

MARTA CRISTINA SILVA CARVALHO

**Ozônio no tratamento de águas residuárias de  
laticínios: otimização e cinética de degradação da  
matéria orgânica**

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  
2015

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

T

C331o  
2015  
Carvalho, Marta Cristina Silva, 1985-  
Ozônio no tratamento de águas residuárias de laticínios :  
otimização e cinética de degradação da matéria orgânica /  
Marta Cristina Silva Carvalho. – Viçosa, MG, 2015.  
xv, 92f : il. ; 29 cm.

Orientador: Alisson Carraro Borges.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Resíduos industriais. 2. Laticínios. 3. Águas residuais -  
Purificação. 4. Flotação. 5. Ozonização. 6. Cinética.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia  
Agrícola. Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola.

II. Título.

CDD 22. ed. 628.5

MARTA CRISTINA SILVA CARVALHO

**Ozônio no tratamento de águas residuárias de laticínios: otimização e cinética de degradação da matéria orgânica**

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: 12 de agosto de 2015.

---

André Pereira Rosa

---

Fernanda Fernandes Heleno

---

Lêda Rita D'Antonino Faroni  
(Coorientadora)

---

Teresa Cristina Fonseca da Silva

---

Alisson Carraro Borges  
(Orientador)

*“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós”.*

*(Chico Xavier)*

*À minha filha, Maria Antônia.*

***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.

À minha filha Maria Antônia, por ser o maior amor da minha vida e o motivo que encontrei para seguir em frente sempre.

Aos meus pais, Teodomiro e Nenilce pelo amor e incentivo proporcionados, não me deixando desistir em nenhum momento. Amo-os com toda a força do meu coração!

Aos meus irmãos Marcos e Marina por estarem sempre presentes na minha vida.

Minha profunda gratidão à minha irmã Marcela e meu cunhado Gutierrez por toda a ajuda nos experimentos, não me permitindo desistir quando surgiram as dificuldades. Que Deus possa abençoá-los eternamente.

Ao Márcio pelo amor compartilhado e transformado na maior bênção da minha vida, a Maria Antônia.

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, compreensão, apoio, paciência, enfim, todos os adjetivos necessários para defini-lo como um excelente orientador.

Às minhas coorientadoras Lêda Rita D'Antonino Faroni e Luiza Cintra Campos pela ajuda e sugestões na correção do projeto e tese.

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

À Fernanda Heleno, pela ajuda na parte estatística do trabalho, pelas sugestões feitas ao longo de todo o experimento e pela amizade.

Aos meus amigos, André, Juliana Paes e Tales, que nem mesmo a distância foi capaz de apagar o carinho que compartilhamos. Amo vocês e morro de saudades!

Às amigas Mariane e Cristina, pelo carinho e amizade ao longo desses anos.

À minhas amigas Iolanda e Marina que sempre me ofereceram um ombro amigo, uma palavra sincera e uma amizade incondicional.

Aos colegas e amigos de laboratório, Amanda, Tâmara, Suymara, Júnior e ao Magno que me ajudou nos experimentos finais.

Aos colegas e amigos da área de armazenamento de grãos: Daniel, Handina, Lucas, Patrícia e Raquel pelos momentos de descontração.

Ao Simão, pela ajuda no laboratório e pelas conversas em momentos de descontração.

Aos funcionários do setor de armazenamento de grãos, Catitu, Edson, Zé Eustáquio e Zé Geraldo por estarem sempre dispostos a ajudar e pelas conversas durante todos esses anos de convivência.

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

## SUMÁRIO

|                                                                                                                    |             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>                                                                                       | <b>viii</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>                                                                                       | <b>x</b>    |
| <b>RESUMO.....</b>                                                                                                 | <b>xii</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                                                               | <b>xiv</b>  |
| <b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>                                                                                       | <b>1</b>    |
| <b>1. OBJETIVOS.....</b>                                                                                           | <b>4</b>    |
| <b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>                                                                               | <b>5</b>    |
| 2.1. Leite e produtos lácteos: importância nutricional, social e econômica.....                                    | 5           |
| 2.2. A Empresa de laticínios.....                                                                                  | 7           |
| 2.3. Efluentes de laticínios: origem e características.....                                                        | 8           |
| 2.4. Legislação ambiental.....                                                                                     | 11          |
| 2.5. Métodos convencionais para o tratamento de águas residuárias de laticínios.....                               | 12          |
| 2.6. Ozônio e outros Processos Oxidativos Avançados (POAs) no tratamento de efluentes.....                         | 14          |
| 2.6.1. Tipologias e experiências com uso de POAs para tratamento de águas residuárias de laticínios.....           | 14          |
| 2.6.2. Ozônio.....                                                                                                 | 17          |
| 2.6.3. Ozonização combinada $O_3/H_2O_2$ .....                                                                     | 21          |
| 2.6.4. Ozonização catalítica homogênea.....                                                                        | 23          |
| 2.7. Custos e recomendações de segurança no uso da ozonização para tratamento de águas residuárias.....            | 26          |
| 2.7.1. Custos da ozonização.....                                                                                   | 26          |
| 2.7.2. Recomendações de segurança e saúde no trabalho com ozônio.....                                              | 26          |
| 2.8. REFERÊNCIAS.....                                                                                              | 28          |
| <b>4. USO ASSOCIADO DE <math>O_3/H_2O_2</math> E <math>O_3/Mn^{2+}</math> NA FLOTAÇÃO DE EFLUENTE LÁCTEO .....</b> | <b>36</b>   |
| <b>Resumo.....</b>                                                                                                 | <b>36</b>   |
| 4.1. INTRODUÇÃO.....                                                                                               | 37          |
| 4.2. MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                       | 40          |

|                                                                                                                                                                                                            |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.1. Preparo do efluente lácteo sintético.....                                                                                                                                                           | 40        |
| 4.2.2. Obtenção do gás ozônio.....                                                                                                                                                                         | 40        |
| 4.2.3. Quantificação do gás ozônio.....                                                                                                                                                                    | 41        |
| 4.2.4. Processo de ozonização do efluente sintético de laticínios.....                                                                                                                                     | 42        |
| 4.2.5. Planejamento experimental: análise estatística.....                                                                                                                                                 | 42        |
| 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                                                                                                                           | 45        |
| 4.3.1. Degradação da DQO do efluente sintético de laticínios pelo processo de flotação/ozonização combinado com o $H_2O_2$ .....                                                                           | 47        |
| 4.3.2. Degradação da DQO do efluente sintético de laticínios pelo processo de flotação/ozonização catalisado pelo $Mn^{2+}$ .....                                                                          | 53        |
| 4.3.3. Otimização do processo flotação/ozonização combinado com o $H_2O_2$ e o catalisado pelo $Mn^{2+}$ de acordo com as suas respectivas variáveis independentes utilizando a função desejabilidade..... | 58        |
| 4.4. CONCLUSÃO.....                                                                                                                                                                                        | 63        |
| 4.5. REFERÊNCIAS.....                                                                                                                                                                                      | 64        |
| <b>5. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTE DE LATICÍNIOS PELO PROCESSO DE FLOTAÇÃO/OZONIZAÇÃO.....</b>                                                                                   | <b>67</b> |
| <b>Resumo.....</b>                                                                                                                                                                                         | <b>67</b> |
| 5.1. INTRODUÇÃO.....                                                                                                                                                                                       | 68        |
| 5.2. MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                                                                                                               | 71        |
| 5.2.1. Preparação do efluente sintético de laticínios.....                                                                                                                                                 | 71        |
| 5.2.2. Obtenção do gás ozônio.....                                                                                                                                                                         | 71        |
| 5.2.3. Quantificação do gás ozônio.....                                                                                                                                                                    | 72        |
| 5.2.4. Processo de flotação/ozonização.....                                                                                                                                                                | 73        |
| 5.2.5. Tratamentos do efluente sintético de laticínios.....                                                                                                                                                | 73        |
| 5.2.6. Modelos cinéticos.....                                                                                                                                                                              | 74        |
| 5.2.7. Processo de flotação/ozonização do efluente natural de laticínios.....                                                                                                                              | 76        |
| 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                                                                                                                           | 77        |
| 5.3.1. Modelagem Cinética da matéria orgânica (DQO) em efluente sintético de laticínios submetido pelo processo de flotação/ozonização.....                                                                | 79        |
| 5.3.2. Análises feitas no efluente natural de laticínios.....                                                                                                                                              | 85        |
| 5.4. CONCLUSÃO.....                                                                                                                                                                                        | 87        |
| 5.5. REFERÊNCIAS.....                                                                                                                                                                                      | 88        |



|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| <b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b> | <b>91</b> |
|-------------------------------------|-----------|

## LISTA DE FIGURAS

|                      |                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3.1 -</b>  | Produção brasileira de leite desde 2008 em bilhões de toneladas (IBGE, 2014).....                                                                                                                                                                       | 6  |
| <b>Figura 3.2 -</b>  | Produção anual de leite no Brasil por estado, em litros (IBGE, 2013).....                                                                                                                                                                               | 7  |
| <b>Figura 3.3 -</b>  | Etapas de processamento com os principais pontos de geração de efluentes em uma planta de laticínios (Silva et al., 2006).....                                                                                                                          | 9  |
| <b>Figura 3.4 -</b>  | Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: mecanismo de Criegee (A). Exemplo do ataque do $O_3$ a um composto aromático (B) (Mcmurry, 2005).....                                                                                                   | 18 |
| <b>Figura 4.1 -</b>  | Gerador de ozônio utilizado no tratamento do efluente sintético de laticínios.....                                                                                                                                                                      | 42 |
| <b>Figura 4.2 -</b>  | Frasco lavador que foi utilizado para o processo de ozonização do efluente sintético de laticínios.....                                                                                                                                                 | 43 |
| <b>Figura 4.3 -</b>  | Gráfico de Pareto correspondente à regressão realizada para a degradação da DQO do efluente sintético de laticínios, utilizando a flotação/ozonização combinada com $H_2O_2$ .....                                                                      | 48 |
| <b>Figura 4.4 -</b>  | Gráfico de contorno mostrando o efeito das concentrações de Ozônio e $H_2O_2$ sobre a concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ), para o pH fixo no ponto central (pH 7).....                                                                             | 50 |
| <b>Figura 4.5 -</b>  | Gráfico de contorno mostrando o efeito da concentração de Ozônio e do pH na concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ), mantendo a concentração de $H_2O_2$ fixa no ponto central ( $673,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).....                                      | 51 |
| <b>Figura 4.6 -</b>  | Gráfico de contorno mostrando o efeito da Concentração de $H_2O_2$ e do pH sobre a concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ), mantendo a Concentração de Ozônio fixa no ponto central ( $26,9 \text{ mg L}^{-1}$ ).....                                  | 52 |
| <b>Figura 4.7 -</b>  | Gráfico de Pareto correspondente à regressão realizada para a degradação da DQO do efluente sintético de laticínios, utilizando a flotação/ozonização catalisada pelo $Mn^{2+}$ .....                                                                   | 54 |
| <b>Figura 4.8 -</b>  | Gráfico de Pareto correspondente à resposta transformada (transformação de Box-Cox, considerando-se $\lambda = 0,5$ ) para a degradação da DQO do efluente sintético de laticínios, utilizando-se a flotação/ozonização catalisada pelo $Mn^{2+}$ ..... | 55 |
| <b>Figura 4.9 -</b>  | Gráfico de Contorno mostrando o efeito da Concentração de ozônio e do pH sobre a concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ).....                                                                                                                          | 58 |
| <b>Figura 4.10 -</b> | Perfis para os valores preditos e desejabilidade para a DQO removida, obtidos com o processo flotação/ozonização combinado com o $H_2O_2$ .....                                                                                                         | 60 |
| <b>Figura 4.11 -</b> | Perfis para os valores preditos e desejabilidade para a DQO removida, obtidos com o processo flotação/ozonização catalisado pelo $Mn^{2+}$ .....                                                                                                        | 60 |
| <b>Figura 5.1 -</b>  | Gerador de ozônio utilizado no tratamento do efluente sintético de laticínios.....                                                                                                                                                                      | 72 |
| <b>Figura 5.2 -</b>  | Frasco lavador que foi utilizado para o processo de flotação/ozonização do efluente sintético e bruto de laticínios.....                                                                                                                                | 73 |
| <b>Figura 5.3 -</b>  | Efeito do pH na remoção da DQO do efluente sintético de laticínios submetidos ao tratamento ( $42 \text{ mg L}^{-1}$ de ozônio).....                                                                                                                    | 78 |

|                     |                                                                                                                                                      |    |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 5.4 -</b> | Modelo cinético Assintótico ou Residual ajustado aos dados observados para a flotação/ozonização em pH 7 com e sem a presença do catalisador Mn..... | 81 |
| <b>Figura 5.5 -</b> | Modelo cinético de Chan e Chu ajustado aos dados observados para a flotação/ozonização em pH 7 com e sem a presença do catalisador Mn.....           | 82 |
| <b>Figura 5.6 -</b> | Ajuste do modelo assintótico ou residual aos dados experimentais obtidos durante a flotação/ozonização convencional em diferentes pHs.....           | 83 |
| <b>Figura 5.7 -</b> | Ajuste do modelo de Chan e Chu (2003) aos dados experimentais obtidos durante a flotação/ozonização convencional em diferentes pHs.....              | 83 |
| <b>Figura 5.8 -</b> | (A) Efluente bruto natural da ARL; (B) Efluente após 20 min de flotação/ozonização.....                                                              | 86 |

## LISTA DE TABELAS

|                      |                                                                                                                                                                                                                         |    |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 3.1 -</b>  | Características físico-químicas de efluentes de laticínios.....                                                                                                                                                         | 11 |
| <b>Tabela 3.2 -</b>  | Sistemas biológicos convencionais e funções específicas.....                                                                                                                                                            | 13 |
| <b>Tabela 3.3 -</b>  | Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.....                                                                                                                                                        | 15 |
| <b>Tabela 3.4 -</b>  | Exemplos de Processos Oxidativos Avançados.....                                                                                                                                                                         | 15 |
| <b>Tabela 3.5 -</b>  | Trabalhos utilizando Processos Oxidativos Avançados no tratamento de águas residuárias de laticínios.....                                                                                                               | 17 |
| <b>Tabela 3.6 -</b>  | Coeficientes cinéticos da interação de alguns compostos orgânicos com o ozônio e com o radical hidroxila.....                                                                                                           | 19 |
| <b>Tabela 3.7 -</b>  | Limites de exposição ocupacional ao ozônio em função da classificação do trabalho.....                                                                                                                                  | 27 |
| <b>Tabela 4.1 -</b>  | Valores utilizados no DCC para três fatores, utilizando como auxiliar do tratamento o $H_2O_2$ .....                                                                                                                    | 43 |
| <b>Tabela 4.2 -</b>  | Valores utilizados no DCC para três fatores, utilizando como catalisador o $Mn^{2+}$ .....                                                                                                                              | 43 |
| <b>Tabela 4.3 -</b>  | Matriz com valores codificados da concentração do gás ozônio ( $[O_3]-X_1$ ), concentração do auxiliar ( $[H_2O_2]-X_2$ ou $[Mn^{2+}]-X_2$ ) e pH- $X_3$ inicial das amostras no Delineamento do Composto Central.....  | 44 |
| <b>Tabela 4.4 -</b>  | Matriz de valores com as concentrações de Ozônio, $H_2O_2$ e o pH das amostras no Delineamento do Composto Central.....                                                                                                 | 45 |
| <b>Tabela 4.5 -</b>  | Matriz de valores com as concentrações de Ozônio, $Mn^{2+}$ e o pH das amostras no Delineamento do Composto Central.....                                                                                                | 46 |
| <b>Tabela 4.6 -</b>  | Valores dos coeficientes utilizados para a avaliação da qualidade do ajuste dos modelos aos dados.....                                                                                                                  | 47 |
| <b>Tabela 4.7 -</b>  | Análise de Variância (ANOVA) do modelo de regressão para a eficiência de remoção da DQO do efluente sintético de laticínios tratado pelo processo combinado $O_3/H_2O_2$ .....                                          | 48 |
| <b>Tabela 4.8 -</b>  | Valores dos coeficientes utilizados para a avaliação da qualidade do ajuste dos modelos aos dados.....                                                                                                                  | 55 |
| <b>Tabela 4.9 -</b>  | Análise de Variância (ANOVA) do modelo de regressão para a eficiência de remoção da DQO do efluente sintético de laticínios tratado pelo processo de flotação concomitante à ozonização catalisada pelo $Mn^{2+}$ ..... | 56 |
| <b>Tabela 4.10 -</b> | Parâmetros utilizados na otimização da concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ) para o processo de flotação/ozonização combinado com o $H_2O_2$ .....                                                                   | 59 |
| <b>Tabela 4.11 -</b> | Parâmetros utilizados na otimização da concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ) para o processo de flotação/ozonização catalisado pelo $Mn^{2+}$ .....                                                                  | 59 |
| <b>Tabela 4.12 -</b> | Exemplos de valores das variáveis independentes que resultam em uma desejabilidade ideal para o processo de flotação/ozonização combinada com o $H_2O_2$ .....                                                          | 61 |

|                      |                                                                                                                                                                |    |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 4.13 -</b> | Exemplo de valores das variáveis independentes que resultam em uma desejabilidade ideal para o processo de flotação/ozonização catalisado pelo $Mn^{2+}$ ..... | 62 |
| <b>Tabela 5.1 -</b>  | Condições do efluente sintético de laticínios utilizados para se obter a cinética de degradação do material orgânico.....                                      | 74 |
| <b>Tabela 5.2 -</b>  | Análises realizadas nas amostras de efluente de laticínios antes e após o tratamento.....                                                                      | 77 |
| <b>Tabela 5.3 -</b>  | Ajustes dos modelos de remoção da DQO de 1° ordem aos resultados obtidos para cada tratamento.....                                                             | 80 |
| <b>Tabela 5.4 -</b>  | Equações cinéticas ajustadas a seus respectivos coeficientes e o período de ozonização necessário para remover 75% da DQO.....                                 | 85 |
| <b>Tabela 5.5 -</b>  | Valores médios das análises realizadas antes e após o processo de flotação/ozonização do efluente natural de laticínios.....                                   | 86 |

## RESUMO GERAL

CARVALHO, Marta Cristina Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2015. **Ozônio no tratamento de águas residuárias de laticínios: otimização e cinética de degradação da matéria orgânica.** Orientador: Alisson Carraro Borges. Coorientadores: Lêda Rita D'Antonino Faroni e Luiza Cintra Campos.

As indústrias de laticínios geram um grande volume de efluentes com elevado potencial poluidor e o cumprimento da legislação sobre o lançamento destes efluentes é fundamental para a preservação dos recursos hídricos. Devido às dificuldades em se obter tratamentos eficientes na degradação das águas residuárias de laticínios, alternativas tecnológicas tem sido investigadas. Reagentes químicos com elevado poder de oxidação vêm sendo utilizados na remoção de compostos recalcitrantes presentes nos efluentes, estes tratamentos são denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs), dentre eles a ozonização se destaca por apresentar um potencial de oxidação superior à maioria. Além disso, a eficiência da ozonização pode ser melhorada quando combinada com processos físicos (flotação), outros POAs ou com íons metálicos. Nesse contexto, objetivou-se com o presente estudo avaliar a eficiência da flotação/ozonização na degradação da matéria orgânica presente em efluente sintético de laticínios. Em um primeiro momento avaliou-se a otimização da flotação/ozonização para a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) de efluente sintético simulando águas residuárias de laticínios, considerando-se diferentes concentrações do gás ozônio, de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou íon metálico manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ) para o efluente em diferentes pHs. A otimização do tratamento foi realizada por meio de inferências estabelecidas utilizando-se análise de variância, gráfico de Pareto, gráfico de contorno e função desejabilidade. Verificou-se, com base nos perfis de desejabilidade, que o tratamento flotação/ozonização combinado com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode remover praticamente toda a DQO do efluente sintético, caso se utilize concentrações de gás ozônio acima de  $42,9 \text{ mg L}^{-1}$ , combinadas com concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  superiores a  $1071,5 \text{ mg L}^{-1}$ , para pH superior a 9,0, no entanto, em meio ácido ( $\text{pH} < 5,0$ ) a adição do  $\text{O}_3$  pode ser dispensada quando utilizada uma concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  superior a  $1071,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Para o processo de

flotação/ozonização catalisado pelo  $\text{Mn}^{2+}$ , a otimização do tratamento foi obtida para a máxima concentração de ozônio ( $53,8 \text{ mg L}^{-1}$ ), no efluente sintético com pH 3,6, independente da concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  adicionada. Após a determinação dos pontos ótimos, verificou-se no segundo experimento a cinética de degradação da matéria orgânica (DQO), com o ajustamento de modelos matemáticos e a obtenção dos seus respectivos parâmetros cinéticos. A cinética da degradação da DQO foi realizada para o processo de flotação/ozonização utilizando-se:  $[\text{O}_3]$  de  $42 \text{ mg L}^{-1}$  e pH de 3,6; 7,0 e 10,4 e para o processo de flotação/ozonização catalisado pelo  $\text{Mn}^{2+}$  utilizando-se concentração de  $\text{O}_3$  de  $42 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}]$  de  $0,040 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 7,0, por um período de reação de 240 min. Foram testados quatro modelos baseados na cinética de reação de primeira ordem: escoamento pistonado, mistura completa, modelo assintótico (residual) e o modelo de Chan e Chu (2003). Independente do tratamento utilizado, os modelos que mais se ajustaram foram o modelo assintótico e de Chan e Chu (2003). Os melhores resultados para a cinética foram obtidos para o meio ácido, apresentando coeficientes cinéticos aparentes ( $k$ ) de  $0,2394 \text{ min}^{-1}$  para o modelo assintótico e o coeficiente experimental relacionado à cinética reacional ( $1/p$ ) de  $0,4816 \text{ min}^{-1}$  para o modelo de Chan e Chu (2003). Com o intuito de validar os resultados obtidos, aplicou-se o processo de flotação/ozonização em água residuária bruta real de laticínios, durante 20 min em meio ácido, com concentração de gás ozônio de  $42 \text{ mg L}^{-1}$ . Os resultados mostraram remoções de aproximadamente 97% de DQO e DBO, 12% de nitrogênio total ( $\text{N}_T$ ) e 91% da turbidez, atendendo assim os padrões estabelecidos pelo CONAMA 430/2011, exceto o  $\text{N}_T$ .

Palavras-chave: Laticínios, tratamento de efluentes, tratamento físico-químico, cinética.

## ABSTRACT

CARVALHO, Marta Cristina Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2015. **Ozone in dairy wastewater treatment: optimization and kinetics of organic matter degradation.** Adviser: Alisson Carraro Borges. Co-advisers: Lêda Rita D'Antonino Faroni and Luiza Cintra Campos.

The dairy industry generates a large volume of effluents with high pollution potential and, hence, compliance with standards and regulation is fundamental for the preservation of water resources. Due to difficulties in obtaining effective degradation of these contaminants, treatment alternatives have been investigated and proposed. Chemical treatments with high oxidation power have been used in the removal of recalcitrant compounds present in these effluents. These treatments are called Advanced Oxidation Processes (AOPs) and ozone stands out for presenting higher oxidation potential than the majority. However, ozonation efficiency may be improved when combined with physical processes (flotation), other AOPs or with metal ions. In this context, the aim of the present study was to evaluate the efficiency of flotation/ozonation in the degradation of organic matter present in dairy effluent. At first the optimization of flotation/ozonation was evaluated for COD removal of synthetic dairy effluent considering different concentrations of ozone gas, hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) or manganese metal ion ( $\text{Mn}^{2+}$ ) at different pHs. The optimization of the treatment was carried out by inferences established using analysis of variance, Pareto chart, contour plot and desirability function. It was found, based on desirability profiles, the flotation/ozonation combined treatment with  $\text{H}_2\text{O}_2$  can remove virtually all COD of the synthetic effluent, if using gas ozone of concentrations up to 42.9  $\text{mg L}^{-1}$  combined with  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations greater than 1071.5  $\text{mg L}^{-1}$  to pH above 9.0, however, in an acid medium ( $\text{pH} < 5.0$ ) the addition of  $\text{O}_3$  may be dispensed with when using a  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration in excess of 1071.5  $\text{mg L}^{-1}$ . For the process of flotation/Ozonation catalyzed by  $\text{Mn}^{2+}$ , a treatment optimization is obtained for maximum ozone concentration (53.8  $\text{mg L}^{-1}$ ) the synthetic effluent at pH 3.6, regardless of the concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  added. After finding of the optimal point, the kinetics of organic matter degradation (COD) was determined by the adjustment of mathematical models and identification of the respective kinetic parameters.



The kinetics of degradation COD was performed for the process of flotation/ozonation using if: 42 mg L<sup>-1</sup> [O<sub>3</sub>], pHs 3.6, 7.0 and 10.4, and for the process of flotation/ozonation catalyzed by Mn<sup>2+</sup> using if concentration in 42 mg L<sup>-1</sup> [O<sub>3</sub>] and 0.040 mg L<sup>-1</sup> [Mn<sup>2+</sup>] 1 the pH 7.0, during a 240 min reaction period. Four kinetic models were tested: plug-flow reactor, continuous stirred-tank reactor, asymptotic model and the model of Chan and Chu (2003). Regardless of the treatment used, the asymptotic model and Chan and Chu's model gave better fits. The best kinetics results were obtained for acidic condition with kinetic coefficients (k) of 0.2394 min<sup>-1</sup> for the asymptotic model and (1/p) of 0.4816 min<sup>-1</sup> for the Chan and Chu's model. In order to validate the results, flotation/ozonation tests were carried out with raw dairy wastewater from a full-scale plant for 20 min in an acidic medium with O<sub>3</sub> concentration of 42 mg L<sup>-1</sup>. Results showed removals of 97% for COD and BOD, 12% for nitrogen, and 91.2% for turbidity, which concentrations were within the Brazilian compliance standards, except nitrogen.

Keywords: dairy industry, wastewater treatment, physico-chemical treatment, kinetics

## **1. INTRODUÇÃO GERAL**

O crescimento populacional gera grandes impactos para a humanidade, dentre estes destaca-se o aumento da demanda de serviços e produtos para atender as carências populacionais. Este crescimento demográfico requer investimento na modernização da agricultura, a fim de aumentar a produtividade no setor de alimentos para suprir as necessidades da população.

A indústria de laticínios vem alcançando grande representatividade na economia brasileira e mundial. O Brasil possui condições para se tornar um dos maiores exportadores de produtos lácteos devido às vantagens tais como disponibilidade de água e terra e custo de produção competitivo. Entretanto, para que isso se torne realidade, as indústrias de laticínios do Brasil deverão agregar valor aos seus produtos e buscar processos de produção mais eficientes e sustentáveis a fim de tornar seus produtos concorrentes no mercado externo.

A indústria de laticínios gera durante o seu processamento uma grande quantidade de efluente, com isso, o aumento na produção de leite deve estar associado à preocupação ambiental, pois os sistemas de tratamento devem estar preparados para descartar os efluentes com padrões legalmente aceitáveis, a fim de evitar futuros danos ambientais.

Os efluentes líquidos gerados nos processos de produção de laticínios possuem elevados teores de matéria orgânica, gorduras, sólidos e nutrientes e são considerados a principal fonte de poluição dessas indústrias. A preocupação com o reaproveitamento e tratamento desses efluentes vem ganhando cada vez mais importância, no Brasil e no mundo.

As alternativas disponíveis para o tratamento são as mais variadas, podendo ser por meio de processos físicos, químicos e biológicos ou uma combinação destes. Para cada aplicação, devem ser levados em conta as limitações, aplicabilidade e custos do processo.

Os processos biológicos são os mais empregados, por causa de sua elevada eficiência em tratar grandes volumes de efluentes, possibilidade de alto grau de estabilização do efluente e custos relativamente baixos, com a utilização de microrganismos para oxidar a matéria orgânica biodegradável. No

entanto, esses processos possuem algumas limitações em caso de má operação do tratamento, podendo ocorrer nesses casos, elevada produção de espuma, baixa sedimentabilidade do lodo, baixa resistência a choques de carga, às dificuldades na remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e aos problemas na degradação de gorduras, óleos e outros tipos específicos de poluentes, como corantes e outras substâncias recalcitrantes presentes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm aparecido como uma alternativa para o tratamento de efluentes, principalmente em razão da elevada eficiência de degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos. Esses processos, muitas vezes, permitem a completa mineralização desses compostos. Nos POAs utiliza-se reagentes que formam o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que possui elevado poder de oxidação, degradando espécies químicas de forma não seletiva, em condições de temperatura e pressão ambiente, aumentando a biodegradabilidade dos efluentes tratados.

Dentre os POAs existem os que fazem uso de reações em fase homogênea, como o processo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), o  $\text{O}_3$  (ozônio) e a radiação UV (ultra-violeta) sozinha ou combinada ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{UV}/\text{O}_3$ ); e os que empregam reações em fase heterogênea, usando semicondutores como catalisadores, com ou sem radiação, como é o caso do  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ .

Entre os processos oxidativos avançados, destaca-se a utilização do ozônio, que é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação. Além de apresentar alto poder de oxidação, o ozônio possui outra propriedade vantajosa, o seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, um produto não poluente e indispensável para as mais diversas atividades biológicas.

Apesar de várias vantagens no uso do ozônio, também há uma série de desvantagens, as principais são a baixa solubilidade e estabilidade em água, além de alto custo. O problema de baixa estabilidade, aproximadamente 3 s na fase gasosa, que impede sua armazenagem, pode ser resolvido por meio da sua geração *in situ*. Em relação aos custos, os recentes avanços nos sistemas de geração de ozônio tem diminuído a energia requerida para a sua produção, resultando numa considerável redução nos custos envolvidos para

sua aplicação, o que vem tornando a utilização deste processo bastante atrativa.

Dentro deste contexto, a ozonização catalítica é uma das mais interessantes tecnologias de oxidação estudada nos últimos anos. Este processo implica na utilização de íons e óxidos metálicos livres, como catalisadores do processo, com o objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na remoção da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional. Outra forma de aumentar a eficiência de ozonização é a sua combinação com outros processos oxidativos, tais como os raios ultravioleta (UV) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Assim sendo, no presente trabalho, propôs-se o estudo da utilização do gás ozônio na flotação, antes de um possível tratamento biológico, para auxílio na remoção da demanda química de oxigênio (DQO) de efluentes de laticínios, utilizando-se a ozonização combinada ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e a ozonização catalítica homogênea, empregando-se o manganês como catalisador.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho foi avaliar a degradação da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente de laticínios utilizando-se gás ozônio na flotação. Foram ainda estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a eficiência do processo de flotação/ozonização combinado com peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$  e da flotação/ozonização catalisada pelo  $\text{Mn}^{2+}$  na remoção da DQO em efluente sintético de laticínios;
- Avaliar a influência do pH do meio, concentração de ozônio e concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  na remoção de DQO de efluente sintético de laticínios;
- Determinar a cinética de degradação da DQO no efluente, a partir dos valores ótimos de  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou Mn e do pH.
- Avaliar a eficiência do tratamento no efluente bruto natural de laticínios, utilizando-se das melhores combinações de oxidantes e dos tempos de reação, obtidos a partir do estudo cinético de degradação da DQO em laboratório.

### **3. REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1. Leite e produtos lácteos: importância nutricional, social e econômica**

A pirâmide alimentar brasileira é dividida em oito grupos, sendo um deles constituído pelos leites e derivados, merecendo destaque pelo seu valor nutricional, cuja quantidade recomendada garante o provimento dos nutrientes que o compõe. O leite é um alimento nutritivo, principal fonte de cálcio dos grupos da pirâmide, sendo essencial para o crescimento e manutenção da saúde (Philippi, 1999). De acordo com Gomes et al. (2008) a importância do leite na alimentação diária é indiscutível, devido à sua riqueza em nutrientes e, ainda, por proporcionar um conjunto equilibrado e abrangente de benefícios para a saúde humana, promovendo o crescimento, contribuindo para a formação e renovação do tecido ósseo, regulando o sistema nervoso e aumentando a resistência a doenças infecciosas.

As empresas de laticínios têm potencializado o valor nutritivo dos produtos, com uma série de bebidas lácteas enriquecidas com vitaminas, minerais e ômega, leites especiais para as pessoas que não conseguem digerir lactose, entre outras novidades (Gurgel, 2003).

Além da importância nutricional, o agronegócio do leite e seus derivados desempenham um papel relevante no suprimento de alimentos, na geração de emprego e renda para a população, movimenta anualmente cerca de US\$ 10 bilhões, emprega três milhões de pessoas, das quais acima de um milhão são produtores (EMBRAPA, 2013). O leite está entre os seis primeiros produtos mais importantes da agropecuária brasileira, ficando à frente de produtos tradicionais como café beneficiado e arroz. Para cada real de aumento na produção no sistema agroindustrial do leite, há um crescimento de, aproximadamente, cinco reais no aumento do Produto Interno Bruto (PIB), o que coloca o agronegócio do leite à frente de setores importantes como o da siderurgia e o da indústria têxtil (EMBRAPA, 2005).

A produção mundial de leite em 2014 foi de aproximadamente 583 bilhões de litros de leite. O Brasil ocupa a 4ª posição no ranking mundial com uma produção de 35,6 bilhões de litros de leite, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, Índia e China (USDA, 2015). A Figura 3.1 apresenta a produção brasileira de leite entre os anos de 2008 e 2013.

Na última década a produção brasileira de leite cresceu 57%, sendo esse crescimento relacionado ao aumento da produtividade e do rebanho ordenhado. Em 1980, a produção anual média por animal no Brasil era de 676 L, e em 2011 essa produção passou para 1.381 L (IBGE, 2012). No entanto, a produtividade brasileira ainda é muito baixa em comparação a grandes produtores mundiais, como os Estados Unidos, que chegam a produzir em média, por animal 9.590 L anuais (FAO, 2013).

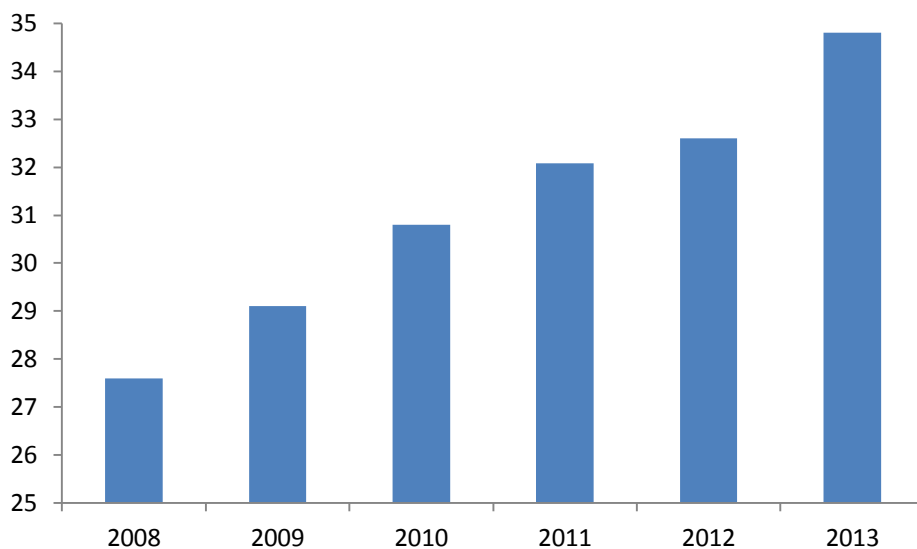


Figura 3.1 - Produção brasileira de leite desde 2008 em bilhões de toneladas

Fonte: IBGE (2014).

Do total de leite produzido no Brasil, cerca de 68,8% foi industrializado, segundo a Pesquisa Trimestral do Leite, realizada pelo IBGE. Esse levantamento, que investiga somente estabelecimentos industriais que atuam sob algum tipo de inspeção sanitária, seja ela federal, estadual ou municipal, registrou a aquisição de 23.553 bilhões de litros de leite pela indústria láctea em 2013 (IBGE, 2014).

O cenário da atividade leiteira brasileira mostra que as regiões sul e sudeste se destacam nesta atividade. Conforme as análises realizadas na Figura 3.2 o grande produtor de leite brasileiro é o estado de Minas Gerais com 27,57% do total, seguido pelo Rio Grande do Sul (12,54%), Paraná (12,28%), Goiás (10,98%), Santa Catarina (8,41%), São Paulo (5,23%), sendo o restante distribuído entre os demais estados (IBGE, 2014).

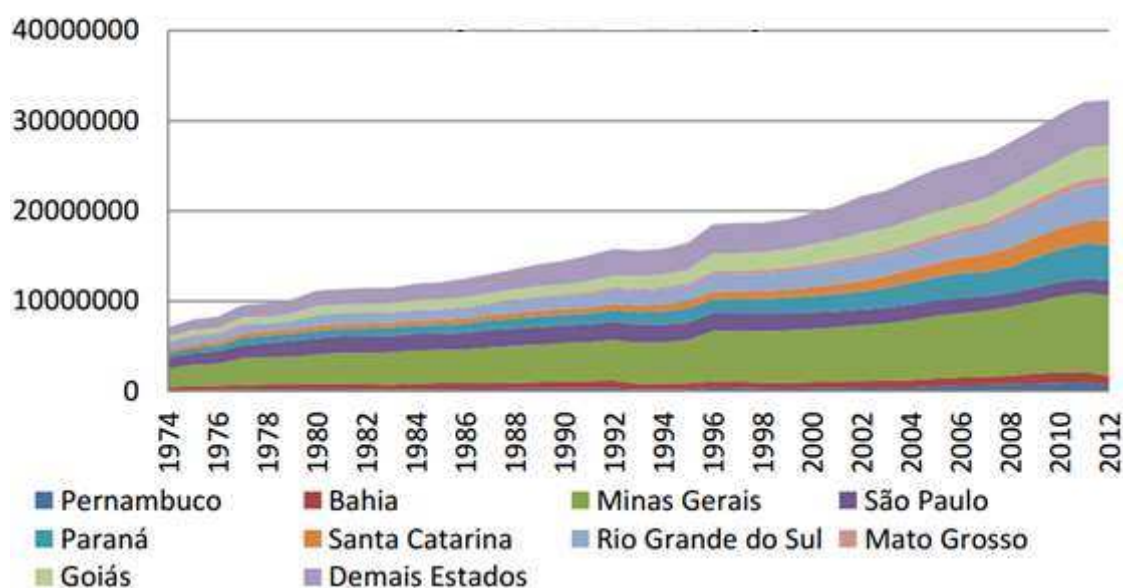


Figura 3.2 - Produção anual de leite no Brasil por Estado, em litros.

Fonte: IBGE (2014).

### 3.2. A empresa de laticínios

As indústrias de laticínios são bastante heterogêneas em relação aos produtos gerados, às tecnologias e ao tamanho, existindo desde pequenos laticínios particulares até multinacionais e grandes cooperativas (Machado et al., 2002).

Aproximadamente 55% dos laticínios existentes no Brasil tem capacidade de processamento menor que 10.000 litros de leite processado por dia e apenas 5,5% dos laticínios tem capacidade diária superior a 100.000 L. Destes, 28,8% estão em Minas Gerais e 20,2% em São Paulo (Neves et al., 2005 *apud* Andrade et al., 2014).

A indústria de laticínios corresponde cerca de 20% do total de vendas das indústrias de alimentos no Brasil. Minas Gerais foi sede da primeira indústria de laticínios da América do Sul e o setor possui expressiva representatividade no cenário nacional produzindo cerca de 26,7% do total de leite produzido no país, além da produção de derivados do leite (IBGE, 2015).

A maioria dos laticínios presentes em Minas Gerais são empresas de pequeno e médio porte, sem condições para implementar e operar qualquer sistema de controle da poluição. Desse modo, torna-se importante o estudo e



desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes acessíveis a essas pequenas e médias empresas (Silva, 2010).

Os principais impactos ambientais do setor de laticínios estão relacionados ao alto consumo de água; geração de efluentes com alta concentração de orgânicos; alto consumo de energia; geração e gerenciamento de resíduos; emissões atmosféricas; e ruído e vibração provenientes de máquinas e equipamentos. A quantificação desses impactos depende de fatores tais como idade da instalação, tecnologias e equipamentos empregados, programas de limpeza e grau de conscientização dos funcionários, entre outros.

### **3.3. Efluentes de laticínios: origem e características**

Os laticínios tem importância econômica e social para a indústria de alimentos no país, no entanto, esse setor tem contribuído significativamente para a poluição hídrica ao lançar seus efluentes sem tratamento nos corpos hídricos (Minas Ambiente, 2008).

Os efluentes provenientes das indústrias de laticínios são constituídos de efluentes industriais, esgotos sanitários e as águas pluviais captadas na indústria. Esses efluentes são constituídos por leite e seus sub-produtos, detergentes, desinfetantes, lubrificantes, açúcar, pedaços de frutas (em caso de produção de iogurte), que são diluídos nas águas de lavagem de equipamentos, tubulações, pisos e demais instalações da indústria (Machado et al., 2002).

Para o controle do volume e carga poluente dos efluentes gerados durante o processamento é preciso uma compreensão do fluxograma do processamento e dos fatores que influenciam a sua geração, tais como os tipos de equipamentos utilizados, volume de leite processado, práticas de redução de carga poluidora e do volume de efluentes, atitudes de gerenciamento e da direção da indústria em relação às práticas de gestão ambiental, entre outros (Machado et al., 2002). As etapas do processamento dos produtos lácteos com os principais pontos de geração dos resíduos estão apresentados na Figura 3.3.

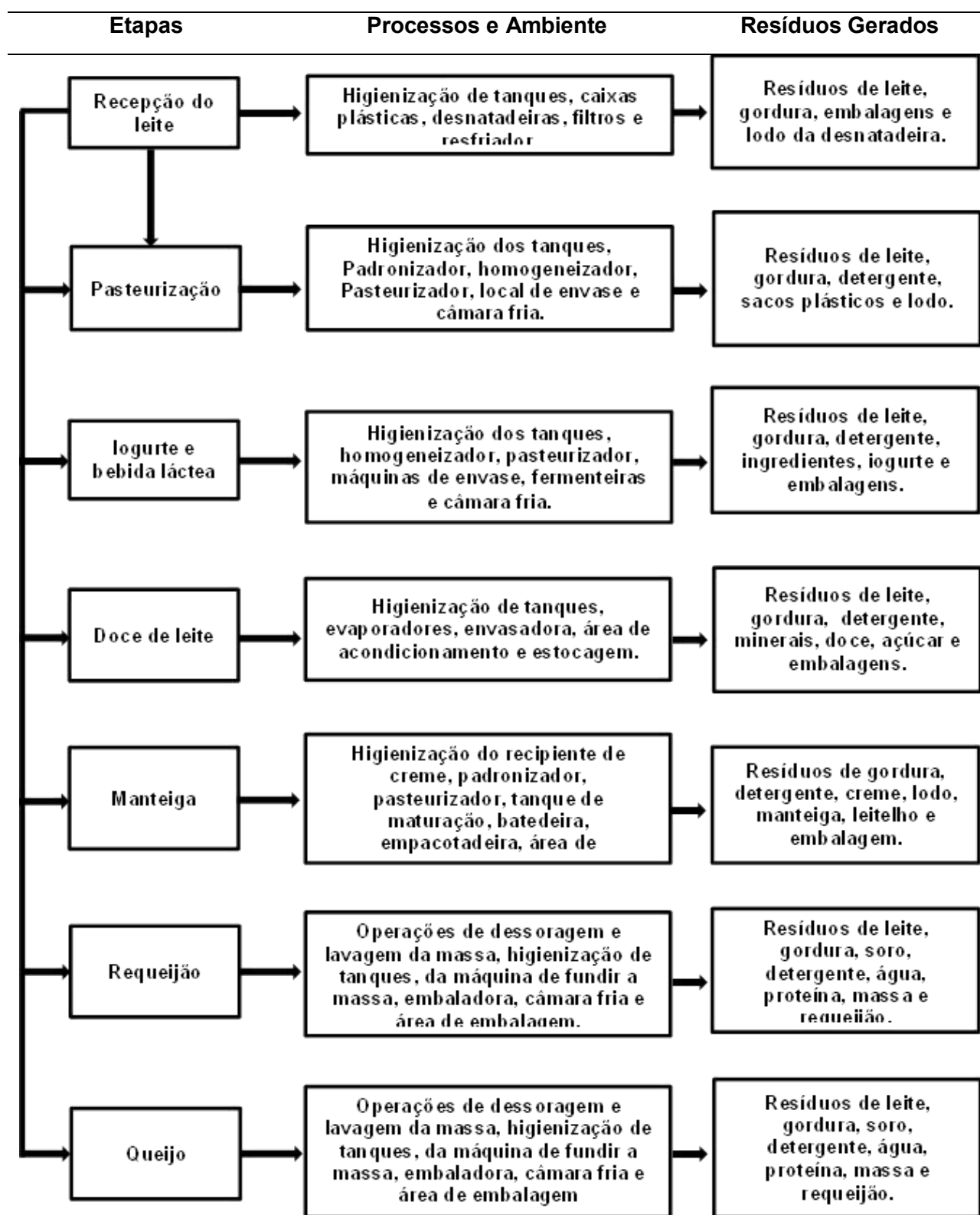


Figura 3.3 - Etapas de processamento com os principais pontos de geração de resíduos em uma planta de laticínios.

Fonte: Silva et al. (2006).

Com sua grande diversidade de produtos, como a produção de leite de consumo, pasteurizado ou esterilizado, diversos tipos de queijos, sorvetes,

cremes, doces e bebidas lácteas, a indústria de laticínios possui um grande problema ambiental, pois assim, os efluentes gerados possuem características diferentes em cada unidade de produção além de ampla variação de vazão (Brião e Tavares, 2007).

Os efluentes gerados são compostos por leite e derivados diluídos, material sólido, principalmente substâncias graxas, detergentes e desinfetantes usados nas operações de limpeza, lubrificantes de máquinas e esgoto doméstico (Braile e Cavalcanti, 1993), se caracterizando pelos altos teores de matéria orgânica, óleos e graxas e sólidos e pelo odor originado pela decomposição da caseína (Carawan et al., 1979).

A vazão e as características desses efluentes dependem, dentre outros fatores, do porte da indústria e dos produtos por ela produzidos. Desse modo, mesmo produzindo o mesmo produto, duas empresas podem ter o potencial poluidor bastante diferente. Assim, a determinação da vazão e da composição dos efluentes de uma unidade de produção são de fundamental importância para o desenvolvimento de um sistema de tratamento de efluentes eficiente (von Sperling, 2005).

Na Tabela 3.1 visualizam-se algumas características físico-químicas de efluentes de laticínios.

Tabela 3.1 - Características físico-químicas de efluentes de laticínios

| <b>Tipo de Efluente</b>       | <b>pH</b> | <b>DBO</b> | <b>DQO</b> | <b>DBO/DQO</b> | <b>Sólidos Totais</b> | <b>Gorduras</b> | <b>Referência</b>          |
|-------------------------------|-----------|------------|------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------------------|
| Manteiga                      | 12,1      | 2400       | 8900       | 0,27           | -                     | 2900            | Janczukowicz et al. (2008) |
| Laticínios                    | 10,4      | -          | 2500       | -              | -                     | 400             | Brião e Tavares (2012)     |
| Sorvete                       | 6,2       | 500        | 11900      | 0,04           | 660                   | -               | Qasim e Mane (2013)        |
| Ponto de Recebimento de Leite | 7,2       | 800        | 2500       | 0,31           | -                     | 1100            | Janczukowicz et al. (2008) |

Parâmetros expressos em mg L<sup>-1</sup>, exceção: pH e relação DBO/DQO (adimensionais).  
Fonte: Mendes, 2014.

A indústria de laticínios tem buscado novas tecnologias, principalmente visando o aproveitamento de efluentes e implementando sistemas de reuso de água. Apesar das tecnologias disponíveis, ainda é elevado o despejo de efluentes, principalmente com a utilização de elevada quantidade de água para a higienização dos equipamentos existentes nas diferentes etapas de processamento das indústrias.

### 3.4. Legislação ambiental

A Legislação Ambiental de interesse quando avalia-se a disposição de efluentes de laticínios compõe-se de Resoluções e Deliberações do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e 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 federal. 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<sup>-1</sup>, devendo apresentar ausência de materiais flutuantes. A concentração de materiais sedimentáveis presentes no efluente não deverá ser superior à 1 mL L<sup>-1</sup>. Com relação à demanda bioquímica de

oxigênio (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  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , 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  $180 \text{ mg L}^{-1}$ , 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,  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de sólidos suspensos totais (SST).

### **3.5. Métodos convencionais para o tratamento de águas residuárias de laticínios**

O tratamento convencional de efluentes de indústria de laticínios envolve o uso de pré-tratamento para a remoção de sólidos grosseiros e resíduos de embalagens, o tratamento primário para remoção de sólidos suspensos, óleos, gorduras e coágulos de leite presentes no efluente e o tratamento secundário para remoção de matéria orgânica dissolvida e uma pequena fração de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e, em alguns poucos casos, tratamento terciário como polimento para remoção adicional de orgânicos recalcitrantes, nutrientes e esterilização (Britz et al., 2008).

Os tratamentos secundários tradicionais envolvem, principalmente, os processos biológicos, pois permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos. No entanto, alguns compostos são recalcitrantes e podem, inclusive, ser tóxicos aos microrganismos. Os tratamentos biológicos utilizam microrganismos aeróbios, anaeróbios ou facultativos para a estabilização da matéria orgânica presentes nesses efluentes.

Na Tabela 3.2 estão apresentados alguns métodos biológicos tradicionais para a estabilização da matéria orgânica a ser tratada.

Tabela 3.2 - Sistemas biológicos convencionais e funções específicas

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

Fonte: Mendes e Castro (2005).

A eficiência dos métodos está relacionada com o conhecimento prévio das características físico-químicas do efluente.

Nas lagoas, embora a variação de carga e algum grau de toxicidade do efluente possam ser minimizados pelo grande volume da lagoa, os parâmetros de lançamento nem sempre são atendidos, ademais existem problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização, controle de odores, proliferação de insetos, crescimento de vegetais e elevada concentração de algas.

Em relação ao sistema de lodos ativados, registram-se informes de eficiências de remoção de DBO entre 73 e 99%. Nos sistemas convencionais de lodos ativados, a concentração de biomassa no tanque de aeração normalmente se encontra entre 3.000 e 4.000 mg L<sup>-1</sup> e o tempo de retenção hidráulica (TRH) médio usado é de 7 h (Braile e Cavalcanti, 1993). Entretanto, alguns problemas são típicos, como dificuldades na partida, produção de espuma, baixa sedimentabilidade do lodo e geração de grande quantidade de lodo em excesso (Machado et al., 2002; Carta-Escobar et al., 2004).

Registram-se também os sistemas anaeróbios para o tratamento de efluentes, que apresentam vantagens como baixos requisitos energéticos devido à dispensa de aeração, baixos custos de implantação, baixa produção

de sólidos, produção de biogás que pode ser utilizado como fonte para geração de energia e aplicabilidade em pequena e grande escala (Demirel et al., 2005; Mendes e Castro, 2005). Entretanto, esse tipo de processo é muitas vezes encarado como um tratamento parcial, uma vez que geralmente são obtidas reduzidas eficiências de remoção de matéria orgânica, mesmo para tempos de retenção elevados (Braile e Cavalcanti, 1993).

Outra forma de tratamento biológico de efluentes líquidos de alimentos processados é a utilização de sistemas vegetados, conhecidos como sistemas alagados construídos (SACs).

Matos et al. (2012) avaliaram a eficiência de SACs cultivados com diferentes capins e taxas de carregamento orgânico (TCOs) na remoção de poluentes de água residuária de indústria de laticínios. Os autores relataram eficiências de remoção de DBO e DQO de 96 e 97%, respectivamente, com tempo de retenção hidráulica de 4,8 dias.

### **3.6. Ozônio e outros Processos Oxidativos Avançados (POAs) no tratamento de efluentes**

#### **3.6.1. Tipologias e experiências com uso de POAs para tratamento de águas residuárias de laticínios**

Dentre as tecnologias emergentes para o tratamento de efluentes complexos, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), empregados com eficientes resultados na remoção de substâncias químicas recalcitrantes (Domènech et al., 2001; Meira, 2003; Ferreira e Daniel, 2004; Moraes et al., 2008; Sauer et al., 2005; Rodrigues Filho et al., 2012).

Os POAs se caracterizam por degradar a grande maioria dos contaminantes orgânicos através de reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente  $\bullet\text{OH}$ . São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (Domènech et al., 2001).

Os radicais hidroxilas podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes (como ozônio e peróxido de hidrogênio), semicondutores (como dióxido de titânio e o óxido de zinco) e/ou irradiação ultravioleta, sendo capaz de mineralizar poluentes orgânicos a formas não

tóxicas como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Ferreira e Daniel, 2004; Moraes et al., 2008). Estes radicais tem potencial de oxidação de 2,80 V que é inferior apenas ao do flúor (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes

| Agente Oxidante                                   | Potencial de Oxidação (V) |
|---------------------------------------------------|---------------------------|
| Flúor (F)                                         | 3,03                      |
| Radical Hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )          | 2,80                      |
| Oxigênio Atômico                                  | 2,42                      |
| Ozônio ( $\text{O}_3$ )                           | 2,07                      |
| Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) | 1,78                      |
| Radical Peridroxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ )     | 1,70                      |

Fonte: Legrini et al. (1993)

Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos. Os principais tipos de POA estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Exemplos de Processos Oxidativos Avançados

| Sistemas Homogêneos                                              |                                                   | Sistemas Heterogêneos                         |                |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------|
| Com Irradiação                                                   | Sem Irradiação                                    | Com Irradiação                                | Sem Irradiação |
| $\text{O}_3/\text{UV}$                                           | $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$                 | $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$           | Eletro-Fenton  |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$                                 | $\text{O}_3/\text{OH}^-$                          | $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | -              |
| Ultrassom (US)                                                   | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$<br>(Fenton) | -                                             | -              |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$                                 | -                                                 | -                                             | -              |
| UV/US                                                            | -                                                 | -                                             | -              |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$<br>(Foto-Fenton) | -                                                 | -                                             | -              |

Fonte: Huang et al. (1993).

Os POAs sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico e do oxidante utilizado, a presença e concentração de oxidantes auxiliares, características da fonte luminosa, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de ânions e custo (Teixeira e Jardim, 2004).

Dentre as vantagens conferidas aos POAs, Domènech et al. (2001) citam a capacidade de mineralizar completamente o contaminante e não apenas a sua transferência de fase, como no caso dos outros tratamentos convencionais, são eficientes na degradação de compostos refratários capazes de resistir a outros tratamentos, geralmente não necessitam de pós-tratamento, são ideais na diminuição da concentração de compostos formados por pré-



tratamento alternativo e, em alguns casos, consomem bem menos energia que outros métodos (exemplo incineração).

Contudo, como qualquer outro sistema de tratamento, os POAs não podem ser utilizados em qualquer tipo de efluente. Existem certas limitações à sua aplicação, como por exemplo: em alguns casos, os subprodutos formados nas reações de oxidação podem ser tão tóxicos, ou mais, que seus precursores; dependendo da situação, podem representar elevados custos se comparados aos sistemas biológicos; apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes; e podem sofrer alteração em função do pH, como afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas e as posições das bandas de condução e valência (Teixeira e Jardim, 2004; Domènech et al., 2001).

Na Tabela 3.5 estão apresentadas algumas aplicações de POAs em águas residuárias de laticínios.

Tabela 3.5 - Trabalhos utilizando Processos Oxidativos Avançados no tratamento de águas residuárias de laticínios

| Referência                  | POA empregado                         | Principal resultado                                                                                                  |
|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Penteado et al., 2012       | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>      | Remoção de 58% da carga orgânica da água residuária de laticínios.                                                   |
| Villa et al., 2007          | Foto-Fenton solar                     | Redução de 90% do carbono orgânico total (COT), em 3 h de tratamento, no efluente de laticínios com pH 3,0.          |
| Banu et al., 2008           | TiO <sub>2</sub> /UV                  | Remoção de 62% da DQO da água residuária de laticínios, em pH 5 após 3 h de tratamento.                              |
| Laszlo et al., 2009         | O <sub>3</sub>                        | Ocorreu a redução de 25% da DQO, após 15 min de tratamento, na concentração de gás ozônio de 30 mg L <sup>-1</sup> . |
| Azevedo, 2011               | Fenton/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | Redução de mais de 60% da DBO e DQO em águas residuárias de laticínios.                                              |
| Abreu et al., 2013          | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /ZnO | Os autores obtiveram redução de 80% da DQO do efluente inicial, em 1 h de tratamento e pH 4,0.                       |
| Salazar et al., 2013        | TiO <sub>2</sub> /UV                  | Em três horas de tratamento observaram redução de 54,8% de DQO e 38,4% de COT no efluente inicial com pH 5.          |
| Loures et al., 2014         | Foto-Fenton                           | Verificaram em 1 h de tratamento da água residuária de laticínios, redução de 90% da DQO e 91% do COT em pH 3,5.     |
| Torres-Sánchez et al., 2014 | O <sub>3</sub> /Fenton                | Remoção de 30% da DQO após 10 min de tratamento, utilizando água residuária de laticínios com pH 3,0.                |

### 3.6.2. Ozônio

O ozônio é um poderoso oxidante e eficiente bactericida, aplicado há muitos anos como desinfetante em diversos países do mundo (Eiger et al., 1998; Doménech et al., 2001). Porém, segundo Eiger et al. (1998) no Brasil, seu uso se limita no tratamento de determinadas categorias de efluentes industriais e processos de tratamento de água visando aplicações específicas em processos industriais.

O ozônio é um gás incolor em temperatura ambiente com fórmula molecular  $O_3$  e massa molar de  $48 \text{ g mol}^{-1}$  e, em elevadas concentrações, é considerado gás tóxico. É instável em água, apresentando meia vida de minutos, devendo, portanto, ser produzido *in situ* (Azevedo et al., 2006).

A ozonização poderá ocorrer por dois tipos de reações de oxidação: a reação direta, onde o ozônio molecular reage diretamente com os compostos, ou quando ocorre a decomposição do ozônio molecular em radicais  $\bullet OH$ , onde estes irão reagir com os compostos, reação indireta (Telles, 2010).

Nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos entre outros) (Gottschalk et al., 2000). De fato, o ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono, via o mecanismo de Criegee (ou simplesmente ozonólise), conforme esquema apresentado na Figura 3.4.

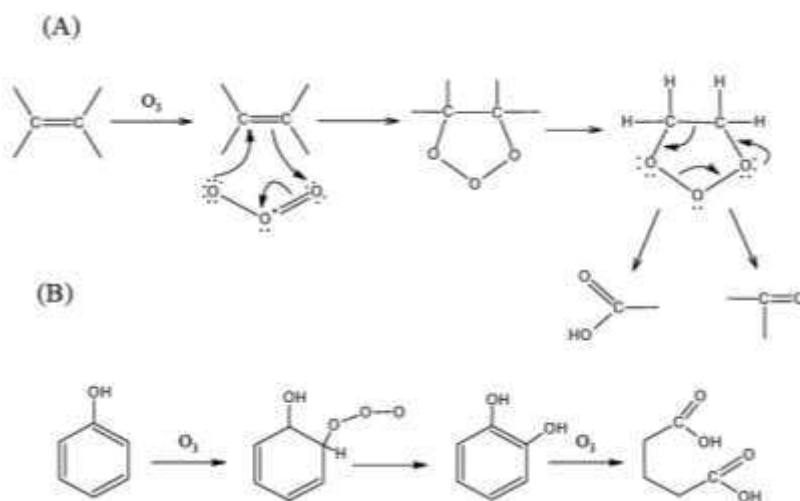


Figura 3.4 - Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: mecanismo de Criegee (A). Exemplo do ataque eletrofílico do  $O_3$  a um composto aromático (B).

Fonte: McMurry (2005).

A oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes apresenta cinéticas relativamente lentas, com valores típicos entre  $10^{-1}$  e  $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dependendo das espécies envolvidas (Tabela 3.6). Enquanto que, os radicais hidroxilas apresentam 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<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, sendo aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (Mahmoud e Freire, 2007).

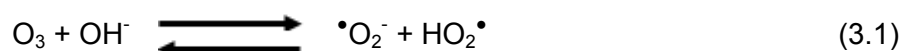
Tabela 3.6 - Coeficientes cinéticos da interação de alguns compostos orgânicos com o ozônio e com o radical hidroxila

| Soluto           | k <sub>O<sub>3</sub></sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | k <sub>OH</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Benzeno          | 2                                                             | 7,8 x 10 <sup>9</sup>                              |
| Nitrobenzeno     | 0,09                                                          | 3,9 x 10 <sup>9</sup>                              |
| Tolueno          | 14                                                            | 3,0 x 10 <sup>9</sup>                              |
| Xileno           | 94                                                            | 7,5 x 10 <sup>9</sup>                              |
| Ácido Fórmico    | 5                                                             | 1,3 x 10 <sup>-8</sup>                             |
| Íon Formato      | 100                                                           | 3,2 x 10 <sup>9</sup>                              |
| Ácido Oxálico    | 4 x 10 <sup>-2</sup>                                          | 1,4 x 10 <sup>6</sup>                              |
| Íon Oxalato      | 4 x 10 <sup>-2</sup>                                          | 7,7 x 10 <sup>6</sup>                              |
| Ácido Acético    | 3 x 10 <sup>-5</sup>                                          | 1,6 x 10 <sup>7</sup>                              |
| Íon Acetato      | 3 x 10 <sup>-5</sup>                                          | 8,5 x 10 <sup>7</sup>                              |
| Ácido Succínico  | 4 x 10 <sup>-2</sup>                                          | 3,1 x 10 <sup>8</sup>                              |
| Íon succinato    | 3 x 10 <sup>-2</sup>                                          | 3,1 x 10 <sup>8</sup>                              |
| Ácido Salicílico | 500                                                           | 2,2 x 10 <sup>10</sup>                             |
| Íon salicilato   | 3 x 10 <sup>3</sup>                                           | 1,6 x 10 <sup>10</sup>                             |

Fonte: Gottschalk et al., 2000.

Na reação indireta, o ânion hidroxila é o principal responsável pela decomposição do ozônio e a reação entre as duas espécies desencadeia uma série de reações radicalares formando radicais •OH. Essa rota é complexa e fatores experimentais, concentração ou natureza dos compostos presentes podem influenciar. Apresentam-se, as etapas dos mecanismos de reação da ozonização conforme relatado por Gottschalk et al. (2000).

Na etapa de iniciação ocorre a reação entre o íon hidroxila e o ozônio formando o ânion radical superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> e o radical hidroperoxila HO<sub>2</sub>•, que apresenta um equilíbrio ácido-base, como mostram as Equações 3.1 e 3.2.





Na etapa seguinte, a propagação, ocorre a reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido formando o ânion radical ozonóide ( $\text{O}_3^\bullet$ ). O ânion radical superóxido se decompõe rapidamente formando os radicais hidroxilas como mostram as Equações 3.3, 3.4 e 3.5.

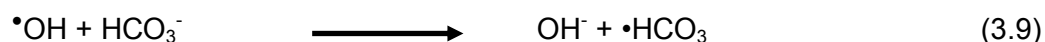
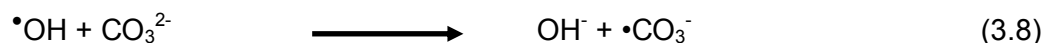


Pode ocorrer a reação do radical  $\text{HO}^\bullet$  com o ozônio conforme as Equações 3.6 e 3.7.

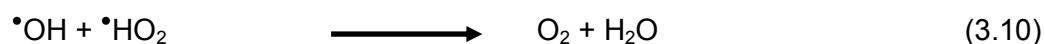


Com a formação de  ${}^\bullet\text{HO}_2$  e  $\text{O}_2$  através do consumo de  ${}^\bullet\text{HO}_4$ , a reação em cadeia pode reiniciar.

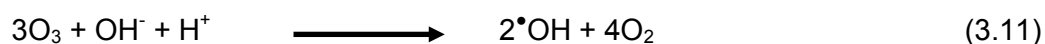
Na última etapa, terminação, alguns compostos orgânicos e inorgânicos reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem  ${}^\bullet\text{O}_2^-$  e  ${}^\bullet\text{HO}_2$  atuando como inibidores das reações em cadeia (Equações 3.8 e 3.9).



Uma reação entre dois radicais, conforme apresentado na Equação 3.10, é uma outra possibilidade para etapa de terminação ocorrer.



A Equação 3.11 mostra que pela combinação destas reações, três moléculas de ozônio produzem dois radicais  ${}^\bullet\text{OH}$ .



Assim, no processo de ozonização os compostos podem ser oxidados pelos radicais hidroxilas, pelo ozônio molecular ou pela combinação desses dois agentes oxidantes. A rota da reação irá depender das concentrações de ozônio e de radicais  $\cdot\text{OH}$  e das cinéticas de reação.

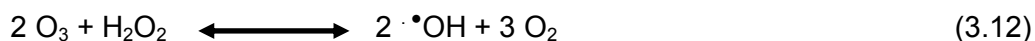
Segundo Balcioglu e Ötöker (2003), em meio alcalino o ozônio irá se decompor em radicais hidroxilas, que são espécies que reagem não seletivamente de uma maneira mais ampla com compostos orgânicos. E em meio ácido o ozônio irá reagir, principalmente, com compostos que possuem grupos funcionais específicos, como adição nucleofílica, eletrofílica ou dipolar (reação direta,  $\text{O}_3$ ). Desse modo, em pH menor que 4, predomina a oxidação via ozônio molecular, com  $4 < \text{pH} < 9$ , haverá ação conjunta do radical  $\cdot\text{OH}$  o ozônio molecular, e  $\text{pH} > 9$  haverá predominância da ozonização indireta, via radicais  $\cdot\text{OH}$ .

O efeito do pH no tratamento com o gás ozônio foi comprovado por alguns autores, ao ser aplicado em efluentes da indústria de celulose, têxtil e efluentes de lixiviado, onde verificaram que em meio básico a eficiência do tratamento apresentou resultados satisfatórios (Bijan e Mohseni, 2007; Assalin et al., 2006; Mahmoud e Freire, 2007; Goi et al., 2009).

Além do pH, outros fatores influenciam na decomposição do ozônio, como força iônica do meio e temperatura da água. O ozônio molecular é um agente oxidante mais fraco e mais seletivo, que o radical livre ( $\cdot\text{OH}$ ) (Rice, 1996; von Gunten, 2003).

### 3.6.3. Ozonização combinada $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é um oxidante químico relativamente barato e fácil de ser encontrado. Sua adição pode iniciar a decomposição do ozônio, resultando na formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ , em um processo chamado de peroxônio (Equação 3.12). Duas moléculas de ozônio produzem dois radicais  $\cdot\text{OH}$  (Munter, 2001).



O  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta a capacidade do ozônio de oxidar vários poluentes orgânicos, pois sua decomposição resulta na formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ , altamente reativos. A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentrações da ordem de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  pode iniciar a decomposição do ozônio muito mais rapidamente em radicais  $\cdot\text{OH}$  do que a decomposição obtida pelo aumento do pH do efluente (Catalkaya e Kargi, 2007). A combinação  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  é benéfica para o tratamento de compostos e misturas de compostos que apresentam baixa reatividade ao ataque direto pelo ozônio. A ação combinada do ozônio molecular e dos radicais gerados resulta em um aumento considerável nas taxas de remoção de poluentes (Gogate e Pandit, 2004).

A combinação de  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  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. Oxidação pela combinação de  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  foram utilizados para a remoção de compostos aromáticos, permitindo menores tempos de aplicação de ozônio e com eficiências superiores (Duguet et al., 1990).

Em outros estudos demonstrou-se que o processo combinado apresentou maior eficiência na redução da DQO dos efluentes, em menores tempos de aplicação, comparado à aplicação do gás ozônio sozinho (Tizaoui et al., 2007; Hagman et al., 2008; Silva et al., 2012).

Utilizando o processo combinado  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , Cavalcante (2005) verificou que em soluções alcalinas o  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresenta-se mais instável do que em soluções ácidas. Além disso, o potencial padrão deste oxidante varia de 1,78 para 0,87 V quando o pH muda de 0 para 14, o que torna o tratamento de efluentes com  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais promissor em baixos valores de pH.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  atua como um iniciador/ativador da decomposição do ozônio, porém pode funcionar como uma espécie seqüestradora (consumidora) de radicais hidroxila (equações 3.13 e 3.14). Desta forma, deve-se avaliar o efeito da concentração de peróxido sobre a eficiência do processo, uma vez que doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que excedem a concentração ótima devem inibir as reações de oxidação (Arslan et al., 1999; Araújo e Yokoyama, 2006).



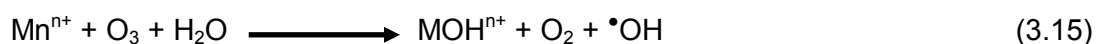
Além disso, doses elevadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  possuem a desvantagem de deixar maiores residuais no efluente, o que poderá comprometer um tratamento biológico futuro, implicando em gastos com reagentes para a sua eliminação (Morais et al., 2008).

#### 3.6.4. Ozonização catalítica homogênea

Uma alternativa que vem sendo estudada como forma de aumentar a eficiência do ozônio é a sua combinação com catalisadores metálicos, chamada de ozonização catalítica homogênea. Dentre os metais de transição empregados têm-se, por exemplo,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (Mahmoud e Freire, 2007).

A adição de metais implica na utilização de íons e óxidos metálicos, livres, como catalisadores do processo, com objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na remoção da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional, além de evitar que determinados ânions (como carbonatos e bicarbonatos) interfiram na eficiência de oxidação dos radicais hidroxilas eventualmente formados no processo (Sunder e Hempel, 1997; Beltran et al., 2003; Park et al., 2004).

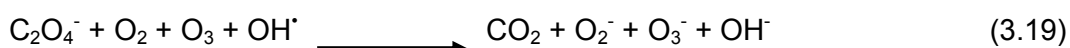
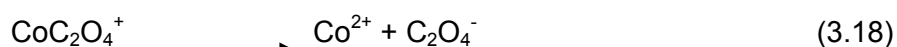
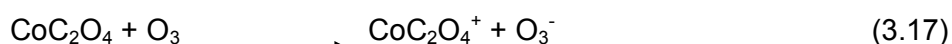
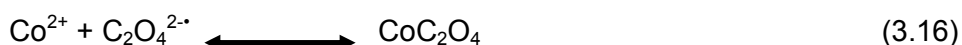
Alguns mecanismos mostrando a decomposição do ozônio em radicais  $\cdot\text{OH}$  pelo processo de ozonização catalítica homogênea tem sido propostos na literatura. Segundo Mahmoud e Freire (2007), dois mecanismos são considerados, o primeiro mostra a decomposição do ozônio pelo metal, seguida pela geração de radicais (Equação 3.15).



A segunda maneira pela qual o ozônio pode interagir com os metais de transição (mecanismo de complexação) foi proposta por Pines e Reckhow (2002), baseada na ozonização de ácido oxálico na presença de  $\text{Co}^{2+}$  em pH 6. Em uma primeira etapa, um complexo de  $\text{Co}^{2+}$ -oxalato é formado (Equação



3.16), sendo este posteriormente oxidado pelo ozônio (Equação 3.17), formando o complexo  $\text{Co}^{3+}$ -oxalato. Estes autores mostraram que o ataque do ozônio é preferencialmente sobre o centro metálico e a doação parcial de densidade eletrônica do oxalato para o cobalto (II) contribui para aumentar a reatividade do sistema  $\text{Co}^{2+}$ -oxalato, quando comparado com o cobalto livre. O ciclo catalítico é finalizado com a decomposição do complexo de  $\text{Co}^{3+}$  e a formação de  $\text{Co}^{2+}$  e o radical oxalato (Equação 3.16 a 3.19).



Os autores observaram que a remoção de oxalato aumentou com o decréscimo do pH de 6,7 para 5,3. Este resultado foi muito importante para a elucidação do mecanismo, pois evidencia uma rota distinta das observadas normalmente nos processos de ozonização, onde com a diminuição do valor de pH e, conseqüentemente, diminuição da concentração de íons hidroxila que iniciam o processo de decomposição do ozônio e levam à formação de radicais hidroxila, observa-se menor taxa de remoção da matéria orgânica.

Alguns trabalhos utilizando-se de ozonização catalisada pela presença de íons metálicos demonstraram que em meio ácido a degradação dos compostos é mais eficiente (Arslan et al., 1999; Pines e Reckhow, 2002).

Em diversos trabalhos relatam-se a utilização de inúmeros sais metálicos na ozonização de efluentes (Hewes e Davison, 1972; Beltran et al., 2003; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Ni et al., 2003). Hewes e Davinson (1972) mostraram que a ozonização de efluentes na presença de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  resultou em um aumento da eficiência de remoção de carbono orgânico total, em comparação ao processo de ozonização convencional (sem adição de catalisadores).

Dentre os íons metálicos que vêm sendo estudado em combinação com o gás ozônio na degradação de compostos, o  $\text{Mn}^{2+}$  vem apresentando os melhores resultados (Andreozzi et al., 1992; Ma e Graham, 1997; Gracia et al.,

2000; Arslan et al., 1999; Ni et al., 2002; Assalin et al., 2006; Mahmoud e Freire, 2007).

O efeito catalítico de diversos íons metálicos ( $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ti}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) na ozonização do 2-diclorofenol, foi avaliado por Ni et al. (2002). Os autores verificaram que o  $\text{Mn}^{+2}$  foi o mais eficiente na degradação do 2-diclorofenol nas condições estudadas, seguido pelo  $\text{Ti}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+2}$ . A remoção de carbono orgânico total aumentou de 11 para 38% na presença de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{MnSO}_4$ , em 20 min de ozonização.

Estudando a ozonização como tratamento de soluções contendo ácidos húmicos, Graci et al. (2000) verificaram que dentre os íons metálicos estudados, o íon  $\text{Mn}^{+2}$  apresentou os melhores resultados, seguido pelo íon  $\text{Ag}^+$ .

A ozonização catalítica homogênea ( $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$ ) constitui, portanto, uma importante tecnologia de tratamento e remoção de compostos refratários ao processo de ozonização convencional, seja ele pelo processo direto ou indireto. É capaz de atingir elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica, principalmente em meio ácido, o que não é observado pelo processo de ozonização convencional devido à formação de compostos refratários.

Além disso, para Assalin et al. (2006, p. 81) “compostos seqüestradores de radicais hidroxilas não interferem tanto no processo de ozonização catalítica, provavelmente devido à formação de complexos entre o íon metálico e o contaminante, que por fim será oxidado pelo ozônio”.

De acordo com os resultados encontrados na literatura, a utilização do íon metálico  $\text{Mn}^{2+}$  no processo de ozonização resulta em maior eficiência de remoção de carga orgânica e reduzido consumo de ozônio. No entanto, para a aplicação da ozonização catalítica homogênea deve-se considerar a solubilidade do catalisador no meio reacional, a dificuldade de reuso dos catalisadores utilizados no processo, a necessidade de técnicas de remoção dos íons empregados devido ao seu caráter tóxico e/ou efeito indesejado ao meio (Assalin et al., 2006 apud Peixoto, 2008).

### **3.7. Custos e recomendações de segurança no uso da ozonização para tratamento de águas residuárias**

#### **3.7.1. Custos da ozonização**

Os recentes avanços nos sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia requerida para sua produção, resultando em uma considerável redução nos custos envolvidos para sua aplicação, o que torna a utilização deste processo bastante atrativa (Freire et al., 2001). Calheiros (2006) estimou os custos com energia referentes a sistemas de ozonização de efluentes domésticos e relatou que, para produzir 1 g de ozônio a partir do oxigênio, consomem-se aproximadamente 708 calorias ou 0,82 Watt-hora. Segundo a autora, a partir do ar, o consumo de energia aumenta para entre 15 e 20 Watt-hora.

Segundo Gottschalk et al. (2010), nas últimas décadas, os custos de produção de ozônio se tornaram muito mais eficientes devido aos recentes avanços tecnológicos:

- Maior produção de ozônio por unidade de área do eletrodo, devido a uma tecnologia de alta eficiência;
- Geradores de ozônio que operam a 10% a 12% em peso em oxigênio ou superior;
- Aumento da capacidade unitária de produção de ozônio por um fator de mais de dois, sendo agora entre 8 e 14 kWh kgO<sub>3</sub><sup>-1</sup>;
- Maior confiabilidade operacional devido ao controle e automação do processo, assim como a otimização das condições de mistura e dos métodos de transferência de ozônio nos reatores.

#### **3.7.2. Recomendações de segurança e saúde no trabalho com ozônio**

Recomendações de segurança e saúde no trabalho com ozônio  
Segundo a ACGIH (2013), o ozônio possui classificação A4, que são agentes que acredita-se que possam ser carcinogênicos para os seres humanos mas, os dados existentes são insuficientes para formular conclusivamente esta afirmação. Ensaio em laboratório com animais não fornecem indicações de carcinogenicidade suficientes para classificar este agente em outras categorias.

Na Tabela 3.7 apresentam-se os limites de exposição ocupacional ao ozônio, em função da classificação do trabalho realizado.

Tabela 3.7 - Limites de exposição ocupacional ao ozônio em função da classificação do trabalho

| <b>Classificação do Trabalho</b>              | <b>TWA<br/>(ppm)</b> |
|-----------------------------------------------|----------------------|
| Pesado                                        | 0,05                 |
| Moderado                                      | 0,08                 |
| Leve                                          | 0,10                 |
| Trabalho pesado, moderado ou leve, $\leq 2$ h | 0,20                 |

TWA - Valor médio no tempo (*Time Weighted Average*) para um período de 8 h/dia ou, ao qual todos os trabalhadores podem estar repetidamente expostos, dia após dia, sem efeitos adversos.

Fonte: ACGIH, (2013)

A análise da Tabela 3.7, mostra de forma empírica a classificação do tipo de trabalho executado, com pequenas variações entre a classificação leve e pesada.

### 3.8. REFERÊNCIAS

ABREU, P.; PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; NAVES, F. L. Photocatalytic Oxidation Process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO) in the treatment and sterilization of dairy wastewater. *Acta Scientiarum*, v. 35, n. 1, p. 75-81, 2013.

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists: 2013 Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. ACGIH: Cincinnati, OH, 2013.

ANDRADE, L. H.; MENDES, F. D. S.; CERQUEIRA, N.; ESPINDOLA, J. C. A.; AMARAL, M. C. S. Distribuição de massa molar em um biorreator com membrana para tratamento de efluente de laticínios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.19, n. 3, 2014.

ANDREOZZI, R.; INSOLA, A; CAPRIO, V.; D'AMORE, M. G. The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution, *Water Research*, v. 26, n. 7, p. 917-921, 1992.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, A. I.; TUHKANEN, T. Advanced oxidation of synthetic dye house effluent by O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Processes, *Environmental Technology*, v. 20, n. 9, p. 921-931, 1999.

ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L.; DURAN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol, *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.

AZEVEDO, E. B.; AQUINO NETO, F. R.; DEZOTTI, M. W. C. Lumped kinetics and acute toxicity of intermediates in the ozonation of phenol in saline media. *Journal of Hazardous Materials*, v. 128, n. 3, p. 182-191, 2006.

AZEVEDO, F. R. Estudo comparativo da tratabilidade de efluente de laticínio através de processo oxidativo avançado. 94f. 2011. Dissertação (Mestrado em Ecologia). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

BALCIOGLU, I.A; ÖTKER, M. Treatment of Pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Chemosphere*, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003.

BANU, J. R.; ANANDONS, S.; KALIAPPON, S.; YEOM, ICK-TAE. Treatment of dairy wastewater resing anaerobic and solar photocatalytic methods. *Solar Energy*. v. 82, n. 9, p. 812-819, 2008.

BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents, *Water Science and Technology*, Londres, v. 50, n. 3, p. 173-182, 2007.

BELTRAN, F. J.; RIVAS, F. J.; ESPINOSA, R. Ozone enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. Homogeneous catalytic ozonation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 14, p. 3210-3217, 2003.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB, 1993, 764 p.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Effluent generation by the dairy industry: preventive attitudes and opportunities. *Brazilian Journal of Chemical Engineering (Impresso)*, v. 24, n. 4, p. 1-11, 2007.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios para recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. *Brazilian Journal Food Technology*, v. 15, p. 352-362, 2012.

BRITZ, T. J.; LAMPRECHT, C.; SIGGE, G. O. Dealing with environmental issues. In: BRITZ, T. J.; ROBINSON, R. .K. *Advanced Dairy Science and Technology*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, n. 2, p. 35-75. 2008.

CALHEIROS, H. C.; DANIEL, L. A. Ozone: DPD method and interference in analytic methods for hydrogen peroxide. *Revista Ciência e Tecnologia*, Piracicaba - SP - Brasil, v. 12, p. 39-47, 2006.

CARTA-ESCOBAR, F.; PEREDA-MARÍN, J.; ÁLVAREZ-MATEOS, P.; ROMEROGUZMÁN, R.; DURÁN-BARRANTES, M. M.; BARRIGA-MATEOS, F. Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime Part I: Analysis of the biodegradation process in two reactor configurations. *Biochemical Engineering Journal*, v. 21, p. 183–191, 2004.

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.

CAVALCANTE, A. M. Técnicas oxidativas para a remoção do teor de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

CARAWAN, R. E.; JONES, V. A.; HANSEN, A. P. Wastewater characterization in a multiproduct dairy. *Journal of Dairy Science*, v. 62, n. 8, p. 1243-1251, 1979.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 8, p. 2583–2595, 2005.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminacion de contaminantes. In: BLESA, M. A. *Eliminacion de contaminantes por fotocátalisis heterogênea*. LA PLATA, Argentina. Digital Graphic, v, 5, n 3. p. 3-26, 2001.

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.

EIGER, S.; FERREIRA FILHO, S. S.; LAGE FILHO, F. A. Modelagem matemática de sistemas de ozonização por contato. Parte I Formulação Teórica, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 3, n. 1 p. 15-22, 1998.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Pesquisa, desenvolvimento e inovação para o agronegócio brasileiro: Cenários 2002-2012. Embrapa/ Secretaria de Gestão e estratégia. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2005. 92p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa Gado de Leite. Leite em número – 2013. Disponível em: <http://cnpqgl.embrapa.br/nova/informacoes/estatisticas/estatisticas.php>. Acesso em: 10/06/2014.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Faostat. Rome: FAO, 2013. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em: set. 2013.

FREIRE, R. S.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N. Remediation and toxicity removal from kraft e1 paper mill effluent by ozonation. *Environmental Technology*, v. 22, n. 8, 2001.

GOI, ANNA.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Combination of ozonation and fenton processes for landfill leachate treatment: evaluation of treatment efficiency, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, v. 31, n. 1, p. 28-36, 2009.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3, p. 553-597, 2004.

GOMES, A. M.; PINTADO, M. E.; MALCATA, X. Conhecer a importância do leite na nutrição humana. *Leite + I + D + T*, Porto, v. 2, n. 7, p. 2-4, jan. 2008.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its applications, Hardcover, 2° ed, 378p, 2000.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applicaions. *Scienci and Engineering*. v. 32, n. 1, p. 3-15, 2010.

GRACIA, R.; CORTES, S.; SARASA, J.; ORMAD, P.; OVELLEIRO, J. L. Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters, *Ozone-Science & Engineering*, v. 22, n. 5, p. 461-471, 2000.

GURGEL, A. Um mercado em busca de seu valor. *Revista de Indústria de Laticínios*, jul/ago, p. 43-61. 2003.

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.

HEWES, C. G.; DAVISON, R. R. Renovation of wastewater by ozonation, *Water AIChE Symposium Series*, v. 129, p. 71-80, 1972.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its presente role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Managen*, v.13, p. 361-377, 1993.

INSTITUTO MINEIRO DE AGROPECUÁRIA. IMA. Produtos de Origem Animal. Estabelecimentos registrados. 2014. Disponível em: <<http://www.ima.mg.gov.br/produtos-de-origemanimal>>. Acesso em 10 de outubro de 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Pesquisa trimestral do leite 2012. In: IBGE. Sidra: sistema IBGE de recuperação automática. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: set. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Indicadores do terceiro trimestre de 2014. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 15/12/2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Indicadores IBGE – Estatística da Produção Pecuária. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos\\_201502\\_publ\\_completa.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201502_publ_completa.pdf)>. Acesso em: 29/09/2015.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production, *Bioresource Technology*, v. 99, n. 10, p. 4199-4205, 2008.

KASPRZYK-HORDERN. B.; ZIOLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, n. 4, p. 639-669, 2003.



LASZLO, Z.; KERTESZ, S.; BESZEDES, B.; HOVORKA-HORVATH, Z.; SZABO, G.; HODUR, C. Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration, *Desalination*, v. 240, n. 1-3, p. 170-178, 2009.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Review*, v.93, n.2, p. 671-698, 1993.

LOURES, C. C. A.; IZÁRIO FILHO, H. J.; OLIVEIRA, I. S.; Samanamud, G. R. L.; SOUZA, A. L.; Silva, M. B.. The application of response surface methodology in the study of photodegraded industrial dairy effluents by the photo-fenton process: optimization and economic viability.. *ISRN Chemical Engineering*, v. 2014, p. 1-9-9, 2014.

MA, J.; GRAHAM, N. J. D. Preliminary investigation of manganese-catalysed ozonation for destruction of atrazine, *Ozone Science Engineering*, v. 19, n. 3, p. 227-240, 1997.

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

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

MATOS, A. T.; ABRAHAO, S. S.; LO MONACO, P. A. V. Eficiência de sistemas alagados construídos na remoção de poluentes de águas residuárias de indústria de laticínios. *Engenharia Agrícola*, v. 32, n. 6, 2012.

MCMURRY, J. *Química Orgânica*, 6ª ed., Ed. Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2005.

MEIRA, J. C. R. Chorume do aterro sanitário de Goiânia: Tratamento por floculação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), UFSC.

MENDES, A. A.; CASTRO, H. F. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 296-305, 2005.

MENDES, A. A.; PEREIRA, E. B.; CASTRO, H. F. Effect of the enzymatic hydrolysis pretreatment of lipids-rich wastewater on the anaerobic biodegradation. *Biochemical Engineering Journal*, v. 32, p. 185-190, 2006.

MENDES, P. R. A. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria de laticínios. 2014. 163p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

MINAS AMBIENTE/CETEC. Pesquisa tecnológica para controle ambiental em pequenos e médios laticínios Minas Gerais: Alternativas Tecnológicas. Belo Horizonte: Minas Ambiente/ CETEC, v. 2, 2008.

MORAIS, A.; MOUNTEER, A. H.; SILVEIRA, D. S. A. Improvement of eucalyptus bleached kraft pulp effluent treatment through combined ozone-biological treatment. *Tappi Journal*, v. 7, n. 2, p. 26-32, 2008.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – current status and prospects, *Proceedings of the Estonian Academy of Science: Chemistry*, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.

NEVES, M.F. CONSOLI, M. A.; LOPES, F. F. Mapeamento do Sistema Agroindustrial do leite: projeto Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo Câmara Setorial de Leite e Derivados. 2005.

NI, C. H.; CHEN, J. N.; YANG, P. Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions, *Water Science & Technology*, v. 47, n. 1, p. 77-82, 2003.

QASIM, W.; MANE, A. V. Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques, *Water Resources and Industry*, n. 13, v. 4, p. 1-12, 2013.

PARK, J. S.; CHOI, H.; CHO, J. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation, *Water Research*, v. 38, n. 9, p. 2285-2292, 2004.

PENTEADO, R. B.; GUERRA FILHO, D.; OLIVEIRA, R. F. T.; SILVA, M. B. Taguchi Method Applied in a Treatment of Dairy Wastewater Using Advanced Oxidation Process. *International Journal of Innovative Research in Engineering & Management*, v. 2, n. 5, p. 89-96, 2015.

PHILIPPI, S. T.; LATTERZA, A. R.; CRUZ, A. T. R.; RIBEIRO, L. C. Pirâmide alimentar adaptada: guia para escolha dos alimentos. *Revista. Nutrição*, v. 12, n. 1, p. 65-80, 1999.

PINES, D. S.; RECKHOW, D. A. Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid, *Environmental Science Technology*, v. 36, n. 19, p. 4046-4051, 2002.

RODRIGUES FILHO, G. M.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, A. D.; LUIZ NETO, F.; LIMA, D. A.; BENACHOUR, M.; SILVA, G. L.; BASTOS, M. R.; SILVA, V. L. Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para o tratamento de chorume de aterro na Muribeca (Pe-Brasil). *Scientia Plena*, v. 8, n. 7, 2012.

RICE, R.G. Application of ozone in water and wastewater treatment. In: RICE, R.G. et al. *Analytical aspects of ozone: treatment of water and wastewater*. Chelsea, MI: Lewis, p. 7-26. 1996.

SALAZAR, R.F.S.; OLIVEIRA, M. F.; ALCÂNTARA, M. A. K.; IZÁRIO FILHO, H. J.. Evaluation of a system for dairy wastewater treatment composed by photochemical (TiO<sub>2</sub> fixed / UVsolar) and biological (aeration pond) reactors.

International Review of Chemical Engineering - Rapid Communications (IRECHE), v. 5, p. 294-300, 2013.

SAUER, T.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Advanced oxidation process applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 - Elimination and degradation kinetics. Journal of Hazardous Materials, Elsevier, v. 135, n. 3, p. 274-279, 2005.

SILVA, D. J. P.; CASTRO, V. C.; PASSOS, F. J. V. Proposta de implantação de um programa de conservação e reuso de água (PCRA) na indústria de laticínios. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v. 61, p. 253-257, 2006.

SILVA, A. C. F. M. Tratamento de resíduos líquidos de laticínios em reator anaeróbio compartimentado seguido de leitos cultivados. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas, 2010.

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.

SUNDER, M.; HEMPEL, D. C. Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor, Water Research, v. 31, n. 1, p. 33-40, 1997.

TORRES-SÁNCHEZ, A. L.; LÓPEZ-CERVERA, S. J.; LA ROSA, C.; VEGA, M. M.; SANTOYO, M. M.; HERNANDEZ, J. M. P. Electrocoagulation process coupled with advance oxidation techniques to treatment of dairy industry wastewater, International journal of electrochemical science v. 9, n. 7, p. 6103 – 6112, 2014.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F., Processos oxidativos avançados - conceitos teóricos. Caderno Temático, Unicamp, v.3, 2004.

TELLES, C. A. S. Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. 2010.

TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANOURI, L.; GHRABI, A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems, Journal of Hazardous Materials, v. 140, n. 1-2, p. 316-324, 2007.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE – USDA. PSD: production, supply and distribution dairy. Reports. Washington, D.C.: Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/psdonline>> Acesso em: mai. 2015.

URIBE, B. C.; MIRANDA, M. I. A.; COSTA, E. S.; ROCA, J. A M.; CLAR, M. I. I.; GARCÍA, J. L. A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. Desalination, v. 241, p. 244-255, 2009.

VILLA, R. D.; SILVA, M.R.A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. Química Nova, vol. 30 n. 8, p.1799-1803, 2007.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, Water Research, v. 37, n. 7, p. 1443-1467, 2003.

VON SPERLING, M.V. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte: Ed. da UFMG, 1996.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte: Ed. da UFMG, 2005.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. Desalination, v. 172, p. 245-256, 2008.

#### 4. USO ASSOCIADO DE $O_3/H_2O_2$ E $O_3/Mn^{2+}$ NA FLOTAÇÃO DE EFLUENTE LÁCTEO

##### RESUMO

Neste trabalho estudou-se a degradação da matéria orgânica presente em efluente lácteo sintético por meio da ozonização combinada ( $O_3$ /peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )) e da ozonização catalítica ( $O_3$ /Manganês ( $Mn^{2+}$ )) associadas ao processo de flotação por ar disperso, para a obtenção dos pontos ótimos de tratamento. Avaliou-se o efeito dos fatores independentes  $[O_3]$ , pH e  $[H_2O_2]$  e  $[Mn^{2+}]$ . O arranjo experimental utilizado foi o delineamento composto central rotacional (DCCR), sendo obtida como variável resposta a concentração relativa ( $C/C_0$ ) da demanda química de oxigênio (DQO) após os tratamentos realizados. As inferências foram conduzidas utilizando-se análise de variância, gráfico de Pareto, gráfico de contorno e função desejabilidade. Para o tratamento flotação/ $O_3/H_2O_2$  as variáveis significativas ( $p \leq 0,05$ ) foram:  $[O_3]$  efeito linear e quadrático,  $[H_2O_2]$  efeito linear e quadrático, efeito linear e quadrático do pH e a interação  $[O_3]$  *versus* pH. Para a ozonização catalítica observou-se que a variável manganês não apresentou significância no tratamento. De acordo com a função desejabilidade, concluiu-se que a condição ótima para o tratamento de flotação/ $O_3/H_2O_2$  pode ser obtida em meio básico utilizando-se concentrações de  $O_3$  superiores a  $42,9 \text{ mg L}^{-1}$  associadas a concentrações de  $H_2O_2$  superiores a  $1071,5 \text{ mg L}^{-1}$ , ou em meio ácido (pH  $< 5,0$ ), no entanto, nessa condição a adição do  $O_3$  poderá ser desprezada quando se utiliza concentrações de  $H_2O_2$  superiores a  $1071,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Observou-se também que para o processo de flotação/ozonização catalisado pelo  $Mn^{2+}$ , a adição do metal não afetou o tratamento, obtendo uma condição ótima em:  $[O_3]$  de  $53,8 \text{ mg L}^{-1}$  e pH de 3,6.

**Palavras-chave:** ozonização combinada, ozonização catalítica, processos oxidativos avançados, tratamento físico-químico.

#### 4.1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de leite, ocupando o quarto lugar no contexto mundial, com produção de 35 bilhões de litros em 2013 (FAO, 2013). Deste total, por volta de 5,3 bilhões de litros são comprados pelas indústrias de laticínios do país (IBGE, 2013). A geração de efluentes líquidos em laticínios e derivados está em crescimento, assim o gerenciamento, reaproveitamento e tratamento destes efluentes tem se tornado uma preocupação cada vez maior no Brasil e no mundo (Demirel et al., 2005; Leal et al., 2006).

Nas indústrias de laticínios, segundo Matos et al. (2011), pode se observar relações entre volumes de efluentes líquidos e volume de leite processado da ordem de 1 a 5, dependendo do produto final e do nível tecnológico da indústria. A carga orgânica poluente que esses efluentes apresentam é elevada e em caso de tratamento ou disposição inapropriados, grandes impactos ambientais podem ser observados nas áreas circunvizinhas a esse tipo de indústria.

Várias são as opções de tratamento de efluentes de laticínios, dentre elas se destacam os sistemas biológicos (sistemas aeróbios ou anaeróbios) (Matos et al., 2010; Silva e Eyng, 2013; Silva et al., 2013), sistemas físicos de tratamento (membranas de ultrafiltração e osmose reversa) que, na maioria dos casos, buscam o reaproveitamento das águas empregadas no processo (Vourch et al., 2008; Brião et al., 2012) e processos físico-químicos (Sengil e Ozacar, 2006; Dallago et al., 2012).

Por ser economicamente viável, o tratamento biológico é uma das opções mais usadas para a remoção da matéria orgânica em efluentes de laticínios. No entanto, os chamados reatores biológicos podem apresentar algumas limitações práticas. A biodegradação depende de uma população microbiana diversificada e estável, da interação entre os diversos microrganismos presentes no meio, do pH e da temperatura entre 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.

Outro problema bastante comum desse tratamento é a oscilação da carga orgânica no efluente de laticínio, que pode afetar o equilíbrio da microbiota presente nos reatores e comprometer a eficiência dos processos biológicos (Villa et al., 2007).

Dentre os tratamentos físico-químicos destaca-se o processo de flotação utilizado como tratamento primário, onde a separação das partículas em suspensão presentes no efluente ocorre por meio da adesão das mesmas a bolhas de gás. 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 separação da partícula. Os principais tipos de sistemas de flotação existentes são: eletro-flotação, flotação por ar disperso, flotação por ar dissolvido, flotação por aspersão, flotação centrífuga, flotação rápida, flotação por cavitação e flotação em coluna (Rubio et al., 2002).

Na flotação por ar disperso, as bolhas são formadas mecanicamente pela combinação de um agitador mecânico de alta velocidade e um sistema injetor de ar. Essa tecnologia faz uso da força centrífuga desenvolvida no processo. O gás e o líquido se misturam completamente e, após passarem por um dispersor, múltiplas bolhas são formadas com tamanhos que variam de 700 a 1500µm de diâmetro.

Para complementação do tratamento de efluentes lácteos, Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem sido uma alternativa bastante estudada, pois são pouco seletivos, tem caráter eletrofílico, fácil de produzir e detém controle na cinética da reação. Estes processos geram espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre os quais se destacam o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Este radical é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e íons inorgânicos (Oliveira e Leão, 2009).

Os radicais hidroxilas são produtos de combinações entre oxidantes como o ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e irradiação ultravioleta (UV) com catalisadores, tais como íons metálicos ou semicondutores (Glaze et al., 1987 *apud* Melo et al., 2009).

Dentre os POAs, o gás ozônio vem sendo bastante utilizado no tratamento de efluentes, por ser capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ( $E_0 = 2,07 \text{ V}$ ), superior ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  e cloro (Kunz et al., 1999). Entretanto, alguns compostos orgânicos como os organoclorados reagem lentamente com o ozônio molecular. Contudo, em determinadas condições o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ( $E_0 = 2,80 \text{ V}$ ), podendo ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes (Masten e Davies, 1994).

A meia vida do ozônio depende do meio reacional em que ele se encontra, podendo variar de minutos até horas. A estabilidade do ozônio no meio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxilas iniciam o processo de decomposição do ozônio (von Gunten, 2003).

Em meio ácido, o ozônio irá reagir nos compostos com grupos funcionais específicos, como reações de adição eletrofílica, nucleofílica ou dipolar (reação direta,  $\text{O}_3$ ). No entanto, em pH elevado (meio básico), o ozônio se decompõe em radicais  $\bullet\text{OH}$ , que reagem não seletivamente com os compostos orgânicos.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  combinado com o gás ozônio é bastante utilizado por ser uma boa fonte de radicais  $\bullet\text{OH}$ , facilmente encontrado, ser de fácil adaptação aos equipamentos de ozonização existentes e por possuir o menor custo dos sistemas baseados no radical  $\bullet\text{OH}$ .

Outra forma de aumentar a eficiência da ozonização é a utilização de catalisadores, a ozonização catalítica (homogênea ou heterogênea) tem sido apontada, como sendo uma tecnologia de oxidação bastante eficiente, aplicada à remoção de compostos orgânicos usualmente refratários aos tradicionais processos de oxidação.

A ozonização catalisada por metais provoca a elevação da degradação da carga orgânica, reduz o consumo de ozônio, além de evitar que determinados ânions (como carbonatos e bicarbonatos) interfiram na eficiência de oxidação dos radicais hidroxilas eventualmente formados no processo. Diversos trabalhos relatam a utilização de inúmeros sais metálicos na ozonização de efluentes. Hewes e Davinson (1972) mostraram que a



ozonização de efluentes na presença de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  resultou em um aumento da eficiência de remoção de carbono orgânico total, em comparação ao processo de ozonização convencional (sem adição de catalisadores).

Com base no apresentado, objetivou-se com este trabalho determinar as condições ótimas para a degradação da matéria orgânica presente em efluente sintético de laticínios, utilizando-se flotação concomitantemente com POAs.

## **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. Preparo do efluente lácteo sintético**

A despeito da grande variabilidade nas características das águas residuárias da indústria de laticínios (ARL), considerou-se que um valor de matéria orgânica, medida como demanda química de oxigênio (DQO), de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  é um valor representativo para esse tipo de indústria (Brião e Tavares, 2007). Assim, foram adicionados 10 mL de leite integral tipo A e completado o volume de 1 L com água destilada, obtendo-se valores próximos ao valor alvo ( $2000 \text{ mg L}^{-1}$ ), sendo essa solução sintética denominada ARL<sub>s</sub>.

Após a preparação da solução sintética a alcalinidade da amostra foi medida, encontrando-se um valor médio de  $75,56 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ .

### **4.2.2. Obtenção do gás ozônio**

O gás ozônio foi obtido por meio do gerador de ozônio Modelo O&L 10,0 RM (Figura 4.1), desenvolvido pela empresa Ozone & Life®, São Paulo. No processo de geração do gás foi utilizado como insumo oxigênio, passando-o através de um reator, onde ocorreu a descarga por barreira dielétrica (DBD). Este tipo de descarga é produzida ao aplicar uma voltagem entre dois

eletrodos paralelos, tendo entre eles um dielétrico (vidro) e um espaço livre por onde o oxigênio flui. Neste espaço livre é produzida uma descarga elétrica em forma de filamentos, onde são gerados elétrons com energia suficiente para produzir a quebra das moléculas de oxigênio, formando o ozônio ( $O_3$ ). O oxigênio utilizado como insumo foi obtido a partir de um concentrador instalado no corpo do gerador de ozônio.

A produção de ozônio foi regulada em função da frequência de oscilação da descarga elétrica e do fluxo de oxigênio, sendo ajustados por um potenciômetro e um rotâmetro, respectivamente, no próprio gerador.



Figura 4.1 - Gerador de ozônio utilizado no tratamento do efluente sintético de laticínios.

#### **4.2.3. Quantificação do gás ozônio**

O método utilizado para quantificar a concentração de gás ozônio no ar que estava sendo injetado no frasco lavador onde ocorreu o tratamento foi o iodométrico, pela titulação indireta (APHA, 2012), conforme recomendado pela International Ozone Association. Este método consiste no borbulhamento do gás ozônio residual, durante um minuto, em 50 mL de solução de iodeto de potássio, para ocorrer a liberação de iodo ( $I_2$ ). Para garantir a produção de  $I_2$ , adiciona-se 2,5 mL de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , reduzindo assim o pH. Posteriormente, titula-se com tiosulfato de sódio  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  até que a coloração amarela do iodo se torne clara. Em seguida, adiciona-se 1 mL de solução indicadora de amido 1% e titula-se até o desaparecimento da

coloração azul. Devido à rápida decomposição do gás ozônio, a quantificação da sua concentração no meio foi feita imediatamente depois do borbulhamento.

#### **4.2.4. Processo de ozonização do efluente sintético de laticínios**

A ozonização foi realizada em um frasco lavador, com capacidade de 1 L, Figura 4.2, tendo no seu interior, próximo à base, um difusor poroso por onde o gás foi introduzido a uma vazão de  $1,0 \text{ L min}^{-1}$ . Baseando-se em análises preliminares foi utilizado um período de ozonização de 180 min.



Figura 4.2 - Frasco lavador que foi utilizado para o processo de ozonização do efluente sintético de laticínios.

#### **4.2.5. Planejamento experimental: análise estatística**

O delineamento escolhido para o desenvolvimento deste trabalho foi o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (Rodrigues e Lemma, 2014). Este método permite fazer uma análise com diversas variáveis (fatores) com grande variedade de níveis, de modo mais fácil, econômico e mais rápido. Na literatura é considerado um bom planejamento experimental aqueles pertencentes ao grupo de delineamentos eficientes, os quais requerem poucos ensaios para sua realização (Atkinson e Donev, 1992).

Utilizou-se como variável dependente a concentração relativa da DQO, ou seja, a concentração residente dividida pela concentração afluenta, aplicada

no início da batelada, denotada por  $(C/C_0)$ . As variáveis independentes avaliadas foram a concentração do gás ozônio, a concentração do catalisador ( $H_2O_2$  ou  $Mn^{2+}$ ) e o pH inicial da ARL<sub>s</sub>.

Assim, foi realizado um fatorial  $2^3$ , incluindo 6 pontos axiais e 6 repetições no ponto central, totalizando 20 ensaios. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam-se os valores utilizados no planejamento, para os experimentos com o  $H_2O_2$  e o  $Mn^{2+}$ , respectivamente. Na Tabela 4.3 visualiza-se a matriz codificada montada com os 20 ensaios que foram realizados com cada um dos catalisadores. Ressalta-se que os ensaios foram realizados aleatoriamente, portanto, a ordem apresentada na Tabela 4.3 tem apenas a finalidade de uma melhor visualização dos ensaios.

O valor de  $\alpha$  foi calculado em função do número de variáveis independentes ( $n=3$ ) por meio da Equação 4.1.

$$\alpha = (2^n)^{1/4} = 1,68 \quad (4.1)$$

Tabela 4.1 - Valores utilizados no DCC para três fatores, utilizando como auxiliar do tratamento o  $H_2O_2$

| Variáveis                      | Símbolo | Código            |       |       |        |                  |
|--------------------------------|---------|-------------------|-------|-------|--------|------------------|
|                                |         | $-\alpha = -1,68$ | -1    | 0     | +1     | $\alpha = +1,68$ |
| $[O_3]$ —mg L <sup>-1</sup>    | $X_1$   | 0,0               | 10,9  | 26,9  | 42,9   | 53,8             |
| $[H_2O_2]$ —mg L <sup>-1</sup> | $X_2$   | 0,0               | 272,1 | 673,5 | 1071,5 | 1343,6           |
| pH                             | $X_3$   | 3,6               | 5,0   | 7,0   | 9,0    | 10,4             |

Tabela 4.2 - Valores utilizados no DCC para três fatores, utilizando como catalisador o  $Mn^{2+}$

| Variáveis                       | Símbolo | Código            |       |       |       |                  |
|---------------------------------|---------|-------------------|-------|-------|-------|------------------|
|                                 |         | $-\alpha = -1,68$ | -1    | 0     | +1    | $\alpha = +1,68$ |
| $[O_3]$ —mg L <sup>-1</sup>     | $X_1$   | 0,0               | 10,9  | 26,9  | 42,9  | 53,8             |
| $[Mn^{2+}]$ —mg L <sup>-1</sup> | $X_2$   | 0,000             | 0,008 | 0,020 | 0,032 | 0,040            |
| pH                              | $X_3$   | 3,6               | 5,0   | 7,0   | 9,0   | 10,4             |

As faixas de variação entre o limite inferior e o superior de cada variável independente foram estabelecidas de acordo com os dados mais comumente utilizados na literatura (Arslan et al., 1999; Gracia et al., 1999; Ni et al., 2002; Assalin et al., 2006; Mahmoud e Freire, 2007) e por meio de testes preliminares.

Tabela 4.3 - Matriz com valores codificados da concentração do gás ozônio ( $[O_3]$ - $X_1$ ), concentração do auxiliar ( $[H_2O_2]$ - $X_2$  ou  $[Mn^{2+}]$ - $X_2$ ) e pH- $X_3$  inicial das amostras no Delineamento do Composto Central

| Ensaio | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ |
|--------|-------|-------|-------|
| 1      | -1    | -1    | -1    |
| 2      | -1    | -1    | +1    |
| 3      | -1    | +1    | -1    |
| 4      | -1    | +1    | +1    |
| 5      | +1    | -1    | -1    |
| 6      | +1    | -1    | +1    |
| 7      | +1    | +1    | -1    |
| 8      | +1    | +1    | +1    |
| 9      | -1,68 | 0     | 0     |
| 10     | +1,68 | 0     | 0     |
| 11     | 0     | -1,68 | 0     |
| 12     | 0     | +1,68 | 0     |
| 13     | 0     | 0     | -1,68 |
| 14     | 0     | 0     | +1,68 |
| 15     | 0     | 0     | 0     |
| 16     | 0     | 0     | 0     |
| 17     | 0     | 0     | 0     |
| 18     | 0     | 0     | 0     |
| 19     | 0     | 0     | 0     |
| 20     | 0     | 0     | 0     |

Como resposta a este planejamento, a variável dependente foi a DQO relativa ( $C/C_0$ ), sendo a análise realizada de acordo com método colorimétrico com refluxo fechado (APHA, 2012), utilizando-se para isso “kits” fornecidos pela Hach.

As soluções de peróxido de hidrogênio foram preparadas utilizando-se solução de  $H_2O_2$  com 30% m/m,  $[H_2O_2] = 9,7 \text{ mol L}^{-1}$  e densidade de  $1,1 \text{ g mL}^{-1}$ . A fonte de manganês foi o sulfato de manganês monohidratado ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ).

A interferência exercida pelo  $H_2O_2$  nas análises de DQO foi eliminada por meio da determinação da sua concentração na amostra pelo método iodométrico e posterior determinação de sua DQO segundo a Equação 4.2 (Ohweiler, 1968; Oliveira e Leão, 2009).

$$DQO_{\text{peróxido}} = -4,06 \times 10^{-5} \cdot [H_2O_2]^2 + 0,4706 \cdot [H_2O_2] \quad (4.2)$$

na qual:

$DQO_{\text{peróxido}}$  – DQO do peróxido de hidrogênio, em  $\text{mg L}^{-1}$ ;

$[H_2O_2]$  – concentração de peróxido de hidrogênio residual na amostra, em  $\text{mg L}^{-1}$ .

Para o cálculo dos efeitos principais dos fatores e suas interações sobre a variável resposta ( $C/C_0$ ), bem como para a obtenção dos dados relativos à análise de variância (ANOVA), foram utilizados os aplicativos computacionais Statistica 10 (Statsoft) e Minitab 17 (Minitab).

#### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 4.4 e 4.5 estão apresentadas as eficiências de degradação da DQO junto com os seus respectivos tratamentos sugeridos pelo delineamento, utilizando como catalisadores  $H_2O_2$  e o  $Mn^{2+}$ , respectivamente.

Tabela 4.4 - Matriz de valores com as concentrações de Ozônio,  $H_2O_2$  e o pH das amostras no Delineamento do Composto Central

| Ensaio | Ozônio<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(mg L <sup>-1</sup> ) | pH   | Degradação da<br>DQO (%) | Concentração<br>relativa (C/C <sub>0</sub> ) |
|--------|---------------------------------|--------------------------------------------------------|------|--------------------------|----------------------------------------------|
| 1      | 10,9                            | 272,1                                                  | 5,0  | 62,5                     | 0,37                                         |
| 2      | 10,9                            | 272,1                                                  | 9,0  | 15,2                     | 0,85                                         |
| 3      | 10,9                            | 1071,5                                                 | 5,0  | 65,3                     | 0,35                                         |
| 4      | 10,9                            | 1071,5                                                 | 9,0  | 24,9                     | 0,75                                         |
| 5      | 42,9                            | 272,1                                                  | 5,0  | 59,6                     | 0,40                                         |
| 6      | 42,9                            | 272,1                                                  | 9,0  | 43,3                     | 0,57                                         |
| 7      | 42,9                            | 1071,5                                                 | 5,0  | 62,7                     | 0,37                                         |
| 8      | 42,9                            | 1071,5                                                 | 9,0  | 64,5                     | 0,35                                         |
| 9      | 0,0                             | 673,5                                                  | 7,0  | 6,5                      | 0,93                                         |
| 10     | 53,8                            | 673,5                                                  | 7,0  | 43,9                     | 0,56                                         |
| 11     | 26,9                            | 0,0                                                    | 7,0  | 15,5                     | 0,84                                         |
| 12     | 26,9                            | 1343,6                                                 | 7,0  | 50,5                     | 0,49                                         |
| 13     | 26,9                            | 673,5                                                  | 3,6  | 74,4                     | 0,26                                         |
| 14     | 26,9                            | 673,5                                                  | 10,4 | 23,7                     | 0,76                                         |
| 15     | 26,9                            | 673,5                                                  | 7,0  | 12,4                     | 0,88                                         |
| 16     | 26,9                            | 673,5                                                  | 7,0  | 17,1                     | 0,83                                         |
| 17     | 26,9                            | 673,5                                                  | 7,0  | 12,1                     | 0,88                                         |
| 18     | 26,9                            | 673,5                                                  | 7,0  | 14,6                     | 0,85                                         |
| 19     | 26,9                            | 673,5                                                  | 7,0  | 7,6                      | 0,92                                         |
| 20     | 26,9                            | 673,5                                                  | 7,0  | 13,3                     | 0,87                                         |

Tabela 4.5 - Matriz de valores com as concentrações de Ozônio,  $Mn^{2+}$  e o pH das amostras no Delineamento do Composto Central

| Ensaio | Ozônio<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | Mn <sup>2+</sup><br>(mg L <sup>-1</sup> ) | pH   | Degradação da<br>DQO (%) | Concentração<br>relativa (C/C <sub>0</sub> ) |
|--------|---------------------------------|-------------------------------------------|------|--------------------------|----------------------------------------------|
| 1      | 10,9                            | 0,008                                     | 5,0  | 12,9                     | 0,89                                         |
| 2      | 10,9                            | 0,008                                     | 9,0  | 14,7                     | 0,87                                         |
| 3      | 10,9                            | 0,032                                     | 5,0  | 4,3                      | 0,98                                         |
| 4      | 10,9                            | 0,032                                     | 9,0  | 17,9                     | 0,84                                         |
| 5      | 42,9                            | 0,008                                     | 5,0  | 28,7                     | 0,73                                         |
| 6      | 42,9                            | 0,008                                     | 9,0  | 39,9                     | 0,61                                         |
| 7      | 42,9                            | 0,032                                     | 5,0  | 45,9                     | 0,55                                         |
| 8      | 42,9                            | 0,032                                     | 9,0  | 43,4                     | 0,58                                         |
| 9      | 0,0                             | 0,020                                     | 7,0  | 0,7                      | 1,00                                         |
| 10     | 53,8                            | 0,020                                     | 7,0  | 49,0                     | 0,52                                         |
| 11     | 26,9                            | 0,000                                     | 7,0  | 26,5                     | 0,75                                         |
| 12     | 26,9                            | 0,040                                     | 7,0  | 26,3                     | 0,75                                         |
| 13     | 26,9                            | 0,020                                     | 3,6  | 73,9                     | 0,27                                         |
| 14     | 26,9                            | 0,020                                     | 10,4 | 17,9                     | 0,84                                         |
| 15     | 26,9                            | 0,020                                     | 7,0  | 33,7                     | 0,68                                         |
| 16     | 26,9                            | 0,020                                     | 7,0  | 30,3                     | 0,71                                         |
| 17     | 26,9                            | 0,020                                     | 7,0  | 26,5                     | 0,75                                         |
| 18     | 26,9                            | 0,020                                     | 7,0  | 30,3                     | 0,71                                         |
| 19     | 26,9                            | 0,020                                     | 7,0  | 30,1                     | 0,71                                         |
| 20     | 26,9                            | 0,020                                     | 7,0  | 27,4                     | 0,74                                         |

Preliminarmente, observa-se que entre todos os ensaios, os melhores resultados se encontram nos ensaios de número 13, onde foram utilizados os pontos centrais do ozônio e do catalisador/auxiliar, com o ponto  $-\alpha$  (3,6) do pH, obtendo uma concentração relativa de DQO (C/C<sub>0</sub>) semelhante independente do catalisador/auxiliar utilizado.

Os modelos completos obtidos com os dados dos ensaios são modelos de regressão polinomial de segunda ordem contendo 3 termos lineares, 3 termos quadráticos e 3 termos de interações (Equação 4.3) .

$$Y = \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} X_i X_j + e \quad (4.3)$$

Em que: Y = Concentração relativa – C/C<sub>0</sub>

X = Fatores

b<sub>z</sub> = Coeficientes de Regressão (z = i, ii ou ij)

e = Erro

No caso das variáveis ou termos destas apresentarem pouca contribuição na explicação dos resultados, tais componentes podem ser retirados do modelo completo, gerando modelos mais simples sem prejuízo ao ajuste obtido.

#### 4.3.1. Degradação da DQO do efluente sintético de laticínios pelo processo de flotação/ozonização combinado com o $H_2O_2$

Na Figura 4.3 está representado o gráfico de Pareto correspondente à regressão realizada, onde se apresenta a importância estatística de cada termo da equação, para níveis  $\alpha$  iguais à 5 e 10%.

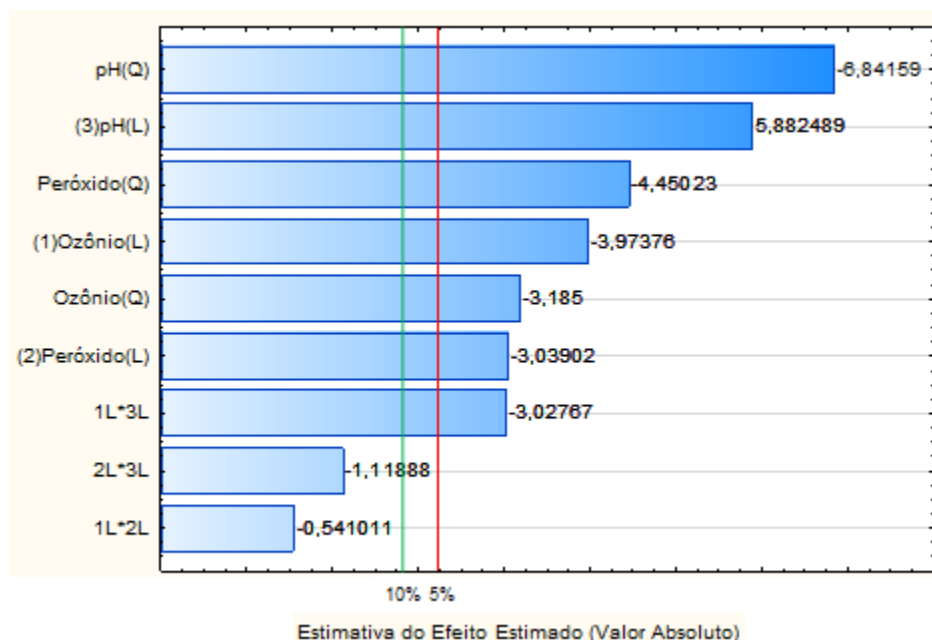


Figura 4.3 – Gráfico de Pareto correspondente à regressão realizada para a degradação da DQO do efluente sintético de laticínios, utilizando a flotação/ozonização combinada com  $H_2O_2$ .

Conforme pode ser observado, os termos correspondentes às interações envolvendo o peróxido de hidrogênio não são significativos. A retirada do termo menos significativo (interação peróxido-ozônio) não causou mudanças no ajuste realizado. Dessa maneira, optou-se pela retirada dos 2 termos da modelagem (interação peróxido-ozônio e interação peróxido-pH). Na Tabela 4.6 visualizam-se os valores dos coeficientes usados para a avaliação da qualidade do ajuste dos modelos aos dados, considerando-se os dados brutos e também dados transformados (transformação de Box-Cox,



considerando-se  $\lambda=0,5$ ). As duas regressões foram significativas em nível de 5%.

Tabela 4.6 - Valores dos coeficientes utilizados para a avaliação da qualidade do ajuste dos modelos aos dados

| Modelo/Estatística                                    | Modelo com resposta natural | Modelo com resposta transformada |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| $R^2$ (%)                                             | 92,14                       | 92,58                            |
| $R^2$ ajustado (%)                                    | 87,55                       | 88,25                            |
| F <sub>calc</sub> /F <sub>tab</sub> (regressão)       | 5,15                        | 7,46                             |
| F <sub>calc</sub> /F <sub>tab</sub> (falta de ajuste) | 2,94                        | 3,41                             |
| S (erro padrão da regressão)                          | 0,0836                      | 0,0533                           |

Com base nos valores obtidos (Tabela 4.6), optou-se pelo uso do modelo apresentado a partir da resposta transformada. Tal escolha foi baseada nos valores ligeiramente melhores para o ajuste e no fato de que a resposta  $(C/C_0)^{0,5}$  não permite a obtenção de valores negativos para a variável dependente, o que fisicamente é mais condizente com o estudo em questão.

A Análise de Variância (ANOVA) do modelo escolhido é apresentada na Tabela 4.7:

Tabela 4.7 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo de regressão para a eficiência de remoção da DQO do efluente sintético de laticínios tratado pelo processo combinado  $O_3/H_2O_2$

| Fonte de Variação | G. L. | Soma dos Quadrados | Quadrado Médio | F <sub>calculado</sub> | F <sub>tabelado</sub> | $R^2$ (%) |
|-------------------|-------|--------------------|----------------|------------------------|-----------------------|-----------|
| Regressão         | 7     | 0,4258             | 0,0608         | 21,71*                 | 2,91                  | 92,58     |
| Resíduo           | 12    | 0,0341             | 0,0028         |                        |                       |           |
| Falta de Ajuste   | 7     | 0,0328             | 0,0050         | 16,67*                 | 4,88                  |           |
| Erro Puro         | 5     | 0,0013             | 0,0003         |                        |                       |           |
| Total             | 19    | 0,4599             |                |                        |                       |           |

G.L – Graus de Liberdade

\* Valores Significativos à 5% de probabilidade

Com base na ANOVA apresentada na Tabela 4.7, o modelo para a remoção de DQO do efluente de laticínios utilizando-se flotação e ozonização combinada  $O_3/H_2O_2$  mostrou-se significativo com 95% de confiança, pois o F calculado foi maior que o F tabelado. No entanto, a falta de ajuste também foi significativa ( $F_{\text{tabelado}} < F_{\text{calculado}}$ ), embora o ideal seria um valor de  $F_{\text{calculado}}$  menor que o  $F_{\text{tabelado}}$ , ou seja, não significativo. Entretanto, como as médias nos pontos centrais foram muito próximas e o erro puro muito baixo (razões para o F da falta de ajuste alto), o modelo foi considerado válido para fins preditivos (Barros Neto et al., 2007; Grizotto et al., 2005).

De acordo com a Tabela 4.7 o quadrado médio do erro experimental (0,0003) é muito baixo, com isso os testes de significância para a falta de ajuste podem ser considerados irrelevantes (Waszczynsky e Nelsen, 1996).

O coeficiente de determinação da regressão ( $R^2$ ) indica que 92,58% da variação dos dados observados podem ser explicados por ele. Conforme Barros Neto et al. (2007), o  $R^2$  mede a proporção da variação total da resposta que é explicada pelo modelo. Desse modo, quanto maior o  $R^2$ , isto é, quanto mais próximo de 1, menor será o erro e melhor o modelo. Segundo estes autores, modelos com  $R^2 < 0,60$  devem ser usados somente como indicadores de tendência, nunca para fins preditivos.

Com os resultados obtidos foi possível determinar os coeficientes de regressão, podendo-se apresentar o modelo com as variáveis não codificadas. O modelo matemático empírico, não codificado e de 2° ordem, encontrado para representar a raiz da concentração relativa de DQO em função das concentrações de ozônio e  $H_2O_2$  e do pH do meio, com seus respectivos coeficientes estatísticos está apresentado na Equação 4.4.

$$(C/C_0)^{0.5} = - 1,11900 + 0,01901 O_3 + 0,00040 H_2O_2 + 0,45270 pH - \quad (4.4)$$

$$0,00017 O_3 * O_3 - 1,2 \times 10^{-5} H_2O_2 * H_2O_2 - 0,02535 pH * pH - 0,00188$$

$$O_3 * pH$$

Mantendo o pH fixo no ponto central (pH 7) e variando as concentrações de Ozônio e  $H_2O_2$ , obtêm-se o gráfico de contorno para a variável dependente concentração relativa de DQO ( $C/C_0$ ) apresentado na Figura 4.4.

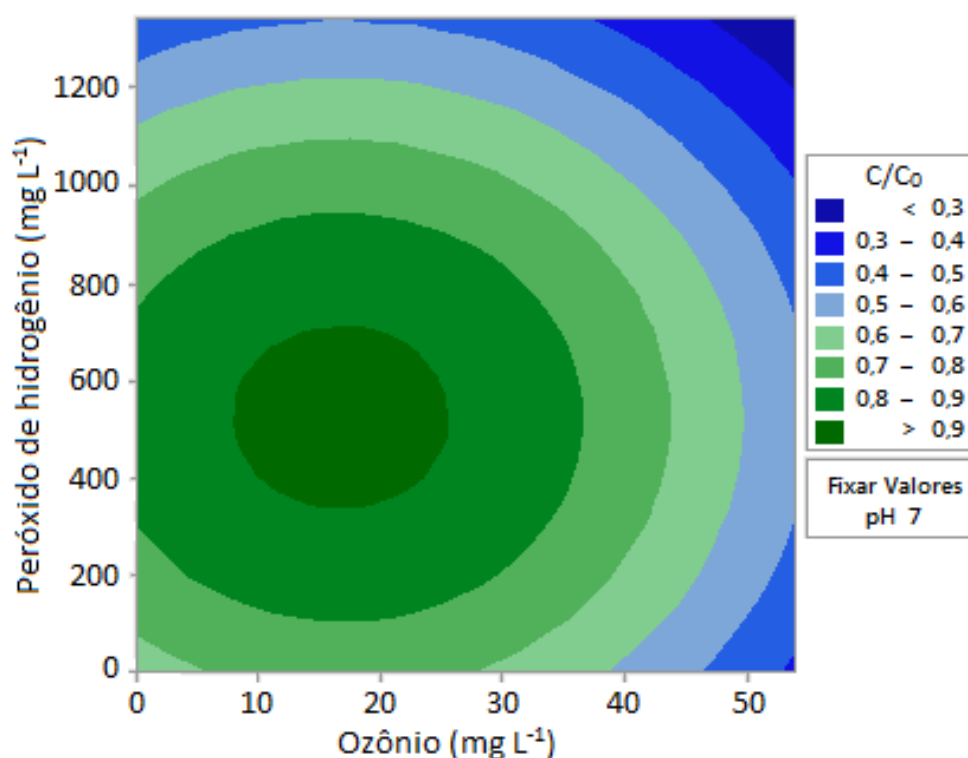


Figura 4.4 - Gráfico de contorno mostrando o efeito das concentrações de Ozônio e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre a concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ), para o pH fixo no ponto central (pH 7).

De acordo com a Figura 4.4, em meio neutro (pH 7) a concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ) é menor com o aumento das concentrações de Ozônio e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Isto é consistente com os valores dos coeficientes da regressão obtidos para o O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 4.4) que são positivos.

Resultado similar foi observado no trabalho de Cortez et al. (2010), onde ao utilizarem a ozonização combinada (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em lixiviado de aterro observaram que a elevação da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200 – 400 mg L<sup>-1</sup>) aumentou a eficiência de remoção da DQO em 16%, utilizando 112 mg L<sup>-1</sup> de ozônio, em pH 7 durante 60 min.

Na Figura 4.5 está apresentado o gráfico de contorno, mantendo fixa a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no ponto central (673,5 mg L<sup>-1</sup>) e variando a concentração do ozônio e o pH do efluente.

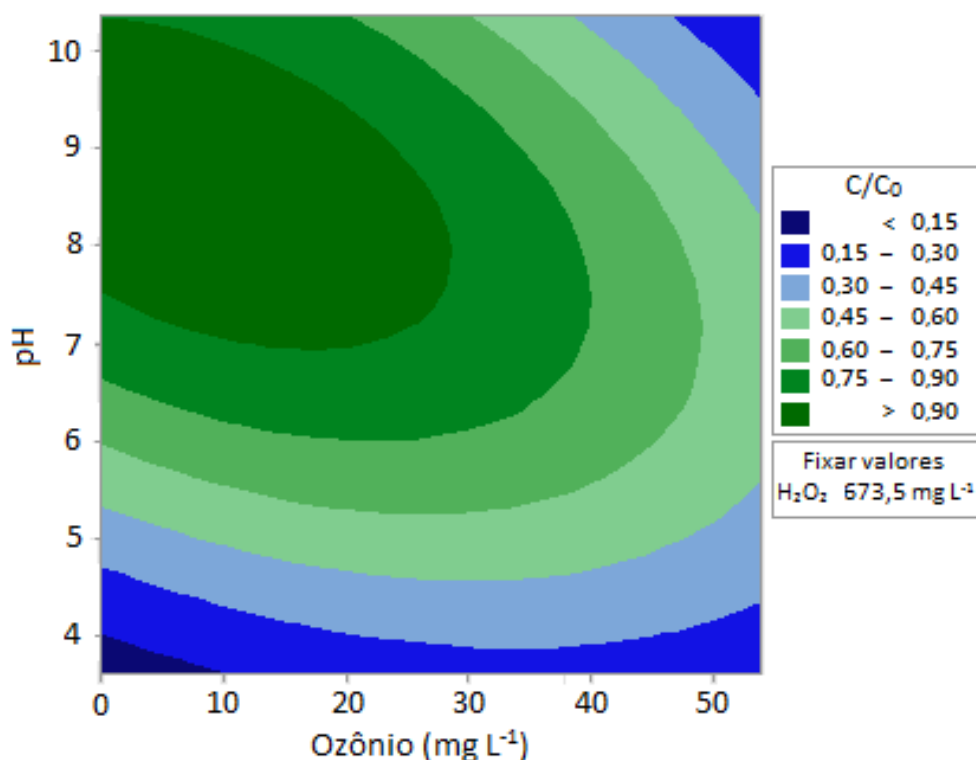


Figura 4.5 - Gráfico de contorno mostrando o efeito da concentração de Ozônio e do pH na concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ), mantendo a concentração de  $H_2O_2$  fixa no ponto central (673,5 mg L<sup>-1</sup>).

Verificou-se pela Figura 4.5 que a flotação/ozonização combinada com o  $H_2O_2$  foi favorecida em meio ácido ( $pH < 5$ ), independente da concentração de ozônio aplicada. No entanto, em pH elevado o tratamento só é eficiente para elevadas concentrações de ozônio. Este resultado é justificado por Cavalcante (2005), que verificou que em soluções alcalinas o  $H_2O_2$  apresenta-se mais instável do que em soluções ácidas. Além disso, o potencial padrão do  $H_2O_2$  varia de 1,78 para 0,87 V quando o pH muda de 0 para 14, o que torna o tratamento de efluentes com  $H_2O_2$  mais promissor em baixos valores de pH.

Ressalta-se ainda que a única interação que apresentou efeito significativo foi ozônio-pH, apresentado um coeficiente de -0,002 (negativo). Como as concentrações de ozônio e os valores de pH são positivos, infere-se que em altos valores de pH e concentrações elevadas de ozônio, o processo de ozonização estará agindo de maneira indireta (via radicais hidroxilas), conforme abordado por Balcioglu e Ötöker (2003).

Na Figura 4.6, está apresentado o gráfico de contorno, onde é demonstrado o efeito da variação da concentração do  $H_2O_2$  e do pH na

concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ) durante o processo de flotação/ozonização ( $26,9 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{O}_3$ ).

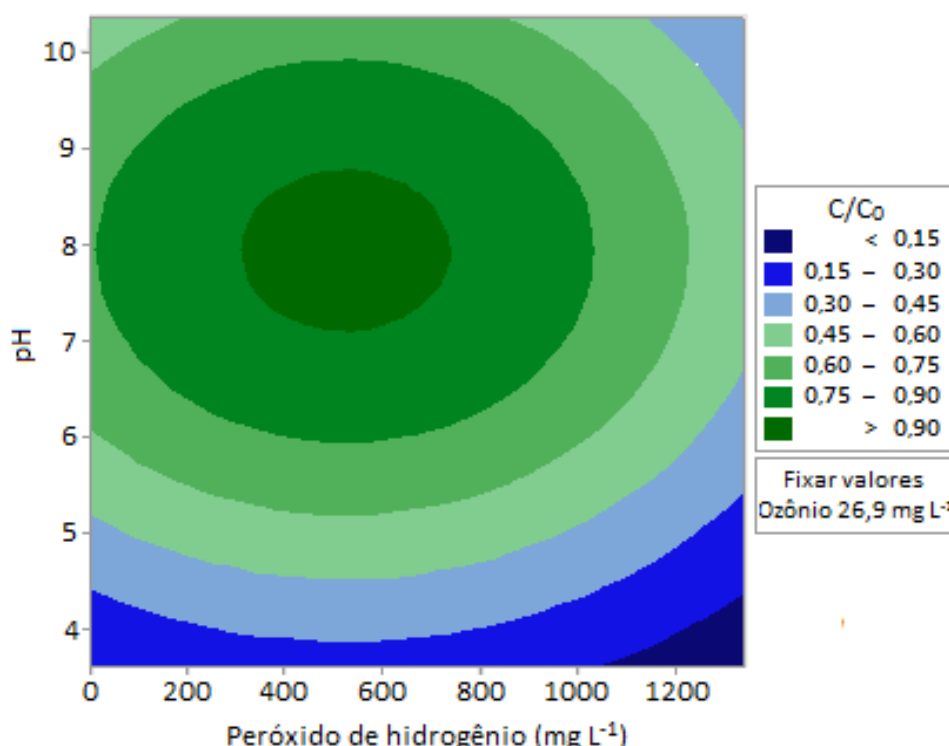


Figura 4.6 - Gráfico de contorno mostrando o efeito da Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e do pH sobre a concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ), mantendo a Concentração de Ozônio fixa no ponto central ( $26,9 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Pela análise do gráfico de contorno (Figura 4.6), pode-se verificar que utilizando uma concentração de ozônio de  $26,9 \text{ mg L}^{-1}$  (ponto central) o tratamento do efluente sintético de laticínios foi mais eficiente em baixos valores de pH, independente da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada. Resultado semelhante foi observado por Torres-Sanchez et al. (2014) ao ozonizarem efluente sintético de laticínios, utilizando o processo combinado de ozônio e Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), em meio ácido (pH 3), estes autores verificaram uma redução de até 30% da DQO do efluente em 25 min de tratamento.

Por outro lado, o tratamento utilizando-se ozônio ( $26,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) em meio básico, apresentou-se vantajosa para a remoção da DQO somente em elevadas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  combinadas com altos níveis de pH ( $\text{pH} > 9$ ), onde apresentou um comportamento quadrático, indicando um “fundo de vale” para valores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  próximos a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .

Uma possível explicação para que em meio ácido ter-se alcançado melhores resultados na remoção da DQO do efluente lácteo, segundo Santos (2006), tem relação com a adição de ácidos e bases fortes utilizados para a correção do pH do efluente sintético, pois estes provocam um aumento na concentração de íons na solução. Os íons  $H^+$  ou  $OH^-$  reagem com radicais presentes na superfície dos coloides, reduzindo a carga superficial da partícula e possibilitando a coagulação ao atingir o ponto isoelétrico.

Ainda, de acordo com Quick e Matusky (1972) apud Loures (2011) a caseína, proteína que representa a maior parcela do leite (cerca de 80%), apresenta ponto isoelétrico médio em pH 4,6, assim a este pH as caseínas encontram-se em seu ponto de menor solubilidade devido a redução das repulsões intermoleculares.

Com isso, parte da carga orgânica está sendo removida por flotação (partículas presentes em suspensão são aderidas as bolhas de gás ozônio geradas no frasco lavador) este agregado (bolha - partícula) possui uma densidade menor que a da suspensão, desse modo, irá emergir na solução aquosa podendo ser removido fisicamente.

#### **4.3.2. Degradação da DQO do efluente sintético de laticínios pelo processo de flotação/ozonização catalisado pelo $Mn^{2+}$**

Na Figura 4.7 está representado o gráfico de Pareto correspondente à regressão realizada, onde apresenta-se a importância estatística de cada termo da equação, para níveis  $\alpha$  iguais à 5 e 10%.

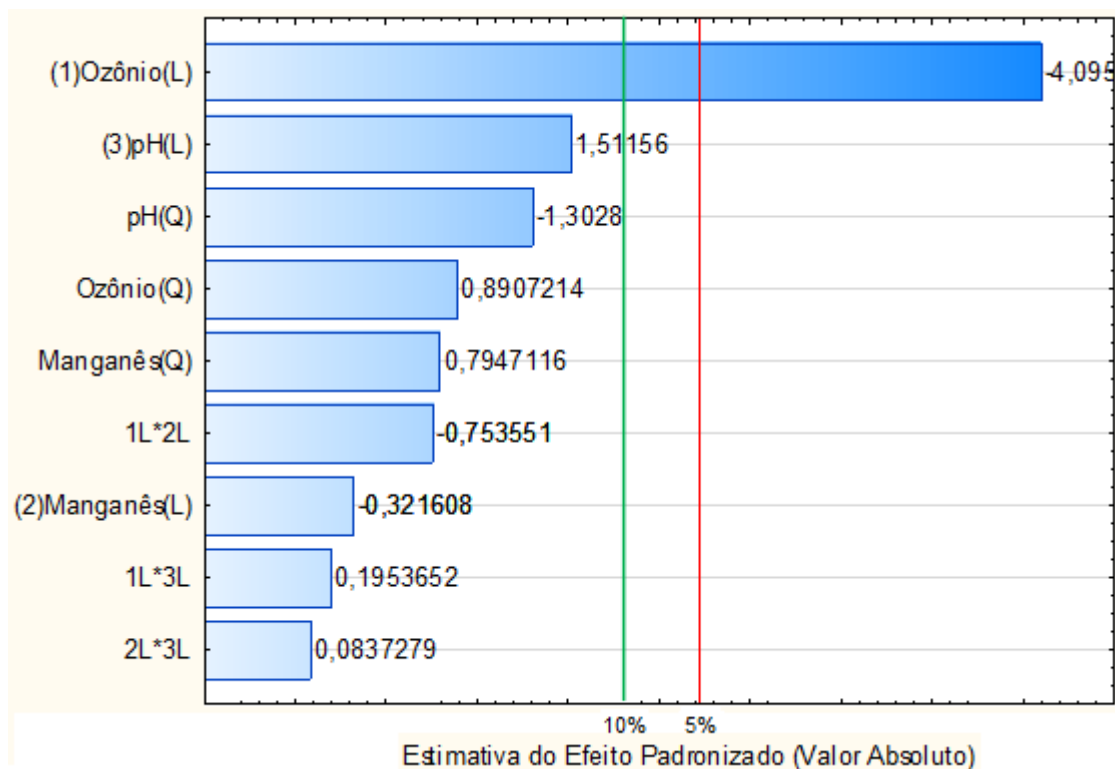


Figura 4.7 - Gráfico de Pareto correspondente à regressão realizada para a degradação da DQO do efluente sintético de laticínios, utilizando a flotação/ozonização catalisada pelo  $Mn^{2+}$ .

Conforme pode ser observado pela Figura 4.7, a tentativa de ajuste de um modelo de regressão quadrático completo, não foi bem sucedida. O valor de  $R^2$  ajustado foi equivalente a 42,91% e só observou-se significância para o termo linear da concentração de ozônio.

Desse modo, optou-se pela retirada da maioria dos termos, concomitante à adoção de uma resposta transformada (transformação de Box-Cox, considerando-se  $\lambda = 0,5$ ). Na Figura 4.8 está apresentado o gráfico de Pareto correspondente à regressão realizada. Ressalta-se que os termos ligados à variável pH só são considerados significativos ao nível de 10%.

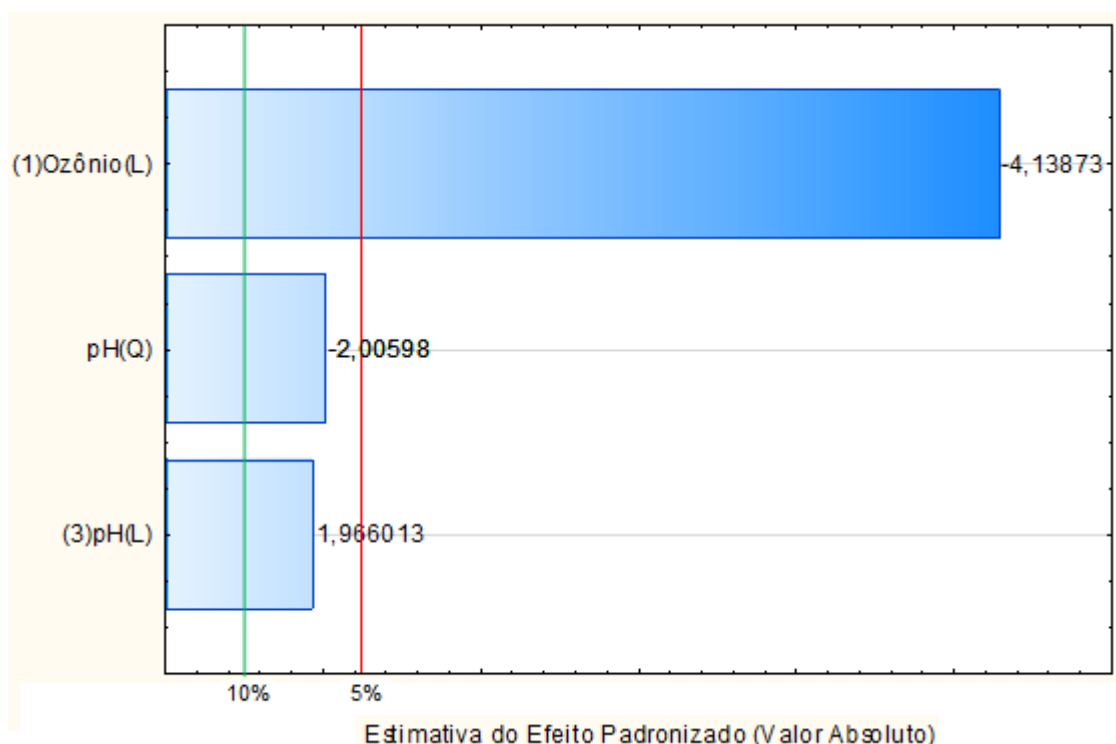


Figura 4.8 – Gráfico de Pareto correspondente à resposta transformada (transformação de Box-Cox, considerando-se  $\lambda = 0,5$ ) para a degradação da DQO do efluente sintético de laticínios, utilizando-se a flotação/ozonização catalisada pelo  $Mn^{2+}$ .

Na Tabela 4.8 estão apresentados os valores dos coeficientes usados para a avaliação da qualidade do ajuste do modelo aos dados observados.

Tabela 4.8 - Valores dos coeficientes utilizados para a avaliação da qualidade do ajuste dos modelos aos dados

| Modelo/Estatística           | Modelo com resposta transformada |
|------------------------------|----------------------------------|
| $R^2$ (%)                    | 61,08                            |
| $R^2$ ajustado (%)           | 53,78                            |
| Fcalc/Ftab (regressão)       | 2,88                             |
| Fcalc/Ftab (falta de ajuste) | 9,17                             |
| S (erro padrão da regressão) | 0,0728                           |

A Análise de Variância (ANOVA) do modelo de regressão é apresentada na Tabela 4.9:



Tabela 4.9 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo de regressão para a eficiência de remoção da DQO do efluente sintético de laticínios tratado pelo processo de flotação concomitante à ozonização catalisada pelo  $Mn^{2+}$ .

| Fonte de Variação | G. L. | Soma dos Quadrados | Quadrado Médio | F <sub>calculado</sub> | F <sub>tabelado</sub> | R <sup>2</sup> (%) |
|-------------------|-------|--------------------|----------------|------------------------|-----------------------|--------------------|
| Regressão         | 3     | 0,1329             | 0,0443         | 8,36*                  | 3,24                  | 61,08              |
| Resíduo           | 16    | 0,0848             | 0,0053         |                        |                       |                    |
| Falta de Ajuste   | 11    | 0,0837             | 0,0076         | 38,00*                 | 4,70                  |                    |
| Erro Puro         | 5     | 0,0011             | 0,0002         |                        |                       |                    |
| Total             | 19    | 0,2177             |                |                        |                       |                    |

G.L – Graus de Liberdade

\* Valores Significativos à 5% de probabilidade

De acordo com a Tabela 4.9 o modelo de regressão apresentou F calculado superior ao F tabelado, com isso mostrou-se significativo a 95% de confiança. Apesar da falta de ajuste ter se apresentado significativa, o valor obtido para o quadrado médio do erro puro foi muito baixo (0,0002), assim o modelo poderá ser considerado válido para fins preditivos.

O coeficiente de determinação obtido mostrou que apenas 61,08% dos dados observados podem ser explicados por ele. Segundo Barros Neto et al. (2007), modelos com R<sup>2</sup> superiores a 60% podem ser usados para fins preditivos.

Percebe-se claramente que o ajuste deste modelo, mesmo após transformação da variável resposta, foi de qualidade inferior ao experimento utilizado-se a flotação/ozonização combinada com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Outro indicativo da baixa resposta da modelagem é a razão F<sub>calc</sub>/F<sub>tab</sub> da regressão, igual à 2,88. Segundo Barros Neto et al. (2007) bons ajustes apresentam F<sub>calc</sub>/F<sub>tab</sub> maior ou igual à 4.

Mesmo considerando-se o baixo valor de R<sup>2</sup> obtido, foi possível determinar os coeficientes de regressão, podendo-se apresentar o modelo com as variáveis não codificadas. O modelo matemático empírico, encontrado para representar a raiz da concentração relativa de DQO em função das concentrações de ozônio e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e do pH do meio, com seus respectivos coeficientes estatísticos está apresentado na Equação 4.5.

$$(C/C_0)^{0,5} = 0,409 - 0,005 O_3 + 0,152 \text{ pH} - 0,009 \text{ pH} \cdot \text{pH} \quad 4.5$$

Conforme observado na Figura 4.8 e na Equação 4.5, a concentração de  $Mn^{2+}$  adicionada para catalisar o tratamento de flotação/ozonização não apresentou-se significativa para a remoção de DQO do efluente sintético de laticínios. Assim, os gráficos de contorno referentes ao  $Mn^{2+}$  não serão apresentados.

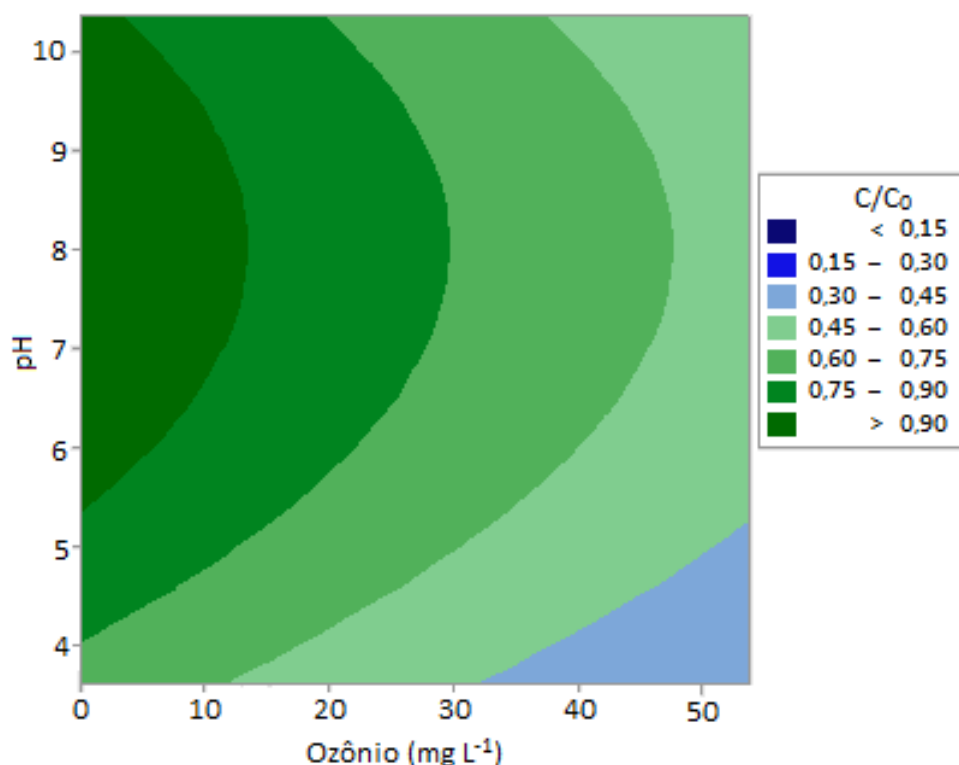
Resultados diferentes foram observados por Ni et al. (2002), Assalin et al. (2006) e Mahmoud e Freire (2007), estes autores verificaram que a adição de  $Mn^{2+}$ , em concentrações superiores a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , como catalisador da ozonização de efluentes foi mais eficiente na remoção de carbono orgânico total (COT) comparativamente ao processo de ozonização convencional.

Foi verificado que independente da concentração de  $Mn^{2+}$  utilizada no experimento, as melhores eficiências de degradação da DQO do efluente foi alcançada em meio ácido ( $\text{pH} < 4$ ). Assalin et al. (2006) também compararam a eficiência de degradação do COT pelo processo de ozonização convencional e catalisada pelo íon metálico  $Mn^{2+}$  (concentração de  $Mn^{2+}$  de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) em meio ácido ( $\text{pH} 3$ ). A ozonização catalítica potencializou a remoção da carga orgânica elevando de 4% para 63% a eficiência, em apenas sete minutos de ozonização.

A adição de metais no processo de ozonização aumenta a formação de radicais hidroxilas segundo o mecanismo de complexação proposto por Pines e Reckhow (2002), além de atuarem como inibidores de determinados ânions (carbonatos e bicarbonatos) capazes de interferir na capacidade de oxidação dos radicais hidroxilas (Assalin et al., 2006).

Uma explicação para o inexpressivo efeito do catalisador durante o processo de ozonização seria a baixa concentração de  $Mn^{2+}$  utilizada neste experimento ( $\leq 0,040 \text{ mg L}^{-1}$ ). Segundo Xiao et al. (2012), concentrações de  $Mn^{2+}$  superiores a  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  são eficientes no auxílio do ozônio na degradação de compostos de difícil degradação. Por outro lado, estes mesmos autores verificaram que concentrações superiores a  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  não apresentam aumento de eficiência significativa.

Na Figura 4.9 apresenta-se o gráfico de contorno para a concentração relativa  $C/C_0$  da DQO, onde se avaliou a variação do pH e da concentração do gás ozônio.



| Figura 4.9 – Gráfico de Contorno mostrando o efeito da Concentração de ozônio e do pH sobre a concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ).

Observa-se pela Figura 4.9 que o aumento da concentração de ozônio influencia positivamente na remoção da matéria orgânica do efluente sintético de laticínios. Verifica-se também que em meio ácido o tratamento apresenta-se mais eficiente.

Como explicado para o tratamento combinado  $O_3/H_2O_2$ , onde também apresentou melhores resultados em meio ácido, parte desse resultado pode ser explicada pela remoção da carga orgânica devido a capacidade de coagulação da caseína em meio ácido. Assim, parte da DQO do efluente sintético foi removida por flotação no frasco lavador.

#### 4.3.3. Otimização do processo flotação/ozonização combinado com o $H_2O_2$ e o catalisado pelo $Mn^{2+}$ de acordo com as suas respectivas variáveis independentes utilizando a função desejabilidade

A estimativa das condições ótimas para a remoção da DQO do efluente sintético de laticínios foi realizada com base no modelo estatístico proposto e

com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada “função desejabilidade”. As Tabelas 4.10 e 4.11 resumem a programação estabelecida no *software Statistica* para a entrada dos valores numéricos necessários à otimização da remoção da DQO. São especificados os valores numéricos limites e expoentes que determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado.

Tabela 4.10 - Parâmetros utilizados na otimização da concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ) para o processo de flotação/ozonização combinado com o  $H_2O_2$

| Resposta | LI   | D    | M    | D    | LS   | D    | S<br>Param. | T<br>Param. |
|----------|------|------|------|------|------|------|-------------|-------------|
| $C/C_0$  | 0,01 | 1,00 | 0,59 | 0,50 | 0,95 | 0,00 | 1,00        | 1,00        |

Limite mínimo – LI; Limite Mediano – M; Limite Superior – LS

Tabela 4.11 - Parâmetros utilizados na otimização da concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ) para o processo de flotação/ozonização catalisado pelo  $Mn^{2+}$

| Resposta | LI   | D    | M    | D    | LS   | D    | S<br>Param. | T<br>Param. |
|----------|------|------|------|------|------|------|-------------|-------------|
| $C/C_0$  | 0,01 | 1,00 | 0,63 | 0,50 | 0,95 | 0,00 | 1,00        | 1,00        |

Limite mínimo – LI; Limite Mediano – M; Limite Superior – LS

Os perfis de desejabilidade são obtidos via função estatística do *software Statistica* denominada “perfis para valores preditos e desejabilidade”. As Figuras 4.10 e 4.11 representam os diagramas da função desejabilidade para a descrição das condições otimizadas para a concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ) após a flotação/ozonização combinada com o  $H_2O_2$  e a flotação/ozonização catalisada pelo  $Mn^{2+}$ , respectivamente, dentro das faixas de valores estabelecidas nos ensaios experimentais.

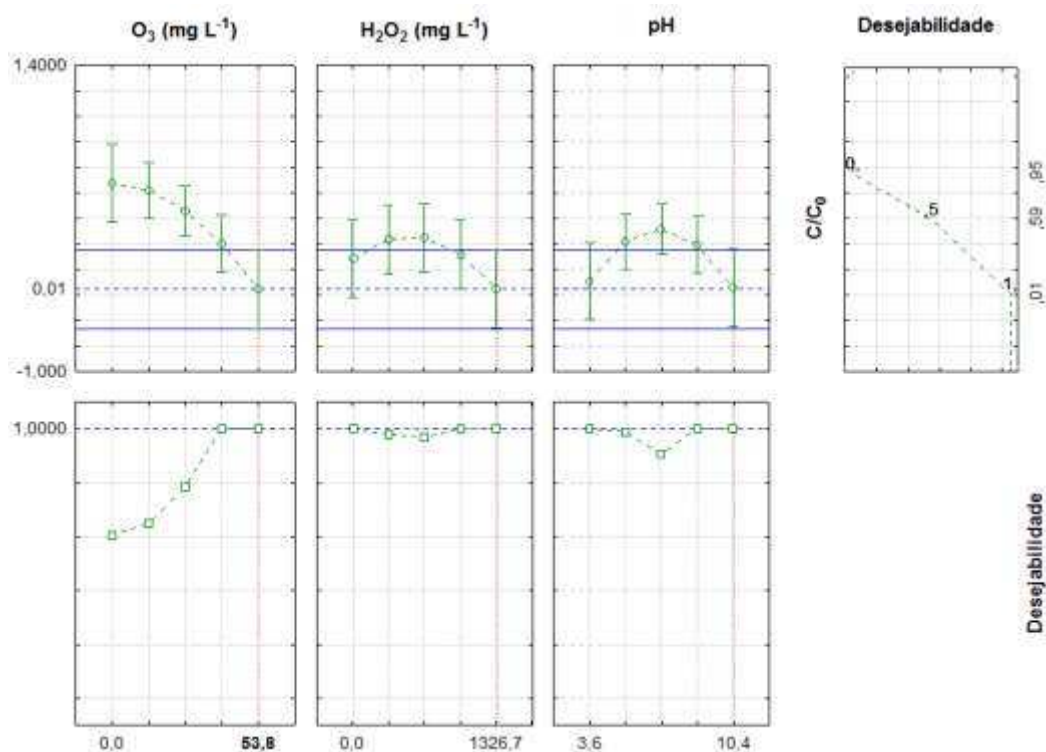


Figura 4.10 - Perfis para os valores preditos e desejabilidade para concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ), obtidas com o processo flotação/ozonização combinado com o  $H_2O_2$ .

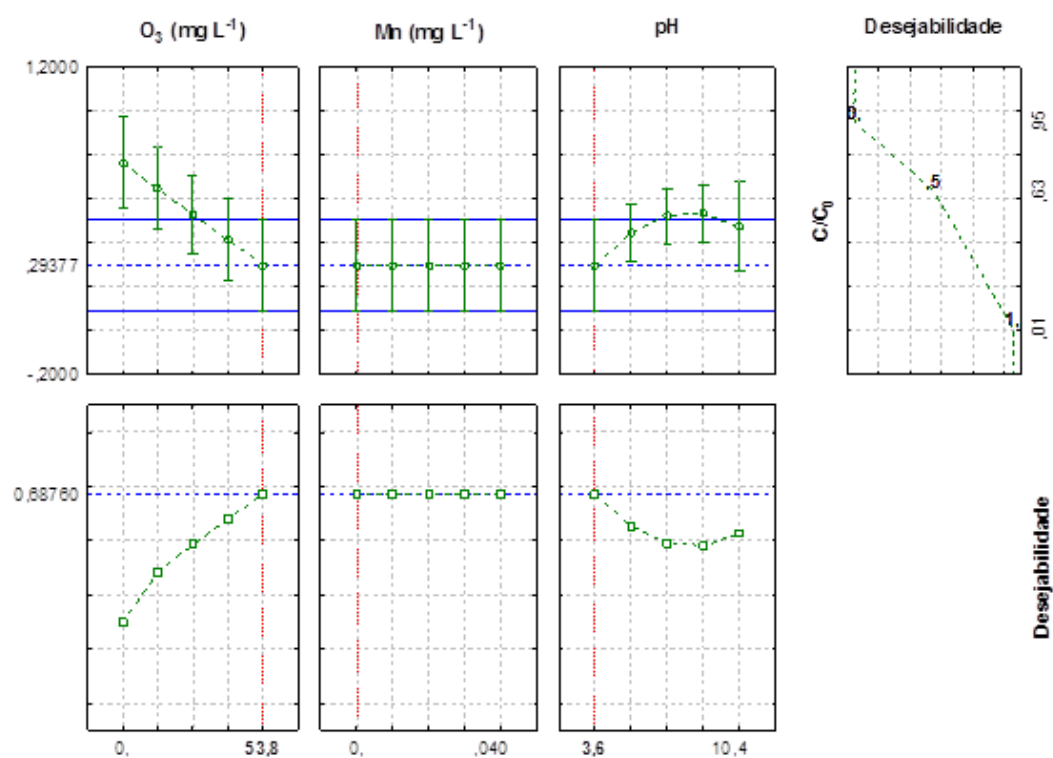


Figura 4.11 - Perfis para os valores preditos e desejabilidade para concentração relativa da DQO ( $C/C_0$ ), obtidos com o processo flotação/ozonização catalisado pelo  $Mn^{2+}$ .

São dois os grupos de gráficos que podem ser observados. Os localizados acima em que se deparam os valores desejáveis para os três fatores de interesse considerando o limite de confiança referente ao valor ótimo. E o segundo grupo, onde se apresentam somente as tendências reveladas pelos fatores onde a linha azul tracejada representa o valor ótimo (Figuras 4.10 e 4.11). O perfil localizado à direita mostra a faixa da resposta de desejabilidade ( $0 < D < 1$ ) quanto maior o valor de D, mais conveniente é a resposta do sistema, ou seja, o valor máximo de D é a condição otimizada do sistema.

As linhas verticais pontilhadas presentes nos gráficos correspondem aos valores ótimos dos parâmetros estudados.

De acordo com a Figura 4.10, onde se utilizou o processo de flotação/ozonização combinado com o  $H_2O_2$ , para um pH elevado do efluente sintético de laticínios ( $pH > 9,0$ ), a concentração de ozônio necessária para se obter a desejabilidade ideal ( $D = 1,0$ ) deverá ser superior a  $42,9 \text{ mg L}^{-1}$ , com concentração de  $H_2O_2$  superior a  $1071,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

Em relação à flotação/ozonização catalizada pelo  $Mn^{2+}$ , o gráfico de desejabilidade (Figura 4.11) sugere como valores ótimos para se obter a melhor eficiência de remoção da DQO ( $D = 0,6876$ ) a utilização de  $53,8 \text{ mg L}^{-1}$  de  $O_3$  qualquer concentração de  $Mn^{2+}$  (0 a  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ ) e pH 3,6.

Fazendo uso da função desejabilidade pode-se obter também as Tabelas 4.12 e 4.13, onde são apresentadas possíveis soluções baseadas nos pontos ótimos encontrados para os processos de flotação/ozonização combinada com o  $H_2O_2$  e a catalisada pelo  $Mn^{2+}$ , respectivamente.

Tabela 4.12 – Exemplos de valores das variáveis independentes que resultam em uma desejabilidade ideal para o processo de flotação/ozonização combinada com o  $H_2O_2$

| Solução | $[O_3] - \text{mg L}^{-1}$ | $[H_2O_2] - \text{mg L}^{-1}$ | pH   | Desejabilidade - D |
|---------|----------------------------|-------------------------------|------|--------------------|
| 1       | 6,4                        | 1343,6                        | 3,6  | 1,00               |
| 2       | 0,5                        | 1326,4                        | 3,8  | 0,99               |
| 3       | 53,8                       | 1343,6                        | 10,4 | 0,98               |

Tabela 4.13 – Exemplo de valores das variáveis independentes que resultam em uma desejabilidade ideal para o processo de flotação/ozonização catalisado pelo  $Mn^{2+}$

| Solução | [O <sub>3</sub> ]-mg L <sup>-1</sup> | pH  | Desejabilidade - D |
|---------|--------------------------------------|-----|--------------------|
| 1       | 53,8                                 | 3,6 | 0,69               |

Analisando a Tabela 4.12 verifica-se que em meio fortemente ácido (soluções 1 e 2) não haveria necessidade de adição de ozônio. No entanto, em meio básico (solução 3) o tratamento deverá consistir de flotação combinada com elevada concentração de ozônio para que seja alcançada a remoção de DQO desejável.

Para o processo de flotação/ozonização catalisado pelo  $Mn^{2+}$  (Tabela 4.13), como já foi mencionado, o manganês não apresentou efeito significativo na remoção da DQO do efluente, logo, a função desejabilidade apresenta uma solução para obtenção de uma desejabilidade máxima para o processo, onde o ponto ótimo seria em elevadas concentrações de ozônio e meio ácido.

Com isso, sugere-se que novos experimentos sejam conduzidos avaliando-se as condições otimizadas de tratamento visando a viabilidade operacional e econômica do processo.

#### 4.4. CONCLUSÃO

- Para o processo de flotação/ozonização combinado com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o ponto ótimo do tratamento pode ser encontrado quando se utiliza elevadas concentrações de  $\text{O}_3$  (superior a  $42,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (superior a  $1071,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), em meio básico, ou em meio ácido ( $\text{pH} < 5,0$ ), no entanto, nessa condição a adição do gás ozônio poderá ser desprezada.
- No processo de flotação/ozonização catalisado pelo  $\text{Mn}^{2+}$ , a adição do metal  $\text{Mn}^{2+}$  não foi eficiente, assim a eficiência de remoção máxima da DQO pode ser obtida utilizando-se concentração de  $\text{O}_3$  de  $53,8 \text{ mg L}^{-1}$  em meio ácido ( $\text{pH } 3,6$ ), independente da concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  utilizada.
- No processo de flotação/ozonização combinado com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  obteve-se, no geral, melhores eficiências de remoção da DQO do efluente sintético, em comparação o processo de flotação/ozonização catalisado pelo  $\text{Mn}^{2+}$ .
- O meio ácido se mostrou mais eficiente para os dois processos ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$ ) em virtude da remoção da carga orgânica do efluente sintético, por meio da coagulação da caseína do leite, no qual foi removida posteriormente por flotação no frasco lavador de gás.



#### 4.5. REFERÊNCIAS

APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WPCF – Water Pollution Control Facility. Standard Methods for examination of water and wastewater. Washington, D. C.: Public Health Association, 2005.

APHA. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC. 2012.

ASSALIN, M. R., SILVA, P. L., DURAN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol, Química Nova, v. 29, p. 24-27, 2006.

ATKINSON, A.; DONEV, A. N. Optimum experimental designs. Oxford clarendon press, 1992.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. 3º ed. Campinas: Editora Unicamp, 2007.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios para recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. Brazilian Journal Food Technology, v. 15, p. 352-362, 2012.

CAVALCANTE, A. M. Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo. 145f. (Dissertação em Ciências em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. Journal of Hazardous Materials. p.730–734. 2010.

DALLAGO, R.M.; DI LUCIO, M.; KÜHN, M.E.; KREBS, J.; DO NASCIMENTO, M.S.; BENAZZI, T.L.; VENQUIARUTO, L.D.; MORES, R. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente de laticínio. Erechim, Perspectiva, v.36, n.135, p.101-111, 2012.

BALCIOGLU, I.A; ÖTKER, M. Treatment of Pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. Chemosphere, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. Process Biochemistry, v. 40, p. 2583–2595, 2005.

GLAZE, W.H.; KWANG, J.W. & CHAPIN, D.H. Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Science and Engineering, v. 9, p. 335-352, 1987.

GRACIA, R.; ARAGUES, J.L.; OVELLEIRO, J.L. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their Ozonation by-products. Ozone Science Engineering. v. 18, n. 3, p. 195-208, 1996.

GRIZOTTO, R. K.; BRUNS, R. E.; AGUIRRE, J. M.; BATISTA, G. Optimization by the surface methodology of technological parameters for the production of

restructures and dried fruit made from concentrated papaya pulp. Food Science and Technology, Campinas, v. 25, n. 1, p. 158-164, 2005.

HEWES, C. G.; DAVISON, R. R. Renovation of wastewater by ozonation, Water AIChE Symposium Series, v. 129, p. 71-80, 1972.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURAN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. Química Nova, v. 22, n. 3, p. 425-428, 1999.

LEAL, M. C. M. R.; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M. C.; SANT'ANNA Jr, G. L. Effect of enzymatic hydrolysis on anaerobic treatment of dairy wastewater. Process Biochemistry, v. 41, n. 5, p. 1173 – 1178, 2006.

LOURES, C. C. A. Estudo da aplicação de UV/FENTON ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) no tratamento de laticínio. 229p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2010.

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

MATOS, A.T.; ABRAHÃO, S.S.; BORGES, A.C.; MATOS, M.P. Influência da taxa de carga orgânica no desempenho de sistemas alagados construídos cultivados com forrageiras. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v.15. n.01, p.83-92, 2010.

MATOS, A.T.; ABRAHAO, S.S.; PEREIRA, O.G. Desempenho agrônomo de capim-napier (*Pennisetum purpureum*) cultivado em sistemas alagados construídos. Engenharia na Agricultura, Viçosa, v.19, n.5, set./out. 2011.

MELO, S. A. S.; TROVO, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. Química Nova, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

NI, C. H.; CHEN, J. N.; YANG, P. Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions, Water Science & Technology, v. 47, n. 1, p. 77-82, 2002.

OHLWEILER, O. A. Teoria e prática da análise quantitativa inorgânica. Brasília: Universidade de Brasília, v. 2, 1968.

OLIVEIRA, D. M. E.; LEÃO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de fenton. Química Nova, v. 32, n. 9, p. 2282-2286, 2009.

PINES, D. S.; RECKHOW, D. A. Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid, Environmental Science Technology, v. 36, n. 19, p. 4046-4051, 2002.

QUICK, L.; MATUSKY, D. Packed tower trickling filtration for whey effluente. Libraries Australia, 179p, 1972.

SANTOS, H. R. Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leite expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação. 2006. 330 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

SCHOENELL, E. K. Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários. 2013. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), 2013.

SENGIL, I.A.; OZACAR, M. Treatment of dairy wastwaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. Journal Hazardous Materials. v. 137, p. 1197-1205, 2006.

SILVA, F.K; EYNG, J. O. Tratamento de águas residuais de indústria de laticínios: um estudo comparativo entre os métodos de tratamento com biofiltro e com o sistema convencional de lagoas. Unisul, v. 1, n. 2, p. 4-2, 2013.

TORRES-SÁNCHEZ, A. L.; LÓPEZ-CERVERA, S. J.; LA ROSA, C.; VEGA, M. M.; SANTOYO, M. M.; HERNANDEZ, J. M. P. Electrocoagulation process coupled with advance oxidation techniques to treatment of dairy industry wastewater, International Journal of Electrochemical Science v. 9, n. 7, p. 6103 – 6112, 2014.

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

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, v. 37, n. 7, p. 1443-1467, 2003.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. Desalination, v.219, p.190-202, 2008.

WASZCZYNSKYJ, K.; NELSEN, T. Collaborative study on sensory and volatile compound analysis of oils. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 73, n. 2, p. 157-166. 1996.

## **5. Cinética de degradação da matéria orgânica de efluente de laticínios pelo processo de flotação/ozonização**

### **RESUMO**

Neste estudo avaliou-se o ajuste de quatro modelos cinéticos (modelo de escoamento pistonado, mistura completa, assintótico ou residual e de Chan e Chu (2003)) e seus respectivos parâmetros, na degradação da matéria orgânica presente no efluente de laticínios pelo processo físico-químico de flotação e ozonização. O tratamento foi realizado sob diferentes pHs (3,6; 7,0 e 10,4), além da ozonização catalisada pelo manganês ( $Mn^{2+}$ ) em meio neutro. Foi observado que em meio ácido ocorreram as melhores eficiências de remoção da demanda química de oxigênio (DQO), tendo sido obtida uma remoção superior a 75% em 20 min de tratamento. Não houve diferença significativa em relação à adição de  $Mn^{2+}$  ao processo físico-químico. Os modelos que mais se ajustaram aos dados experimentais, para todos os tratamentos realizados, foram o modelo assintótico e o de Chan e Chu (2003). O tratamento em meio ácido foi o que apresentou as maiores valores dos parâmetros cinéticos para os modelos ajustados, obtendo-se para o modelo assintótico, coeficiente  $k$  igual a  $0,2394 \text{ min}^{-1}$ , e para o modelo de Chan e Chu (2003), coeficiente cinético  $1/p$  de  $0,4816 \text{ min}^{-1}$ , apresentando para ambos os modelos um coeficiente de correlação superior a 99%. Com a flotação/ozonização do efluente bruto natural, em pH 3,6 durante 20 min, foram obtidas eficiências de degradação de DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total ( $N_T$ ) e turbidez da ordem de 97%, 97%, 12% e 91%, respectivamente, atendendo assim aos padrões de lançamento do CONAMA 430/2011, exceto para o  $N_T$ .

**Palavras-chave:** modelo assintótico, modelo de Chan e Chu, POA.

## 5.1. INTRODUÇÃO

As águas residuárias da indústria de laticínio contêm elevada concentração de nutrientes e matéria orgânica, se comparada com os efluentes domésticos. Segundo Geary e Moore (1999) a matéria orgânica é o principal agente poluidor desses efluentes. No entanto, outros poluentes como óleos e graxas, sólidos em suspensão também estão presentes em elevada concentração (Mendes et al., 2005; Silva e Eyng, 2013).

Para minimizar os impactos causados nos recursos hídricos em decorrência do lançamento de efluentes não tratados, novas tecnologias são demandadas. Nas últimas décadas, tem-se utilizado os Processos Oxidativos Avançados (POAs) como alternativa para o tratamento de efluentes de diversos processos industriais (Duguet et al., 1990; Bijan e Mohseni, 2004; Assalin et al., 2006; Catalkaya et al., 2007; Du Plessis et al., 2007; Goi et al., 2009; Laszlo et al., 2009; Tripathi et al., 2011; Avsar et al., 2012; Wu et al., 2012).

Os Processos Oxidativos Avançados são processos químicos de tratamento, onde são geradas espécies reativas, como o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são capazes de oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes nos efluentes. Os POAs podem ser usados em diversas etapas do tratamento de efluentes e até mesmo de maneira acoplada ou concomitante à outros processos. No caso específico da indústria de laticínios, tem-se verificado nos últimos anos uma intensificação do uso da flotação, seja por ar disperso ou dissolvido. Na literatura internacional, algumas iniciativas de uso de flotação com ozônio já são registradas (JIN et al., 2006; Lee et al., 2008; Kim et al., 2011).

O ozônio é um POA capaz de reagir com diversos compostos orgânicos, por apresentar elevado potencial de oxidação. Segundo Gottschalk et al. (2000), na ozonização em meio ácido ( $\text{pH} < 4$ ) predomina o mecanismo de reação direta, ou seja, via ozônio molecular. À medida que o valor do pH aumenta, maior quantidade de radicais  $\bullet\text{OH}$  são formados. Para valores de pH acima de 10 a decomposição do ozônio em radicais  $\bullet\text{OH}$  é instantânea e o mecanismo de reação indireta (via radicais hidroxilas) predomina. Contudo, em pH em torno de 7 podem ocorrer as duas reações, tanto a direta quanto a indireta, devido a presença dos dois agentes oxidantes.

Os radicais hidroxilas apresentam potencial de oxidação superior e menor seletividade que ozônio molecular, sendo capazes de oxidar uma ampla gama de compostos (Beltran, 2004). No entanto, a reação indireta pode ser inibida na presença de carbonatos ou bicarbonatos, pois estes sais são “sequestradores” de radicais hidroxilas, podendo comprometer a eficiência da ozonização (Beltran, 2004).

A maioria dos compostos presentes nos efluentes reage diretamente com o ozônio em reações com constantes de velocidade extremamente elevadas, o que indicaria sua utilização na redução ou eliminação desses compostos indesejáveis (Beltrán, 2004).

O conhecimento das velocidades das reações que ocorrem em estações de tratamento de efluentes é importante para o projeto e operações que ocorrem nos reatores (von Sperling, 2005).

A formação ou o desaparecimento dos compostos presentes nos efluentes são descritos como taxa da reação  $r$ , e a relação entre a taxa da reação, concentração do reagente e a ordem da reação pode ser descrita como na Equação 5.1 (von Sperling, 2005):

$$r = kC^n \quad (5.1)$$

Onde:

$r$  = taxa de reação ( $M L^{-3} T^{-1}$ )

$k$  = coeficiente da reação (unidade dependente da ordem de reação)

$C$  = concentração do reagente ( $M L^{-3}$ )

$n$  = ordem da reação

Nas reações de ordem zero ( $n = 0$ ), a taxa de reação é independente do reagente; a reação de ordem 1 possui uma taxa de reação diretamente proporcional à concentração do reagente; e a reação de ordem 2 apresenta uma taxa de reação proporcional ao quadrado da concentração do reagente.

Segundo von Sperling (2005) em sistemas de tratamento de esgotos as reações mais encontradas são as de ordens 0 e 1. As reações de segunda ordem ocorrem somente para alguns efluentes industriais específicos. Em laboratório, a determinação de taxas de degradação de alguns compostos pode conduzir também a ordens fracionárias.

Encontram-se na literatura trabalhos que relatam que o modelo cinético de primeira ordem descreve de maneira eficiente a remoção de diferentes compostos presentes nos efluentes industriais pelo processo de ozonização. No estudo feito por Hassani et al. (2013) tratando efluentes industriais contendo o composto tóxico Etilenoglicol (EG) pelo processo de ozonização, os autores utilizaram cinética de primeira ordem para descrever a remoção do EG e encontraram coeficientes de determinação elevados ( $R^2 > 0,92$ ) para concentrações de ozônio variando de 5-1500 mg L<sup>-1</sup>.

Giri et al. (2010) também observaram elevados valores de coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,98$ ) quando utilizaram modelo cinético de primeira ordem para descrever a degradação de compostos farmacêuticos via POAs (O<sub>3</sub>; O<sub>3</sub>/UV; O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>), em meio ácido (pH≈4,5).

A remoção da cor de efluente de melaço por meio do processo de ozonização foi estudada por Pena et al. (2003), e os autores verificaram que caso a concentração de ozônio for mantida constante no meio líquido, a velocidade de reação do substrato orgânico seguirá uma equação de primeira ordem.

Chan e Chu (2003) propuseram um modelo cinético não-linear de pseudo primeira ordem para descrever a degradação de pesticidas pelo reagente Fenton. Os resultados da regressão apresentaram  $R^2$  variando de 0,99 a 1,0, indicando que a cinética de degradação foi bem descrita pelo modelo proposto.

O modelo cinético de primeira ordem, segundo Kincanon e Mcanally (2004), é aplicado quando se presume que as transformações químicas são irreversíveis, considerando que a taxa de reação é homogênea, e que são sistemas estáveis com modelo hidráulico de escoamento do tipo pistonado. No entanto, Brasil et al. (2007) verificaram que durante a degradação da matéria

orgânica o coeficiente de decaimento ( $k$ ) não é constante ao longo do tratamento, decrescendo do início para o final do tratamento. O decréscimo de  $k$  é relativo ao aumento da quantidade de matéria orgânica recalcitrante ao longo do tratamento.

Com isso, objetivou-se com este trabalho ajustar os modelos matemáticos de cinéticas de primeira ordem e estimar os respectivos parâmetros cinéticos para descrição da degradação da matéria orgânica em efluente sintéticos de laticínios pelo ozônio.

## **5.2. 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.

### **5.2.1. Preparação do efluente sintético de laticínios**

A fim de simular o efluente da indústria de laticínios, foi utilizado efluente sintético, obtido pela adição de leite integral em água destilada, de modo a obter uma concentração de aproximadamente  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO (Brião e Tavares, 2007).

Após a preparação da solução sintética a alcalinidade da amostra foi medida, encontrando-se um valor médio de  $75,56 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ . Esta análise é importante para explicar a presença de carbonatos que podem estar interferindo no tratamento.

### **5.2.2. Obtenção do gás ozônio**

O gás ozônio foi obtido por meio do gerador de ozônio Modelo O&L 10.0 RM, Figura 5.1, desenvolvido pela empresa Ozone & Life®, São Paulo. No processo de geração do gás, foi utilizado como insumo oxigênio, passando-o através de um reator, onde ocorreu a Descarga por Barreira Dielétrica (DBD). Este tipo de descarga é produzida ao aplicar uma voltagem



entre dois eletrodos paralelos, tendo entre eles um dielétrico (vidro) e um espaço livre por onde o oxigênio flui. Neste espaço livre é produzida uma descarga elétrica em forma de filamentos, onde são gerados elétrons com energia suficiente para produzir a quebra das moléculas de oxigênio, formando o ozônio ( $O_3$ ). O oxigênio utilizado como insumo foi obtido a partir de um concentrador instalado no corpo do gerador de ozônio.

A produção de ozônio foi regulada em função da frequência de oscilação da descarga elétrica e do fluxo de oxigênio, sendo ajustados por um potenciômetro e um rotâmetro, respectivamente, no próprio gerador.



Figura 5.1 - Gerador de ozônio utilizado no tratamento do efluente sintético de laticínios.

### 5.2.3. Quantificação do gás ozônio

O método utilizado para quantificar a concentração de gás ozônio foi o iodométrico, pela titulação indireta (APHA, 2005), conforme recomendado pela International Ozone Association. Este método consiste no borbulhamento do gás ozônio residual, durante um minuto, em 50 mL de solução de iodeto de potássio, para ocorrer a liberação de iodo ( $I_2$ ). Para garantir a produção de  $I_2$ . Adiciona-se 2,5 mL de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , reduzindo assim o pH. Posteriormente, titula-se com tiosulfato de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  até que a coloração amarela do iodo se torne clara. Em seguida adiciona-se 1 mL de solução indicadora de amido 1% e titula-se até o desaparecimento da

coloração azul. Devido à rápida decomposição do gás ozônio, a quantificação da sua concentração no meio foi feita imediatamente depois do borbulhamento.

#### **5.2.4. Processo de flotação/ozonização**

O tratamento foi realizado em um frasco lavador, com capacidade de 1L, Figura 5.2, tendo no seu interior, próximo à base, um difusor poroso por onde o gás foi introduzido a um fluxo de  $1,0 \text{ L min}^{-1}$ .



Figura 5.2 - Frasco lavador que foi utilizado para o processo de flotação/ozonização do efluente sintético e bruto de laticínios.

#### **5.2.5. Tratamentos do efluente sintético de laticínios**

Tomaram-se em consideração os resultados encontrados no capítulo anterior para a obtenção dos tratamentos a serem utilizados no efluente sintético de laticínios.

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as condições a que foram submetidas às amostras do efluente sintético de laticínios para obtenção das constantes cinéticas.

Tabela 5.1 - Condições do efluente sintético de laticínios utilizados para se obter a cinética de degradação do material orgânico

| Tratamento | Concentração de Ozônio (mg L <sup>-1</sup> ) | Concentração do Manganês (mg L <sup>-1</sup> ) | pH   |
|------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|------|
| 1          | 42,0                                         | -                                              | 3,6  |
| 2          | 42,0                                         | -                                              | 7,0  |
| 3          | 42,0                                         | -                                              | 10,4 |
| 4          | 42,0                                         | 0,04                                           | 7,0  |

Os tratamentos foram feitos em batelada por um período de exposição ao ozônio de 240 min. Durante o tratamento, foram coletadas amostras nos períodos de 0, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 180 e 240 min. Para cada tratamento foram feitas três repetições.

#### 5.2.6. Modelos cinéticos

Para explicar a degradação do material orgânico presente em efluente sintético de laticínios foram testados quatro modelos cinéticos de primeira ordem ou modificados a partir destes, são eles: modelo de escoamento pistonado ou *plug-flow Reactor* (PFR), mistura completa ou *continuous stirred-tank reactor* (CSTR), modelo assintótico ou residual e o modelo de Chan e Chu (2003).

O modelo de escoamento em pistão, descrito pela Equação 5.2, é aplicado quando se considera um balanço de massa feito em condições de dispersão nula.

$$\frac{C}{C_a} = e^{(-kt_o)} \quad 5.2$$

em que,

C – Concentração efluente (M L<sup>-3</sup>);

C<sub>a</sub> – Concentração afluente (M L<sup>-3</sup>);

k- Coeficiente de reação de primeira ordem (T<sup>-1</sup>);

t<sub>o</sub> – Período de tratamento (T).

A Equação 5.3 descreve o modelo de mistura completa, que é utilizada quando a dispersão é considerada infinita.

$$\frac{C}{C_a} = \frac{1}{(1 + k t_o)} \quad 5.3$$

em que,

C – Concentração efluente (M L<sup>-3</sup>);

C<sub>a</sub> – Concentração afluente (M L<sup>-3</sup>);

k- Coeficiente de reação de primeira ordem (T<sup>-1</sup>);

t<sub>o</sub> – Período de tratamento (T).

No modelo conhecido como assintótico ou residual considera-se que uma concentração residual (recalcitrante) do poluente ficará no sistema (Equação 5.4).

$$C = (C_a - C_r)e^{-k t_o} + C_r \quad 5.4$$

onde,

C<sub>r</sub> – Concentração residual da matéria orgânica (M L<sup>-3</sup>).

para, C<sub>r</sub>/C<sub>a</sub> = C<sup>\*</sup>

Tem-se,

$$\frac{C}{C_a} = (1 - C^*)e^{-k t_o} + C^* \quad 5.5$$

A Equação 5.6 representa o modelo não linear de pseudo primeira ordem obtido por Chan e Chu (2003).

$$\frac{C}{C_a} = 1 - \left( \frac{t_o}{\rho + \sigma t_c} \right) \quad 5.6$$

em que,

1/ρ – Coeficiente experimental relacionada à cinética reacional (T<sup>-1</sup>);

$1/\sigma$  – Coeficiente experimental relacionada à capacidade de oxidação (adimensional).

O significado físico das constantes ( $\rho^{-1}$  e  $\sigma^{-1}$ ) pode ser obtido por meio da seguinte análise:

A derivada da Equação 5.6 em relação ao tempo obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{dC/C_a}{dt} = \left( \frac{-\rho}{(\rho + \sigma t)^2} \right) \quad 5.7$$

Para a condição limite de tempo tendendo a zero, na Equação 5.7, obtém-se:

$$\left. \frac{dC/C_a}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = -\frac{1}{\rho} \quad 5.8$$

Portanto, o inverso da constante  $\rho$  corresponde a uma taxa inicial de degradação da DQO, consequentemente quanto maior for  $\rho^{-1}$ , mais rápida é a remoção da DQO do efluente.

Para a condição limite de tempo tendendo infinito resulta na Equação 5.8. Portanto, o inverso de  $\sigma$  corresponde à máxima conversão possível ou máxima degradação da DQO.

Os modelos cinéticos estudados foram ajustados aos dados observados com auxílio do aplicativo Origin 9.1. A determinação dos coeficientes cinéticos foi feita via regressão não linear com a utilização do algoritmo de Levenbert Maquart.

#### **5.2.7. Processo de flotação/ozonização do efluente natural de laticínios**

Para validação dos dados obtidos com efluente sintético, as condições de melhor desempenho (tratamento 1, 2, 3 ou 4) foram utilizadas no efluente natural e análises físico-químicas foram realizadas.

O efluente natural foi obtido da Usina de Beneficiamento de Leite da Fundação Arthur Bernardes (Laticínios FUNARBE), localizada no Campus da UFV – Viçosa/MG, coletado em uma caixa de passagem na qual se acumula todo o efluente originado dos diversos setores de produção do laticínio.

O processo de flotação/ozonização foi realizado conforme descrito no item 3.2.4. O ozônio foi aplicado na concentração de 42 mg L<sup>-1</sup>, em meio ácido (pH 3,6), durante um período de 20 min.

As análises realizadas após o período de tratamento estão apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Análises realizadas nas amostras de efluente de laticínios antes e após o tratamento

| <b>Análises</b>                      | <b>Método</b>                                                                                 |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) | Quantificação do oxigênio dissolvido pelo método iodométrico (Processo Winkler) (APHA, 2012). |
| Demanda química de oxigênio (DQO)    | Método de oxidação química em refluxo fechado (APHA, 2012).                                   |
| Nitrogênio total (N <sub>T</sub> )   | Processo Kjeldahl com adição de ácido salicílico (Matos, 2012)                                |
| Turbidez                             | Turbidímetro de bancada (APHA, 2012).                                                         |

### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 5.3 são apresentados os valores médios, com os respectivos desvios-padrão, da remoção da DQO ao longo do período de tratamento para diferentes condições.

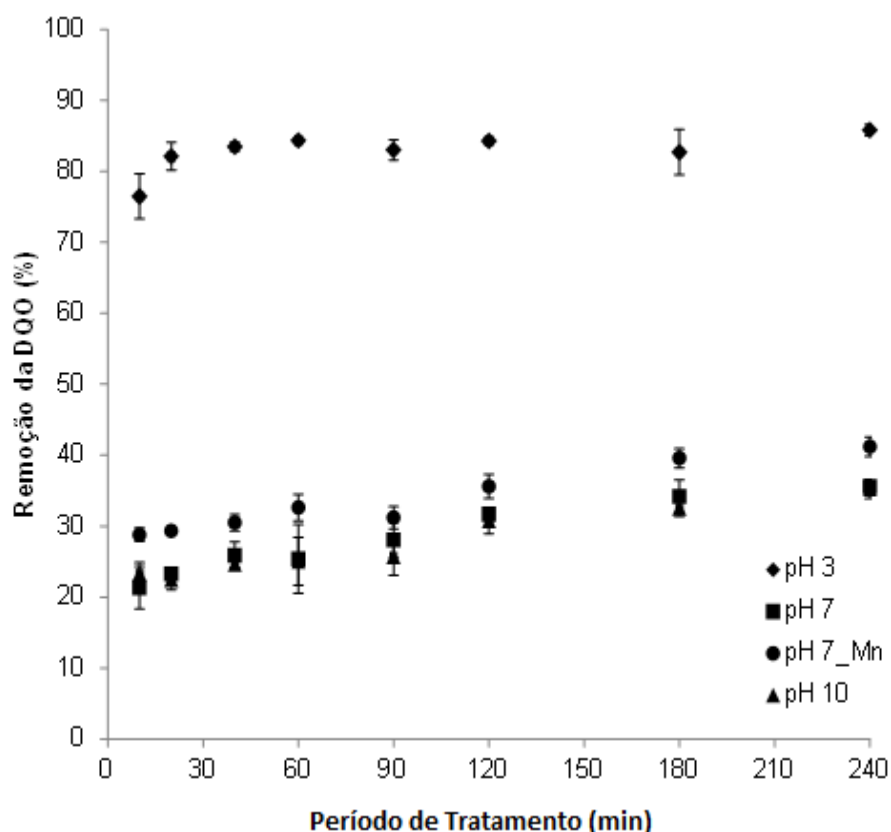


Figura 5.3 - Efeito do pH na remoção da DQO do efluente sintético de laticínios submetidos ao tratamento ( $42 \text{ mg L}^{-1}$  de ozônio).

Verifica-se pela Figura 5.3 que o efluente ácido (pH 3) apresentou melhores eficiências para a remoção da DQO, tendo sido obtida eficiência superior a 75% nos primeiros 10 min de tratamento.

Uma explicação para a reduzida eficiência da ozonização em pH 10,4 e 7,0 em comparação com o pH 3,6 pode ser pela presença de bicarbonatos e carbonatos no leite e, portanto em seus efluentes ( $[\text{CaCO}_3] = 75,56 \text{ mg L}^{-1}$ ). A presença de “sequestradores” de radicais hidroxilas tais como carbonatos, bicarbonatos e substâncias húmicas podem reduzir a eficiência dos processos de oxidação por esse agente oxidante ( $\cdot\text{OH}$ ), como na ozonização em pH elevado (Peyton e Glaze, 1988; Legrini et al., 1993; Masten e Davies, 1994).

No entanto, outra possível explicação para o meio ácido ter alcançado melhores resultados na remoção da DQO do efluente lácteo, segundo Santos (2006), tem relação com a adição de ácidos e bases fortes utilizados para a correção do pH do efluente sintético, pois estes provocam um aumento na concentração de íons na solução. Os íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  reagem com radicais

presentes na superfície dos coloides, reduzindo a carga superficial da partícula e possibilitando a coagulação ao atingir o ponto isoelétrico.

Ainda, de acordo com Quick e Matusky (1972) apud Loures (2011) a caseína, proteína que representa a maior parcela do leite (cerca de 80%), apresenta ponto isoelétrico médio em pH 4,6, assim a este pH as caseínas encontram-se em seu ponto de menor solubilidade devido a redução das repulsões intermoleculares.

Com isso, parte da carga orgânica está sendo removida por flotação (partículas presentes em suspensão são aderidas as bolhas de gás ozônio geradas no frasco lavador) este agregado (bolha - partícula) possui uma densidade menor que a da suspensão, desse modo, irá emergir na solução aquosa podendo ser removido fisicamente.

O efluente ozonizado em meio básico apresentou melhores resultados em relação ao efluente neutro, no entanto, durante os 240 min de ozonização a remoção da DQO não ultrapassou 42%. A adição do catalisador (Mn) não apresentou efeito expressivo na remoção da DQO do efluente.

Alguns autores (Ni et al., 2002; Assalin et al., 2006; Mahmoud e Freire, 2007) observaram melhoria na eficiência de remoção da carga orgânica de efluentes ao adicionarem o catalisador  $Mn^{2+}$ , em concentrações superiores a 1  $mg\ L^{-1}$ , ao processo de ozonização. Portanto, a não significância da adição do  $Mn^{2+}$  pode ser explicada pelas baixas concentrações ( $[Mn^{2+}] < 0,04\ mg\ L^{-1}$ ) utilizadas neste trabalho.

#### **5.3.1. Modelagem cinética da matéria orgânica (DQO) em efluente sintético de laticínios submetido a flotação/ozonização**

Para a realização do ajuste dos modelos cinéticos não foram utilizados os dados experimentais médios e, sim, os dados das três amostragens referentes aos estudos de decaimento da DQO. Caso a média fosse usada haveria um aumento no valor de  $R^2$ , fato observado em outros trabalhos na literatura. Além do coeficiente de determinação  $R^2$ , foi usado na comparação dos ajustes, o valor da raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE).



O ajuste dos modelos baseados em cinética de primeira ordem aos dados do experimento foi obtido com o uso do programa Origin 9.1 e os coeficientes para cada modelo estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Ajustes dos modelos de remoção da DQO de 1º ordem aos resultados obtidos para cada tratamento

| Modelo | Parâmetro                          | pH3    | pH7     | pH7/Mn  | pH10    |
|--------|------------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| 1      | k (min <sup>-1</sup> )             | 0,1267 | 0,0028  | 0,0027  | 0,0035  |
|        | R <sup>2</sup>                     | 0,7162 | 0,3794  | 0,4952  | 0,6839  |
|        | R <sup>2</sup> <sub>ajustado</sub> | 0,7162 | -0,3794 | -0,4952 | -0,6839 |
|        | RMSE                               | 0,5382 | 0,3828  | 0,3791  | 0,5904  |
| 2      | k (min <sup>-1</sup> )             | 0,2162 | 0,0038  | 0,0036  | 0,0051  |
|        | R <sup>2</sup>                     | 0,8616 | 0,0901  | 0,2156  | 0,3004  |
|        | R <sup>2</sup> <sub>ajustado</sub> | 0,8616 | -0,0901 | -0,2156 | -0,3004 |
|        | RMSE                               | 0,2624 | 0,3025  | 0,3082  | 0,4559  |
| 3      | k (min <sup>-1</sup> )             | 0,2394 | 0,0933  | 0,1272  | 0,1487  |
|        | C*                                 | 0,1639 | 0,6975  | 0,7130  | 0,6521  |
|        | R <sup>2</sup>                     | 0,9939 | 0,8553  | 0,8256  | 0,8916  |
|        | R <sup>2</sup> <sub>ajustado</sub> | 0,9938 | 0,8495  | 0,8256  | 0,8873  |
|        | RMSE                               | 0,0114 | 0,0401  | 0,0425  | 0,0380  |
| 4      | 1/ρ                                | 0,4816 | 0,0413  | 0,0529  | 0,0859  |
|        | 1/σ                                | 0,8625 | 0,3325  | 0,3121  | 0,3714  |
|        | R <sup>2</sup>                     | 0,9893 | 0,9282  | 0,8819  | 0,9094  |
|        | R <sup>2</sup> <sub>ajustado</sub> | 0,9889 | 0,9254  | 0,8819  | 0,9058  |
|        | RMSE                               | 0,0202 | 0,0251  | 0,0288  | 0,0251  |

Modelos cinéticos de primeira ordem: (1) Escoamento Pistonado PFR; (2) Mistura Completa-CSTR; (3) Assintótica ou Residual; (4) Chan e Chu (2003).

Pode-se observar (Tabela 5.3) que para todos os tratamentos os maiores R<sup>2</sup> encontrados foram obtidos para os modelos Assintóticos e de Chan e Chu (2003). Estes modelos também apresentaram os menores valores de estimativa de erro (RMSE). No entanto, quando se comparam modelos com diferentes números de parâmetros, como é o caso dos modelos 3 e 4 contrastados com os modelos 1 e 2, o coeficiente de determinação ajustado (R<sup>2</sup><sub>ajustado</sub>) tem maior significado. O coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) aumenta sempre, ou pelo menos permanece constante quando se adiciona um novo

parâmetro ao modelo, o que não ocorre com o coeficiente de determinação ajustado, dando assim indicação se um novo parâmetro realmente melhora o modelo ou se, ao contrário, pode levar a um desajuste.

Salgado et al. (2009) também utilizaram o modelo cinético de Chan e Chu (2003) para obter a eficiência do POA fotolítico na remoção da cor em efluentes sintético de Índigo Carmim. Para os parâmetros do modelo, esses autores encontraram valores de  $\rho^{-1}$  e  $\sigma^{-1}$  de  $0,65 \text{ min}^{-1}$  e  $1,06$ , respectivamente, bem próximos aos encontrados neste trabalho quando se trabalhou em pH 3.

Nas Figuras 5.4 e 5.5 estão apresentados as curvas de regressão para o efluente com pH 7 com e sem a presença de Mn, para os modelos assintótico (ou residual) e de Chan e Chu (2003), respectivamente.

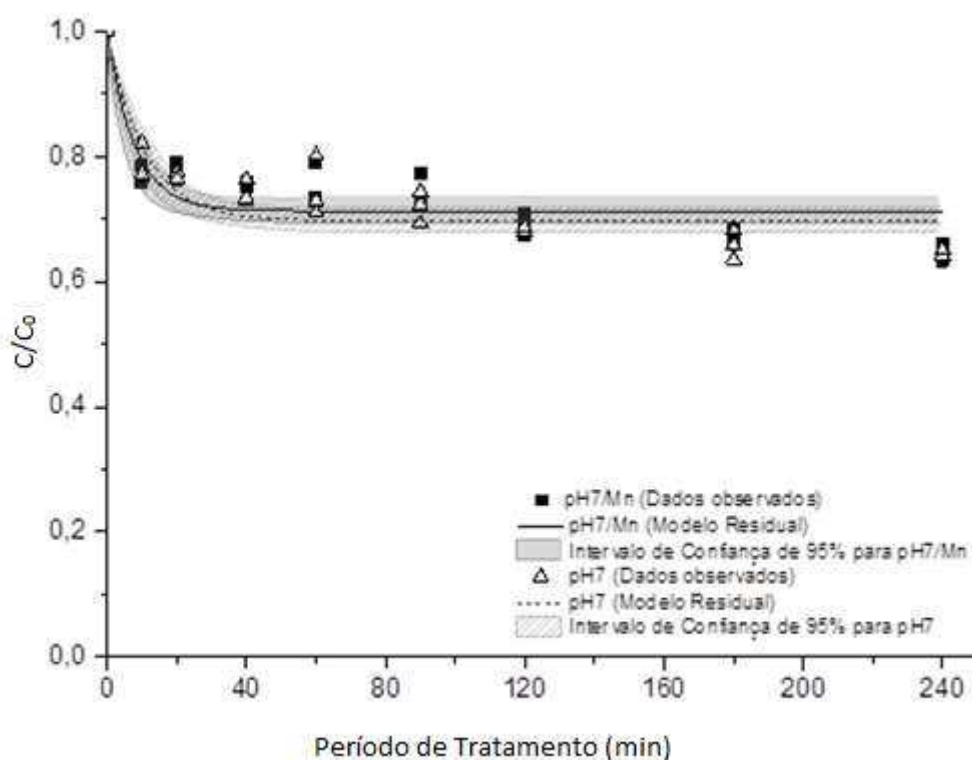


Figura 5.4 - Modelo cinético Assintótico ou Residual ajustado aos dados observados para a flotação/ozonização em pH 7 com e sem a presença do catalisador Mn.

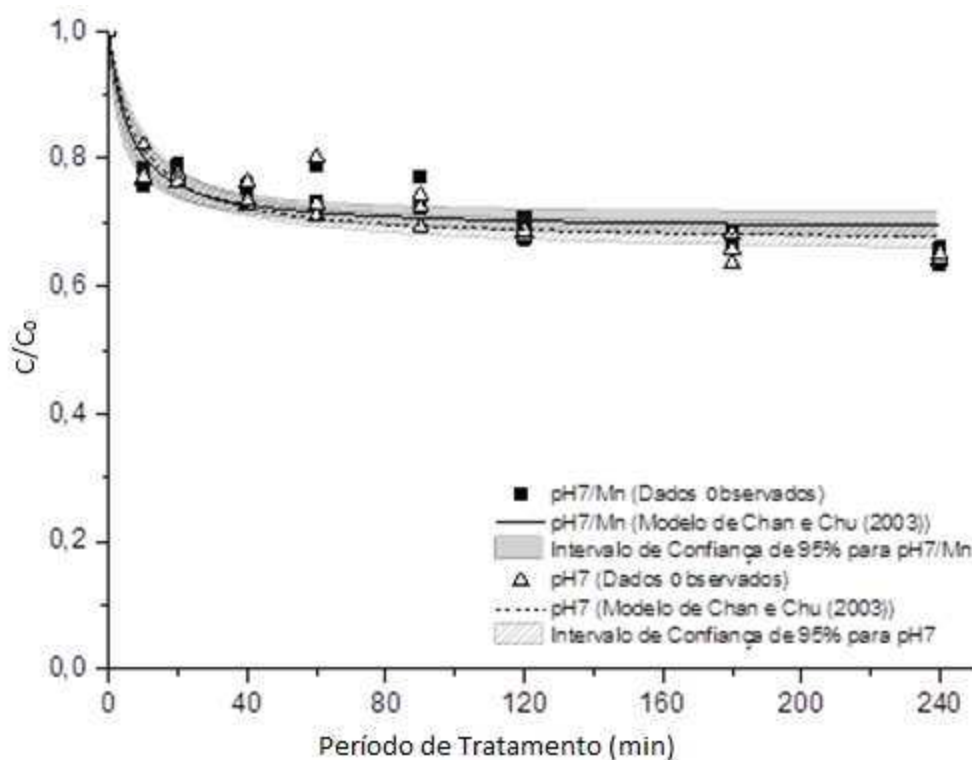


Figura 5.5 - Modelo cinético de Chan e Chu ajustado aos dados observados para a flotação/ozonização em pH 7 com e sem a presença do catalisador Mn.

Analisando as Figuras 5.4 e 5.5 verifica-se que os intervalos de confiança de 95% se sobrepõem para os modelos gerados em ambos os tratamentos, indicando assim que não há diferença significativa entre as regressões dos modelos (Carvalho e Christoffoleti, 2007). Portanto, a adição do catalisador não aumentou a eficiência da flotação/ozonização, conforme foi anteriormente verificado.

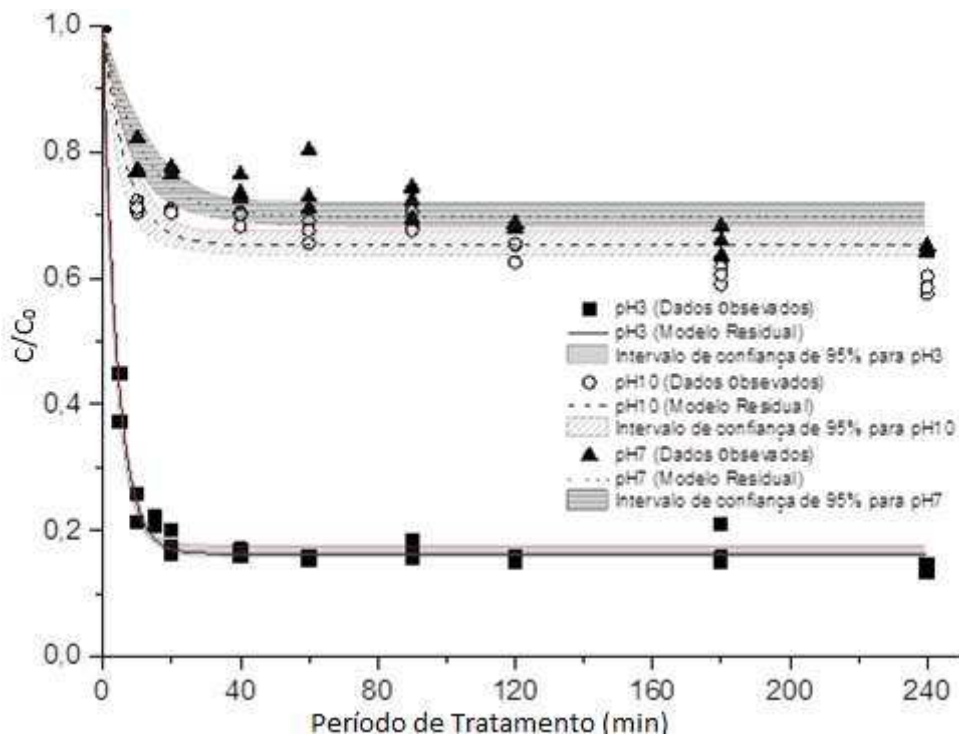


Figura 5.6 - Ajuste do modelo assintótico ou residual aos dados experimentais obtidos durante a flotação/ozonização convencional em diferentes pHs.

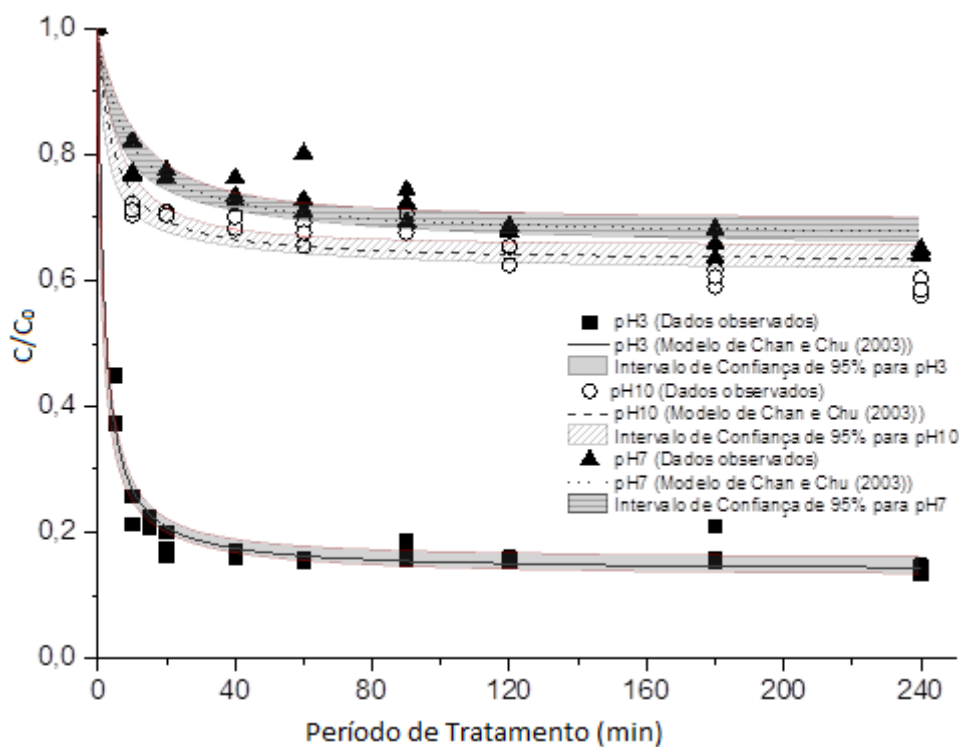


Figura 5.7 - Ajuste do modelo de Chan e Chu (2003) aos dados experimentais obtidos durante a flotação/ozonização convencional em diferentes pHs.

De acordo com as Figuras 5.6 e 5.7, do ponto de vista cinético, pode-se observar que o experimento em meio ácido (pH 3) mostrou-se mais eficiente, apresentando as constantes cinéticas mais promissoras,  $k$  igual a  $0,2394 \text{ min}^{-1}$  para o modelo Assintótico ou Residual e  $\rho$  igual a  $0,4816 \text{ min}^{-1}$  para o modelo de Chan e Chu (2003).

Santos et al. (2011) ao ozonizarem efluente contendo o azocorante Vermelho GRLX-220 também verificaram que a constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem apresentou-se maior em meio ácido ( $k = 0,174 \text{ min}^{-1}$ ) em comparação ao meio básico ( $k = 0,154 \text{ min}^{-1}$ ). No entanto, Mahmoud e Freire (2007) ao estudar o comportamento cinético da ozonização na degradação do azocorante Preto Remazol B verificou que a constante cinética em meio básico foi maior ( $k = 0,035 \text{ min}^{-1}$ ) se comparado com a constante cinética obtida em meio ácido ( $0,0067 \text{ min}^{-1}$ ).

A ozonização convencional de efluente de lavanderia hospitalar foi estudada por Kern (2012). O autor verificou que em meio ácido (pH 3 - 3,5) a constante cinética da degradação da DQO foi de  $0,0036 \text{ min}^{-1}$ , com coeficiente de determinação de 97%.

A análise dos intervalos de confiança representados nos gráficos das Figuras 5.6 e 5.7, mostra que houve diferença significativa para a ozonização nos meios neutro e básico, onde o tratamento em pH 10 apresentou melhores resultados com relação ao meio neutro.

Na Tabela 5.4 encontram-se as equações obtidas para os modelos cinéticos assintótico e de Chan e Chu (2003) e o respectivo período de flotação/ozonização calculado necessário para remover 75% da DQO do efluente sintético de laticínios. O valor de 75% foi adotado tomando-se como base na DN COPAM/CERH-MG 1/2008 que estabelece que o limite mínimo de lançamento de um efluente no corpo hídrico receptor, com relação a DQO é de  $180 \text{ mg L}^{-1}$ , ou que o tratamento tenha eficiência de 75%, sem que ocorra alteração da condição inicial do corpo hídrico.

Tabela 5.4 - Equações cinéticas ajustadas, seus respectivos coeficientes e o período de tratamento necessário para remover 75% da DQO

| Modelo            | Equação                                                              | t <sub>75%</sub> (min) |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Residual          | $\frac{C}{C_0} = (1 - 0,1639)e^{-0,239 t_o} + 0,1639$                | 9,51                   |
| Chan e Chu (2003) | $\frac{C}{C_0} = 1 - \left( \frac{t_o}{2,0764 + 1,1594 t_o} \right)$ | 11,94                  |

O modelo Assintótico ou Residual considera que uma fração recalcitrante ( $C_r$ ) do composto orgânico não será degradada, assim, com base nos coeficientes ( $C^*$ ) obtidos, para o meio ácido uma concentração de 328,0 mg L<sup>-1</sup> da DQO não será degradada, enquanto que para o pH neutro essa concentração pode chegar a 1427,0 mg L<sup>-1</sup>.

Como os modelos assintótico e de Chan e Chu (2003) apresentaram bom ajustamento à cinética de degradação da DQO, considerando-se um efluente sintético de laticínios ozonizado em meio ácido (pH 3,6), utilizando uma concentração de ozônio de 42 mg L<sup>-1</sup>, o período de tratamento necessário para que se cumpra a legislação pode variar entre 9,51 e 11,94 min para que o efluente atinja padrões de lançamento, com relação à DQO.

### 5.3.2. Análises feitas no efluente natural de laticínios

Na Figura 5.8 encontram-se as fotos referentes ao efluente natural e o efluente após a ozonização.

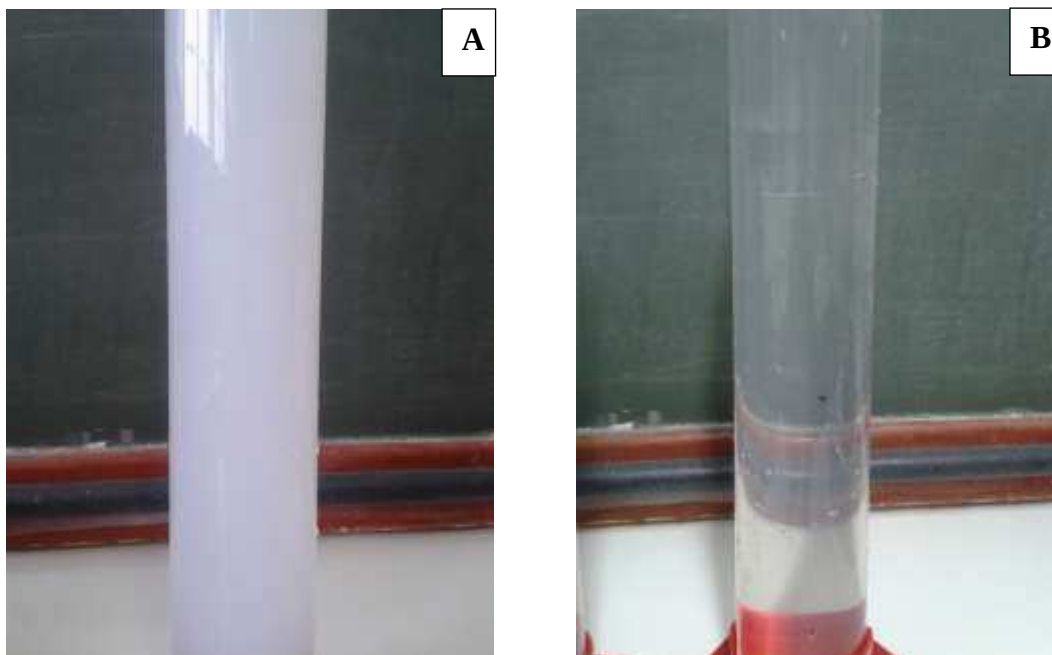


Figura 5.8 - (A) Efluente bruto natural da ARL; (B) Efluente após 20 min de flotação/ozonização.

Na Tabela 5.5 estão apresentados os resultados das análises realizadas em efluente natural de laticínios, após o período de 20 min de ozonização.

Tabela 5.5 - Valores médios das análises realizadas antes e após o processo de flotação/ozonização do efluente natural de laticínios

| Amostras          | DQO                | DBO      | N <sub>T</sub> | Turbidez (UNT) | DBO/DQO |
|-------------------|--------------------|----------|----------------|----------------|---------|
|                   | mg L <sup>-1</sup> |          |                |                |         |
| Afluente          | 2395,8             | 1085,2   | 98,8           | 329,0          | 0,45    |
| Efluente (10 min) | 91,5±4,4           | -        | -              | -              | -       |
| Efluente (15 min) | 68,4±27,6          | -        | -              | -              | -       |
| Efluente (20 min) | 51,9±15,5          | 32,8±8,6 | 86,9±10,8      | 3,0±1,0        | 0,63    |

De acordo com a Tabela 5.5 o tratamento do efluente bruto de laticínios com ozônio em meio ácido, removeu em dez minutos 96,2% da DQO. Com 20 min de tratamento houve um acréscimo de apenas 1,6% na remoção da DQO do efluente.

Com base no modelo cinético assintótico obtido para o efluente sintético, a DQO recalcitrante corresponde à 16,39% da DQO inicial, assim não seria possível alcançar uma eficiência de remoção superior à 84%, já para o modelo de Chan e Chu (2003) o limite seria de 86%. Assim, a diferença encontrada para o efluente bruto em relação ao sintético pode ser resultado da sua diferente composição ou de uma melhor relação DBO/DQO de entrada.

As eficiências de remoção da DQO e DBO após 20 min de ozonização foram de 97%, para ambas. Houve também um aumento na biodegradabilidade do efluente (DBO/DQO) de 0,45 para 0,63, indicando a não seletividade do ozônio.

A ozonização também foi eficiente para a remoção da turbidez do efluente (91,2%). No entanto, o nitrogênio total apresentou eficiência de remoção de apenas 12%, após 20 min de ozonização.

#### **5.4. CONCLUSÃO**

Para todos os tratamentos os modelos cinéticos que mais se ajustaram aos dados experimentais foram o modelo assintótico ou residual e o modelo de Chan e Chu (2003).

A ozonização em meio ácido (pH 3,6) foi o tratamento que apresentou maiores constantes cinéticas para os modelos ajustados. Para o modelo assintótico obteve-se constante cinética ( $k$ ) de  $0,2394 \text{ min}^{-1}$ , e para o modelo de Chan e Chu (2003) a constante cinética ( $1/\rho$ ) encontrada foi de  $0,4816 \text{ min}^{-1}$ , para ambos os modelos o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi superior a 0,99.

O tratamento do efluente bruto de laticínio em meio ácido apresentou, em 20 min, eficiência de remoção de 97% de DQO e DBO, 12% de  $N_T$  e 91% da turbidez. Estes resultados estão de acordo com os padrões de lançamento de efluentes em cursos hídricos sugeridos pela DN COPAM/CERH-MG 1/2008, exceto para o nitrogênio total.



## 5.5. REFERÊNCIAS

- APHA, Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC, 2012.
- ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L.; DURAN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.
- AVSAR, Y.; KABUK, A. H.; KURT, U.; CAKMAKCI, M.; OZKAYA, B. Biological treatability processes of textile wastewaters using electrocoagulation and ozonation, *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 71, n. 2, p. 496-500, 2012.
- BELTRÁN, F. J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Valência Lewis Publishers, p.358, 2004.
- BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents, *Water Science and Technology*, v. 50, n. 3, p. 173-182, 2004.
- BRASIL, M. S.; MATOS, A. T.; SOARES, A. A. Plantio e desempenho fenológico da taboa (*Thypha* sp.) utilizada no tratamento de esgoto doméstico em sistema alagado construído. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.12, n. 5, p.266-272, 2007.
- BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Effluent generation by the dairy industry: preventive attitudes and opportunities. *Brazilian Journal of Chemical Engineering (Impresso)*, v. 24, n. 4, p. 1-11, 2007.
- CARVALHO, S. J. P.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Estimativa da área foliar de cinco espécies do gênero *Amaranthus* usando dimensões lineares do limbo foliar, *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 25, n. 2, p. 317-324, 2007.
- 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.
- CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, n. 9, p. 305-311, 2003.
- 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.
- DU PLESSIS, D.; GREEN, K.; SIGGE, J.; BRITZ, G. Effect of ozone on distillery wastewater treatment in wetlands: investigating the effect of ozone on the biodegradability of distillery wastewater South African. *Journal of Enology and Viticulture*, v. 28, n. 2, p. 155-162, 2007.
- GEARY, J. A.; MOORE, P. M. Suitability of Treatment Wetland for Dairy Wastewaters. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 3, p. 179-185, 1999.
- GIRI, R. R.; OZAKI, H.; OTA, S.; TAKANAMI, R.; TANIGUCHI, S. Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by

advanced oxidation techniques, *International Journal of Environment Science and Technology*, v. 7, n. 2, p. 251-260, 2010.

GOI, ANNA.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Combination of ozonation and fenton processes for landfill leachate treatment: evaluation of treatment efficiency, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, v. 31, n. 1, p. 28-36, 2009.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its applications, Hardcover, 2° ed, 378p, 2000.

HASSANI, A. H.; BORGHEI, S. M.; SAMADYAR, H.; MIRBAGHERI, S. A.; JAVID, A. H. Treatment of wastewater containing ethylene glycol using ozonation: Kinetic and performance study, *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences*, v. 2, n. 9, p. 78-82, 2013.

JIN, P. K.; WANG, X. C.; HU, G. A dispersed-ozone flotation (DOF) separator for tertiary wastewater treatment. *Water Science & Technology*, v. 53, n. 9, p. 151-157, 2006.

KERN, D. I.; SCHWAICKHARDT, R. O.; MOHR, G.; LOBO, E. A.; KIST, L. T.; MACHADO, Ê. L. Toxicity and genotoxicity of hospital laundry wastewaters treated with photocatalytic ozonation. *Science of the Total Environment*, v. 443, n. 15, p. 566-572, 2013.

KINCANON, R.; MCANALLY, A. S. Enhancing commonly used model predictions for constructed wetland performance: asbuilt design considerations. *Ecological Modelling*, v. 174, n. 3, p. 309-322, 2004.

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

LASZLO, Z.; KERTESZ, S.; BESZEDES, B.; HOVORKA-HORVATH, Z.; SZABO, G.; HODUR, C. Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration. *Desalination*, v. 240, n. 1-3, p. 170-178, 2009.

LEE, B. H.; SONG, W. C.; MANNA, B.; HÁ, J. K. Dissolved ozone flotation (DOF) – a promising technology in municipal wastewater treatment. *Desalination*. v. 225, n. 1-3, p. 260-273, 2008.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Review*, v. 93, p. 671-698, 1993.

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

MASTEN, S. J.; DAVIS, S. H. R. The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters. *Environment Science and Technology*, v. 28, n. 4, p. 180A-185A, 1994.

MATOS, A. T.; ABRAHAO, S. S.; LO MONACO, P. A. V. Eficiência de sistemas alagados construídos na remoção de poluentes de águas residuárias de indústria de laticínios. *Engenharia Agrícola*, v. 32, n. 6, 2012.

MENDES, A. A.; CASTRO, H. F.; PEREIRA, E. B.; FURIGO JÚNIOR, A. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 296-305, 2005.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M.; BUARQUE, H. L. B.; ARAUJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 1, p. 1-8, 2009.

SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C.; FARIA, L. A.; FREITAS, A. C.; SILVA, L. M. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. *Química Nova*, v. 34, n. 8, p. 1315-1322, 2011.

SILVA, F. K.; EYNG, J. O tratamento de águas residuárias de indústria de laticínios: Um estudo comparativo entre os métodos de tratamento com biofiltro e com o sistema convencional de lagoas. *Revista de Gestão Sustentável e Ambiental*, v. 1, n. 2, p. 4-22, 2013.

TRIPATHI, S.; PATHAK, V.; TRIPATHI, D. M.; TRIPATHI, B. D. Application of ozone based treatments of secondary effluents. *Bioresourse Technology*, v. 102, n. 3, p. 2481-2486, 2011.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte: Ed. da UFMG, 2005.

PENA, M.; COCA, M.; GONZALEZ, G.; RIOJA, R.; GARCIA, M. T. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. *Chemosphere*, v. 51, n. 9, p. 893-900, 2003.

PEYTON, G. R.; GLAZE, W. H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environmental Science Technology*, v. 30, n. 3, p. 255-263, 1988.

WU, D., YANG, Z., WANG, W., TIAN, G., XU, S., SIMS, A. Ozonation as an advanced oxidant in treatment of bamboo industry wastewater. *Chemosphere*, v. 88, n. 9, p. 1108-1113, 2012.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no experimento de determinação das condições ótimas para a degradação da matéria orgânica presente em efluente sintético de laticínios por processos oxidativos avançados, as seguintes considerações são apresentadas:

- As variáveis que tiveram efeito significativo, ou seja, influenciaram diretamente na eficiência de degradação da matéria orgânica pelo processo de ozonização combinado com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por ordem de influência: o efeito linear do pH, efeito quadrático do pH,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  efeito quadrático,  $[\text{O}_3]$  efeito linear,  $[\text{O}_3]$  efeito quadrático, o efeito linear da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e a interação  $[\text{O}_3]$  vs  $[\text{pH}]$ ;
- No processo de flotação/ozonização combinado com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  os pontos ótimos podem ser obtidos em meio básico, utilizando-se elevadas concentrações de  $\text{O}_3$  combinadas com elevadas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, em meio fortemente ácido, o tratamento de flotação seria suficiente para alcançar satisfatória degradação da matéria orgânica, não sendo necessária a adição do gás ozônio.
- Para o processo de flotação/ozonização catalisado pelo  $\text{Mn}^{2+}$ , considerando-se o nível de significância de 10%, as variáveis que apresentaram efeito significativo na remoção da DQO do efluente sintético foram: o efeito linear da  $[\text{O}_3]$  e o efeito linear e quadrático da  $[\text{pH}]$ .
- A adição de  $\text{Mn}^{2+}$  no processo de flotação/ozonização não acarretou em aumento significativo da degradação da matéria orgânica do efluente sintético de laticínios.
- No experimento de flotação/ozonização catalisado pelo  $\text{Mn}^{2+}$ , o ponto ótimo de tratamento (70,62% de remoção de DQO) pode ser encontrado ao ozonizar-se o efluente sintético de laticínios com uma  $[\text{O}_3]$  de  $53,8 \text{ mg L}^{-1}$  em meio ácido (pH 3,6).

No experimento de obtenção da cinética de degradação da matéria orgânica pelo processo de flotação/ozonização, concluiu-se que:

- Para a obtenção da cinética avaliou-se quatro modelos cinéticos: Modelo de escoamento pistonado, mistura completa, assintótico e Chan e Chu (2003), verificando que os modelos que mais se adequaram aos dados experimentais foram os modelos assintótico e de Chan e Chu (2003).
- As melhores eficiências foram obtidas em pH 3,6, obtendo-se para o modelo assintótico uma constante cinética de  $0,2394 \text{ min}^{-1}$ , e para o modelo de Chan e Chu (2003) a constante cinética ( $1/\rho$ ) encontrada foi de 0,4816;
- Ao ozonizar-se o efluente bruto natural em meio ácido, obteve-se, em 20 min de tratamento, remoção de 97% da DQO e DBO, 12% da  $N_T$  e 91,2% da turbidez de 98%. Com isso, o tratamento apresenta-se de acordo com o padrão de lançamento estabelecido pelo CONAMA 430/2011, exceto para o nitrogênio total.

De modo geral, os resultados obtidos nos experimentos constituintes desta tese indicaram que a flotação/ozonização combinada com o  $H_2O_2$  é uma alternativa a ser considerada para remoção da matéria orgânica de efluente de laticínios. Enquanto que, para o processo de flotação/ozonização catalisado pelo  $Mn^{2+}$ , verificou-se que a adição de concentrações de  $Mn^{2+}$  de até  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$  não são eficientes no processo. O meio ácido se mostrou mais eficiente na remoção da DQO do efluente para ambos os processos avaliados (flotação/ $O_3/H_2O_2$  e flotação/ $O_3/Mn^{2+}$ ), este resultado se deve a remoção da carga orgânica do efluente por meio da flotação da caseína que apresenta-se com baixa solubilidade em solução com valores de pH próximo a 5,0.

Para a ozonização convencional, o meio ácido foi o mais significativo para a remoção da DQO do efluente bruto natural. O processo combinado flotação/ $O_3/H_2O_2$  poderá ser utilizado como etapa secundária/terciária do tratamento de efluentes de laticínios. Sugerem-se novos experimentos com utilização de maiores concentrações de  $Mn^{2+}$  e recomenda-se que estudos em maiores escalas sejam conduzidos.