

Sugere-se para os futuros trabalhos que:

- Se façam novos testes utilizando o mesmo sistema de flotação com concentrações de ozônio no ar de alimentação acima de 100 mg L^{-1} .

- Se utilize um sistema de flotação operado em fluxo contínuo com recirculação do efluente clarificado e com tanque adicional de ozonização.
- Se teste a adição contínua de peróxido de hidrogênio, nas faixas de pH de 8 a 12 e razões H_2O_2/O_3 de 0,5 a 3, no tanque de ozonização complementar de um sistema de flotação com fluxo contínuo.

5.7. REFERÊNCIAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22.ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 2012. 1496p.

ARSLAN, I. Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous. **Journal of Hazardous Materials**, p. 229-241, 2001.

AZIZ, H. A.; ALIAS, S.; ASSARI, F.; ADLAN, M. N. The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, colour and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH. **Waste Management Residues**. v. 25, p. 556-565, 2007.

BEGNINI, B. C.; RIBEIRO, H. B. Plano para redução de carga poluidora em indústria de laticínios. **Rev. Saúde Meio Ambient**. v. 3, n. 1, p. 19-30, jan./jun. 2014.

BENEVENTI, D. et al. Hydrodynamics and recovered papers deinking in an ozone flotation column. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 11–12, p. 1517–1526, 2009.

CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp Mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 244-253, 2007.

CHU, L. B. et al. Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 86, n. 5, p. 389–393, 2008.

EDZWALD, JAMES K. Dissolved Air Flotation and Me. **Water Research**, 2010.

EDZWALD, JAMES K.; HARRHOFF, J. Dissolved air flotation for water clarification. N.Y.: **Mac Graw Hill**, p. 182, 2012.

GEORGIU, D.; AIVAZIDIS, J.; HATIRAS, J.; GIMOUHOPOULUS, K. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. **Water Research**. v. 37, p. 2248-2250, 2003.

JIN, X.; JIN, P.; WANG, X. A study on the effects of ozone dosage on dissolved-ozone flotation (DOF) process performance. **Water Science & Technology**, v. 71, n. 9, p. 1423, 2015.

JIN, X.; JIN, P.; WANG, X. A study on the effects of ozone dosage on dissolved-ozone flotation (DOF) process performance. **Water Science and Technology**, v. 71, n. 9, p. 1423–1428, 2015.

KIM, J. H.; KIM, H. S.; LEE, B. H. Combination of sequential batch reactor (sbr) and dissolved ozone flotation-pressurized ozone oxidation (DOF-PO₂) processes for treatment of pigment processing wastewater. **Environmental Engineering Research**, v. 16, n. 2, p. 97–102, 2011.

LEE, B. H. et al. Dissolved ozone flotation (DOF) - a promising technology in municipal wastewater treatment. **Desalination**, v. 225, n. 1–3, p. 260–273, 2008.

LEE, B. H.; SONG, W. C. High concentration of ozone application by the DAF (Dissolved Air Flotation) system to treat livestock wastewater. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 95, p. 561–569, 2006.

LEE, B. H.; SONG, W. C.; MANNA, B.; HA, J. K. Dissolved ozone flotation (DOF) - a promising technology in municipal wastewater treatment. **Desalination**, v. 225, p. 260–273, 2008.

LI, Z.; YUAN, S.; QIU, C.; WANG, Y.; PAN, X.; WANG, J.; WANG, C.; ZUO, J. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment. **Electrochimica Acta**. v. 102, p. 174-182, 2013.

LIU, H. L.; GUO, X. F.; WANG, M. H.; JIAO, R. Y.; SHI, J. Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results. **Huan Jing Ke Xue**. v. 36, n. 9, p. 3285-3291, 2015.

LIU, H.L.; WANG, D. S.; SHI, B. Y.; WANG, M.; TANG, H. X. Effects of pre-ozonation on organic matter removal by coagulation with IPF-PACl. **Journal of Environ Sci (China)**. v. 18, n. 3, p. 453-458, 2006.

MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M. A Review on the Applications of Ozonation for the Treatment of Real Agro-Industrial Wastewaters. **Ozone: Science & Engineering**, v. 36, p. 3-35, 2014.

NTAMPOU, X.; ZOUBOULIS, A. I.; SAMARAS, P. Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. **Chemosphere**. v. 62, p. 722-730, 2006.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peróxido e pós-cloração em água contendo substância húmica. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 13, n. 3, p. 313-322, 2008.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey management: A review, **Science of the Total Environment**, v. 445-446, p. 385-396, 2012.

RICHTER, C. A. Água: Métodos e Tecnologia de Tratamento. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2009. 340 p.

SARAIVA, C. B.; MENDONÇA, R.; SANTOS, A.; PEREIRA, D. A. Consumo de Água e Geração de Efluentes em uma Indústria de Laticínios. **Revista Inst. Latic. Cândido Tostes**, março/junho, nº 367/368, p. 64:10-18, 2009.

SILVA, L. V. C.; ANDRADE, M. V.; RODRIGUES, K.; MARINHO, G. Tratamento de efluente sintético de laticínio em reatores em batelada inoculados com *Aspergillus niger* AN400. **Eng Sanit. Ambient.**, v.18, n.4, p. 371-380, out/dez 2013.

WILINSKY, P. R.; NAUMCZYK, J. Dissolved Ozone Flotation as a innovative and prospect method for treatment of micropollutants and wastewater treatment costs reduction. 12th WWW YES, Arcueil, France, 21 - 25 May 2012.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no experimento de otimização da flotação por ar dissolvido para o tratamento da água residuária de laticínios sintética, as seguintes considerações são apresentadas:

- Os melhores resultados de remoção de turbidez foram obtidos em meio ácido. Neste meio também foi observada menor variabilidade e maior reprodutibilidade dos resultados para um determinado tratamento em todos ensaios realizados.
- Os fatores significativos ao processo de FAD para a remoção de turbidez do efluente foram a pressão de saturação, o pH e a concentração de coagulante.
- O planejamento experimental composto pelo fatorial fracionado seguido pelo delineamento composto central demonstrou ser apropriado para a otimização do processo de flotação por ar dissolvido. O modelo gerado, para o meio ácido, demonstrou ser confiável para estimar a turbidez residual dentro da faixa de valores estudados.
- O tratamento ótimo determinado com base no modelo gerado foi obtido para uma pressão de saturação de 10 bar, pH igual 4, concentração de sulfato ferroso igual a 250 mg L⁻¹ e razão de recirculação igual a 20%. Nessa condição foi obtida turbidez residual igual a 13,4 UNT e eficiência de remoção de turbidez igual a 97,8%.
- Valores de turbidez residual menor que 100 UNT ou eficiências maiores que 80% podem ser obtidas para valores de pressão maiores que 7 bar e em pH menor que 5, com a adição de 250 mg L⁻¹ de sulfato ferroso.

Com base no experimento de avaliação da flotação por ozônio dissolvido como alternativa tecnológica para o tratamento da água residuária de laticínios real, as seguintes considerações são apresentadas:

- A flotação por ozônio dissolvido não demonstrou melhor desempenho comparado a flotação por ar dissolvido, sendo observado apenas uma leve tendência na remoção de DQO, DBO e aumento da biodegradabilidade das amostras de água residuária de laticínios testada
- Em todos os testes, na flotação por ar dissolvido e ozônio dissolvido, com e sem a adição de peróxido de hidrogênio, foram obtidos melhores resultados em pH igual a 4.
- Ao se adicionar peróxido de hidrogênio, nas razões 0,5, 1 e 1,5 de H_2O_2/O_3 , houve uma redução gradual na eficiência do tratamento com o aumento da razão em pH igual a 4 e uma pequena tendência de aumento em pH igual a 11,4, mas ainda assim bem inferior aos resultados sem peróxido de hidrogênio.
- Os resultados do tratamento obtidos com o efluente sintético diferiram dos resultados obtidos com três os efluentes reais, sendo mais próximos somente em um deles que continha mais traços de resíduos de leite e queijo.

Com os resultados obtidos no presente estudo pode-se constatar a eficácia e alta eficiência (> 90%) do sistema de flotação por ar dissolvido para tratar a água residuária de laticínios quando utilizadas condições operacionais adequadas.

Pode-se verificar a dificuldade de se utilizar um efluente sintético que represente satisfatoriamente o efluente gerado pelas indústrias lácteas devido a sua grande variabilidade de características e de composição.

Com o sistema utilizado e as concentrações de ozônio empregadas neste trabalho não se obteve melhora na eficiência do tratamento do efluente de laticínios. Contudo, a junção das vantagens da flotação por ar dissolvido e da

ozonização, com comprovada eficácia em vários trabalhos, faz com que a flotação por ozônio dissolvido seja uma tecnologia que deve continuar a ser estudada e aperfeiçoada.