

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

Flavio da Rocha Azevedo

**ESTUDO COMPARATIVO DA TRATABILIDADE DE EFLUENTE DE
LATICINIO ATRAVÉS DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

Juiz de Fora

2011

Flavio da Rocha Azevedo

**ESTUDO COMPARATIVO DA TRATABILIDADE DE EFLUENTE DE
LATICINIO ATRAVÉS DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ecologia Aplicada a Conservação e Manejo de Recursos Naturais

Orientador: Prof. Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Dr.

JUIZ DE FORA

2011

Rocha-Azevedo, Flávio.

Estudo comparativo da tratabilidade de efluente de laticínio através de processo oxidativo avançado / Flávio da Rocha Azevedo. – 2011.

94 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ecologia)—Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

1. Ecologia. 2. Laticínios. 3. Águas residuais. I. Título.

CDU 574

À minha esposa Marilane ao nosso amado filho Arthur. Vocês são a razão de tudo isso. Minhas metas de vida interseccionam com a felicidade de vocês dois, sendo essa, portanto, uma conquista nossa! Amo vocês incondicionalmente!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado as forças e saúde necessárias para vencer as duras intempéries da vida nos últimos anos e assim, finalizar o presente trabalho. Agradeço também a minha esposa Marilane e meu filho Arthur por suportarem minha extrema ansiedade relacionada ao meu trabalho e estudos. Aos meu pai Carlos, minha mãe Sueli, meus irmãos Bruno e Pedro, por todo o incentivo e apoio nos momentos difíceis.

Gostaria de agradecer ao prof. Luiz Fernando por ter acreditado na minha ideia e por sua enorme compreensão acerca dos conflitos entre meus diversos afazeres, além das valiosas recomendações dadas, à luz de sua imensa experiência acadêmica.

Ao amigo Henrique Mendonça, pela força dada nas coletas de efluentes e pelas valiosas dicas na minha dissertação.

Ao amigo André Telles, pelo apoio incondicional e por “abrir as portas” de seu laboratório para que eu pudesse realizar minhas análises.

À amiga Vera, que por diversas vezes, pôde ficar com o Arthur, para que eu pudesse cursar as disciplinas do mestrado.

Aos professores do curso de Análise Ambiental da UFJF, que “abriram minha cabeça” para a interdisciplinaridade da Química com outras áreas do conhecimento, dentre elas a Ecologia, em especial ao prof. Cezar Henrique Barra Rocha, por ter sido um dos estopins em minha carreira. Sou eternamente grato por seu apoio!

Aos professores Arcilan T. Assireu e Regina Céli de Carvalho Costa pelas valiosas contribuições ao presente trabalho e aos colegas do NEEM e do PGECOL pelo suporte e por tudo mais que fizeram ao meu apoio.

RESUMO

Em detrimento do alto potencial poluidor dos efluentes líquidos gerado por laticínios e a necessidade primordial da conservação dos recursos hídricos, a presente dissertação de Mestrado em Ecologia Aplicada ao Manejo e Conservação dos Recursos Naturais tem como objetivo expor alternativas de atenuação de matéria orgânica baseada em tratamento químico por Processos Oxidativo Avançado (POA) através da reação de Fenton. Foram testados dois ambientes reacionais, com incidência total e parcial de luz e duas formas de adição de reagentes, em batelada e forma contínua, de modo a obter o melhor arranjo para a remoção de $DBO_{5,20}$ e DQO. De modo a conhecer a dinâmica da remoção de tais parâmetros, foi feito o acompanhamento de seus teores a cada 30 minutos, durante duas horas. Foram usados efluentes de dois diferentes laticínios da Zona da Mata. Os resultados das análises dos parâmetros de controle conduziram ao ambiente reacional adequado, em que a adição de reagente foi feita de forma contínua e em ambiente com incidência total de luz, onde foram obtidas remoções significativas de $DBO_{5,20}$ e DQO, na primeira hora de tratamento, tornando mais suscetível para tratamentos biológicos em níveis subsequentes .

Palavras chave: Processos Oxidativos Avançados. Águas residuárias. Laticínios.

ABSTRACT

Due the fact of the wastewaters' high pollutant potential produced by dairy industries and the need of maintenance of water resources, the present dissertation for the grade of Master in Applied Ecology to Management and Conservation of Natural Resources have a main proposal to show alternatives of minimization of organic matter, with the use of Advanced Oxidative Process (AOP) through of the Fenton's Reactant. Two reaction environments was tested, with total an partial light incidence and two types of add reactants, in two steps and in continuous mode, in sense of reach the best arrangement to the BOD_{5,20} and COD removals. To knowledgement of the dynamic of removal of BOD_{5,20} and COD, the concentration of this parameters was followed at each 30min, during 2h. Wastewaters of two different dairy industries in Zona da Mata was used in the experiments. The results guide to the best reaction arrange, that was done in continuous mode with total light incidence, where meaningful BOD_{5,20} and COD removals happens in the first hour of treatment, making the treated wastewater more susceptible for biological treatment in subsequent levels.

Keywords: Advanced Oxidative Processes. Wastewaters. Dairy industries.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valor bruto da produção agropecuária brasileira	6
Tabela 2 - Principais produtos produzidos pela agricultura familiar	8
Tabela 3 - Percentual da renda dos produtores familiares de acordo com os produtos produzidos	9
Tabela 4 - Composição de leite de várias espécies de mamíferos	10
Tabela 5 - Composição do leite de vacas Holandesas, Zebu e seus cruzamentos nos trópicos	11
Tabela 6 - Composição percentual média do leite de vaca em duas fazendas, de acordo com a época do ano	12
Tabela 7 - Características dos efluentes gerados em diferentes laticínios .	16
Tabela 8 - Qualidade de efluente de laticínios de acordo com diferentes produtos fabricados	28
Tabela 9 - Produtos derivados do soro de leite e sua aplicabilidade	30
Tabela 10 - Potencial redox de alguns oxidantes	44
Tabela 11 - Teste de correlação de <i>Pearson</i> para os experimentos teste ..	57
Tabela 12 - Teste de correlação de <i>Pearson</i> para os experimentos 1, 2, 3 e 4 do efluente do laticínio A e B, para a $DBO_{5,20}$:	65
Tabela 13 - Teste de correlação de <i>Pearson</i> para os experimentos 1, 2, 3 e 4 do efluente do laticínio A e B, para a $DBO_{5,20}$	66

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química da lactose	12
Figura 2 - Estrutura molecular da superfície da caseína	13
Figura 3 - Estrutura geral de um triglicéride	13
Figura 4 - Sistema de gradeamento com limpeza manual	32
Figura 5 Gradeamento de limpeza mecanizada	32
Figura 6 - Desarenador	33
Figura 7- Areia retirada do desarenador	33
Figura 8 - Caixa separadora de óleos e gordura	34
Figura 9 - Tanque de equalização com misturador de superfície	35
Figura 10 - Decantador circular com raspagem mecanizada de lodo	37
Figura 11 - Filtro anaeróbio usando brita como meio de suporte	40
Figura 12 - Reator UASB	40
Figura 13 - Filtro aeróbio percolador, com brita como meio de suporte	41
Figura 14 - Sistema alagado construído com macrófitas emergentes	42
Figura 15 – Esquema de montagem do experimento 1: <i>adição em batelada– meio translúcido</i>	51
Figura 16 – Esquema de montagem do experimento 2: <i>adição em batelada– meio escurecido</i>	52
Figura 17 – Esquema de montagem do experimento 3: <i>adição contínua– meio translúcido</i>	53
Figura 18 – Esquema de montagem do experimento 4: <i>adição contínua– meio escurecido</i>	53

Figura 19 - Percentual de remoção de $DBO_{5,20}$ nos experimentos teste com adição em duas etapas	56
Figura 20 - Percentual de remoção de $DBO_{5,20}$ nos experimentos teste com adição contínua	56
Figura 21 - Percentual de remoção de $DBO_{5,20}$ nos experimentos com efluente do laticínio A	59
Figura 22 - Percentual de remoção de DQO nos experimentos com efluente do laticínio A	60
Figura 23 - Percentual de remoção de $DBO_{5,20}$ nos experimentos com efluente do laticínio B	62
Figura 24 - Percentual de remoção de DQO nos experimentos com efluente do laticínio B	63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. <i>Objetivos específicos</i>	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. <i>O agronegócio e os produtos lácteos</i>	6
3.2. <i>Composição do leite</i>	10
3.3. <i>Caracterização dos efluentes de laticínios</i>	14
3.4. <i>Implicações ecológicas do lançamento de efluentes de laticínios nos meios aquáticos</i>	17
4. ASPECTOS LEGAIS E NORMATIVOS.....	22
5. SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS.....	27
5.1. <i>Tratamento preliminar</i>	31
5.1.1. Gradeamento	31
5.1.2. Desarenadores.....	33
5.1.3. Remoção de óleos e graxas	34
5.1.4. Tanques de equalização	35
5.2. <i>Tratamento primário</i>	36
5.3. <i>Tratamento secundário</i>	37
5.3.1. Lagoas de estabilização	38
5.3.2. Reatores anaeróbios e aeróbios.....	39
5.3.3. Sistemas alagados construídos (wetlands)	41
5.4. <i>Tratamento terciário</i>	42

5.4.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's)	43
6. MATERIAIS E MÉTODOS	48
6.1. Efluente.....	48
6.2. Reagentes	49
6.3. Parâmetros analíticos de controle	50
6.4. Experimentos	51
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
7.1. <i>Ensaio preliminar de ajuste</i>	55
7.2. <i>Resultados do tratamento de efluente do laticínio A</i>	59
7.3. <i>Resultados do tratamento de efluente do laticínio B</i>	61
7.4. <i>Discussão dos resultados da DBO_{5,20} e da DQO para os experimentos realizados</i>	64
8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1. INTRODUÇÃO

A água é o elemento mais importante para a sobrevivência humana bem como para todas as formas de vida no planeta.

De toda a água existente na biosfera, 97% correspondem às águas marinhas. Dos 3% restantes, que são as águas doce, 2,4% está na forma sólida, 0,6% são águas subterrâneas e superficiais. Porém, 97% das águas subterrâneas estão localizadas a mais de 800m de profundidade, estando portanto, indisponíveis para o consumo humano até então. Dos 3% remanescentes, o que corresponde a um volume de 4×10^6 Km³ de água, é de onde retira-se a água para as atividades antrópicas, sendo $1,26 \times 10^5$ Km³ de águas superficiais, situadas em rios, córregos e lagos (PHILIPPI JR., 2004). Essas fontes de águas doce são as mais exploradas devido à facilidade de captação e são nelas onde ocorre seu uso para transporte e diluição de poluentes, o que é totalmente antagônico ao uso principal, que é o abastecimento humano, e insustentável no ponto de vista da manutenção da vida terrestre, que é totalmente dependente desse recurso natural.

O crescimento demográfico atual e o conseqüente aumento da demanda por bens, alimentos e principalmente pela água tem causado diversos problemas ambientais, com destaque aos ligados à qualidade da água.

Em todo o mundo, a agricultura consome cerca de 69% de toda a água captada, a indústria consome 23% e o consumo doméstico direto, 8% (MANCUSO, 2003).

A qualidade das águas superficiais tem sido bastante afetada, principalmente pelas atividades humanas como a indústria e pela drenagem de áreas agrícolas e urbanas.

As atividades industriais geram efluentes com características qualitativas e quantitativas bastante diversificadas. Dependendo da natureza da indústria, os despejos líquidos dessas atividades podem conter altas concentrações de matéria

orgânica, sólidos sedimentáveis, compostos tóxicos, poluentes orgânicos persistentes, microorganismos patogênicos, metais pesados, dentre outros.

Dentre as atividades industriais que compõem a economia do Estado de Minas Gerais, o setor laticinista tradicionalmente ocupa um lugar de destaque. De acordo com o último censo de indústrias de produtos lácteos realizado pelo *Serviço Brasileiro de Apoio a Micro e Pequena Empresa* (SEBRAE, 1997), aproximadamente 1.200 atuam formalmente em Minas Gerais, sendo 90% de pequeno e médio porte. Porém os pequenos e médios laticinistas têm enfrentado diversos problemas que afetam sua permanência no mercado, como a necessidade compulsória de Licenciamento Ambiental, de acordo com a Resolução CONAMA 237/97 e a Deliberação Normativa COPAM 74/04 e suas respectivas medidas de controle de emissão de poluentes, o que sem eles, torna impossível a aquisição de crédito em órgãos de fomento à produção industrial.

Esse tipo de controle se faz necessário uma vez que os efluentes dos laticínios podem conter leite, soro, coágulos, detergentes, areia, açúcar, sal e condimentos diversos diluídos nas águas de lavagem de pisos, equipamentos, pias e demais instalações do laticínio (MATOS, 2005). Esses efluentes são ricos em matéria orgânica, nitrogênio e fósforo e quando despejados nos cursos d'água sem o tratamento adequado, podem afetar sensivelmente a concentração de oxigênio dissolvido, de nitrogênio e fósforo, podendo causar ambientes aquáticos hipóxicos ou mesmo anóxicos à jusante do despejo, causando a morte de organismos aeróbios além de propiciar a eutrofização desses ambientes.

Para a adequação, os laticinistas precisam tratar seus efluentes de modo a respeitar o disposto pela Resolução CONAMA 357/05, Resolução CONAMA 397/09 e Deliberação Normativa COPAM 10/86 e reduzir para níveis seguros os parâmetros modificadores da qualidade da água.

Atualmente existem sistemas biológicos de tratamento desses efluentes, tal como os filtros biológicos, porém, além de caros, são sensíveis à alterações de pH,

temperatura e principalmente aos produtos de limpeza e requerem mão-de-obra qualificada, o que nem sempre é possível dada as dimensões e diversidade econômica do Estado de Minas Gerais.

Com base nesses fatores se faz necessário sistemas de tratamento desses efluentes em unidades compactas, de fácil operação e com a eficiência na remoção dos parâmetros alteradores da qualidade da água que respeite o preconizado pela Resolução CONAMA 357/05, Resolução CONAMA 397/09 e pela DN COPAM 10/86.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo propor um sistema de tratamento químico para os efluentes de laticínios baseado em Processos Oxidativos Avançados (POA's) através do uso de Fe^{+2} em meio ácido com adição de H_2O_2 para a geração de radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$), com o intuito de mineralizar a matéria orgânica presente nesses efluentes.

A otimização do sistema de tratamento também foi buscada, através da variação dos parâmetros reacionais, como a incidência de luminosidade e o modo de adição de H_2O_2 , tendo em vista avaliar as situações de maiores remoções de matéria orgânica e conseqüentemente reduzir a Demanda Bioquímica de Oxigênio ($\text{DBO}_{5,20}$) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO) dos efluentes em questão. A $\text{DBO}_{5,20}$ mede a quantidade de oxigênio dissolvida consumida pela microbiota aeróbia em cinco dias de incubação em temperatura constante de 20°C . A DQO mede a quantidade de oxigênio dissolvida necessária para a oxidação química de toda a matéria orgânica presente na amostra. Vale ressaltar que a $\text{DBO}_{5,20}$ é um parâmetro com controle exigido pela legislação brasileira, apesar de não ser um parâmetro adequado para a avaliação da matéria orgânica em caráter emergencial, devido ao tempo de incubação. A DQO é mais adequada para fins de monitoramento devido à rapidez de análise.

Serão avaliados também outros aspectos relacionados aos diferentes ensaios a fim de inferir as vantagens e desvantagens de cada processo.

Alem desses fatores, desejou-se inferir sobre a influência desse sistema em um contexto ecológico e sócio-econômico no setor laticinista da região.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente estudo teve como objetivos específicos:

- Avaliar a aplicabilidade dos POA's no tratamento dos efluentes de laticínios;
- Relacionar o modo de adição de H_2O_2 com a eficiência do método, bem como a incidência de luminosidade, onde foi buscada a eficiência na menor luminosidade com a adição contínua de H_2O_2 , de modo a fornecer subsídios para futura aplicação em escala real;
- Realizar um estudo comparativo acerca do comportamento da $DBO_{5,20}$ e da DQO durante os ensaios de tratamento;
- Discorrer acerca da aplicabilidade dos POA's como tratamento ou pré-tratamento em pequenos laticínios.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O AGRONEGÓCIO E OS PRODUTOS LÁCTEOS

O agronegócio ligado ao leite e a fabricação de seus derivados é praticada em todo o território nacional. As condições climáticas e os aspectos ligados ao relevo e à qualidade do solo e a conseqüente qualidade da forrageira permitem ampla adaptação do gado leiteiro em todo o território brasileiro (MARTINS, 2004).

De 1993 a 2003, a produção leiteira cresceu à uma taxa de 4,5% ao ano. Atualmente a produção leiteira ocupa a 6ª posição em valores brutos da produção agropecuária, mostrando sua relevância no contexto econômico nacional, conforme exposto na tabela1:

Tabela 1: Valor bruto da produção agropecuária brasileira (produtos selecionados)

Produtos	R\$ bilhão		
	2002	2003	Var (%)
Soja	23.821,50	31.166,90	30,8
Carne bovina	25.849,40	25.335,80	-2,0
Milho	10.184,10	15.419,50	51,4
Frango	11.629,80	13.801,70	18,7
Cana-de-açúcar	11.904,70	11.786,20	-1,0
Leite	8.514,20	9.787,00	14,9
Arroz	4.824,90	5.946,10	23,2
Café beneficiado	7.023,50	4.907,30	-30,1

Fonte: Confederação Nacional da Agricultura, 2003.

Além disso, a indústria de laticínios ocupa a 12ª posição na geração total de empregos, à frente de setores tais como a indústria têxtil, siderurgia, entre outros (MARTINS, 2004).

Em relação aos valores quantitativos dessa produção, Minas Gerais é o estado que mais produz leite, de acordo com a Produção da Pecuária Municipal de 2002 realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).

Porém, apesar da relevância dessa atividade no contexto econômico no país, muitos produtores utilizam técnicas rudimentares para a coleta, armazenamento e transporte de leite. É uma característica marcante da produção primária de leite no Brasil a predominância de produtos nada ou pouco especializados, produções oscilantes de acordo com a época do ano, pequena produção por produtor (cerca de 50L/dia) e venda de animais mestiços e de corte (MADALENA, 2001).

Por esses fatores, a produção leiteira apresenta grande heterogeneidade de situações, abrangendo desde o produtor especializado até o produtor de gado de corte. O produtor especializado normalmente dispõe de sistemas de gestão da qualidade e devido a tal, segue certos rigores tais como raças puras de gado, alimentação e controle sanitário adequado, refrigeração do leite ordenhado, dentre outros. No produtor de gado de corte, o leite é um subproduto de seu empreendimento, passível de gerar pequena renda e por isso, o controle de sua qualidade é menos intenso.

Atualmente, os grandes produtores rurais, devido ao seu porte, potencial de gerar emprego e renda, faturamento e principalmente ao potencial poluidor de suas atividades, têm recebido maior atenção dos órgãos públicos relacionados à conservação e manejo dos recursos naturais, no que tange a obrigatoriedade de operar com licença ambiental.

Para a obtenção de licença ambiental, sistemas de controle de poluição do ar, solo e cursos d'água são exigidos.

No caso dos pequenos produtores rurais e agricultores familiares, os órgãos ambientais não exercem controle pleno de suas atividades fabris, inclusive pelo fato de

muitos não terem seus empreendimentos legalmente constituídos. Outro fator relevante na atividade dos agricultores familiares, é que estes, geralmente produzem vários insumos simultaneamente. As principais atividades rurais dos agricultores familiares, são o milho, feijão, suinocultura, avicultura e a pecuária de leite e de corte, de acordo com a tabela 2.

Tabela 2: Principais produtos produzidos pela agricultura familiar (%)

Região	Corte	Leite	Suínos	Aves	Feijão	Milho
Nordeste	17,5	22,1	22,0	60,9	56,4	55,1
Centro-Oeste	53,7	61,0	36,7	69,4	9,9	37,8
Norte	23,6	25,7	23,4	63,1	23,1	40,4
Sudeste	27,9	44,1	23,5	53,4	32,3	44,3
Sul	48,2	61,6	54,9	73,5	46,9	71,4
Brasil	27,8	36,0	30,1	63,1	45,8	55,0

Fonte: Adaptado de IBGE (Censo 1998)

De acordo com MADALENA (2001), juntamente com o milho e com a criação de aves, a pecuária leiteira é expressiva na região Sul. Porém a pecuária leiteira tem apresentado um crescimento significativo na região Centro-Oeste. Na região Sudeste, apesar de a produção leiteira não ser quantitativamente a maior, ela é bem expressiva em relação aos percentuais nacionais e é a 3ª atividade produtiva mais exercida por agricultores familiares na região sudeste, conforme exposto na tabela 2.

No que tange a renda, 13,3% dos agricultores familiares tem na pecuária leiteira sua principal fonte de renda. Na região Sudeste, a renda oriunda da pecuária leiteira é mais expressiva frente às demais atividades rurais, perfazendo 19,5% do total de produtos oriundos das atividades agropecuárias, como mostra a tabela 3.

Tabela 3: Percentual da renda dos produtores familiares de acordo com os produtos produzidos

Região	Corte	Leite	Suínos	Aves	Feijão	Milho
Nordeste	13,6	13,7	2,2	6,5	9,8	6,3
Centro-Oeste	26,0	25,3	2,6	6,5	1,2	8,7
Norte	11,6	10,6	1,9	4,3	2,8	3,1
Sudeste	9,9	19,5	1,5	6,5	2,2	6,4
Sul	5,4	9,2	9,7	15,2	2,9	11,5
Brasil	9,5	13,3	5,6	10,5	3,8	8,7

Fonte: Adaptado de IBGE (1998)

Em Minas Gerais, do total de produtores de leite, apenas cerca de 16 % é considerado de grande porte, por processarem mais de 500L/dia de leite (BDMG, 2002).

Com isso, o estado de Minas Gerais tem cerca de 80% de sua produção de leite e produtos lácteos localizada nos pequenos produtores. Muitas vezes, o pequeno produtor, por desconhecimento da legislação e do potencial poluidor de seu processo produtivo, dispõe seus rejeitos de maneira inapropriada no solo ou nos cursos d'água. Porém, a alta carga orgânica presente nos rejeitos líquidos dos laticínios pode causar diversos efeitos adversos à qualidade das águas e a manutenção da vida nesse meio.

3.2. COMPOSIÇÃO DO LEITE

O leite, de forma geral, é uma emulsão formada por uma solução coloidal de partículas de caseína, glóbulos de gordura e vitaminas lipossolúveis e por parcela hidrossolúvel formada por lactose e outras proteínas, sais minerais e orgânicos, quantidades reduzidas de lecitina, uréia, ácidos cítrico, láctico e acético, vitaminas hidrossolúveis e enzimas (KONIG, 2000). De fato, considera-se a gordura, proteínas e lactose como os principais componentes do leite (GUERRA FILHO, 2007). A tabela 4 mostra a composição percentual básica do leite de diferentes mamíferos.

Tabela 4: Composição de leite de várias espécies de mamíferos (%)

Espécie	Água	Proteínas	Gordura	Lactose
Humana	87,6	1,4	4,0	6,8
Cabra	84,7	3,9	5,0	4,2
Búfala	80,8	5,2	9,2	4,3
Veada	64,6	10,3	21,1	2,5
Elefanta	67,8	3,1	19,6	8,8
Cadela	75,4	0,3	10,9	3,2
Coelha	71,3	11,5	12,9	1,9
Baleia	62,3	12,0	22,3	1,8
Vaca	87,3	3,3	3,8	4,9

Fonte: Adaptado de SGARBIERI, 1996.

A composição química média do leite pode variar quantitativamente de acordo com o manejo do rebanho, no que tange a alimentação, época do ano, genética, região geográfica, estágio de lactação, idade da vaca e a saúde da glândula mamária (BDMG, 2002). As tabelas 5 e 6 mostram a variação da composição do leite em função da raça e seus cruzamentos e da época do ano:

Tabela 5: Composição do leite de vacas Holandesas, Zebu e seus cruzamentos nos trópicos

Componentes(%)	H	3/4H+1/4Z	5/8H+3/8Z	1/2H+1/2Z	1/4H+3/4Z	Z
Proteína	3,00	3,20	3,42	3,52	3,54	3,83
Gorduras	3,32	3,66	4,01	4,00	4,08	4,39
Lactose	4,56	4,62	4,73	4,80	4,82	4,85
SNG	8,26	8,52	8,55	9,02	9,06	9,43
ST	11,58	12,80	12,86	13,02	13,14	13,82
Ca	108,70	117,50	120,80	125,20	124,00	136,00
P	82,60	90,10	94,80	92,40	90,00	103,00
Mg	10,00	11,70	11,60	11,50	13,00	13,84
Na	46,00	46,70	44,70	57,70	53,90	55,9
K	166,70	166,10	155,20	137,70	130,40	143,90

SNG= sólidos não gordurosos; ST= sólidos totais; H=raça Holandesa; Z=raça Zebu
 Fonte: Adaptado de OLIVEIRA apud GUERRA FILHO, 2007.

Tabela 6: Composição percentual média do leite de vaca em duas fazendas, de acordo com a época do ano

Variáveis	Estações do ano			
	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Produção(Kg/dia)	18,8	23,8	25,7	22,8
Gordura (%)	3,5	3,2	3,3	3,6
Proteína (%)	3,1	2,9	3,0	3,0
Lactose (%)	4,5	4,5	4,5	4,3
Sólidos totais (%)	11,1	11,5	11,8	11,9

Fonte: Adaptado de FAGAN *et al*, 2010

O leite integral possui uma demanda bioquímica de oxigênio em torno de 100.000mg/L de oxigênio dissolvido para sua decomposição total (GUERRA FILHO, 2007). Essa alta quantidade de matéria orgânica se deve a uma série de substâncias presentes no leite de vaca.

A lactose é um glicídio que, percentualmente, é a substância mais abundante no leite depois da água. A lactose é formada pela glicose e galactose (figura 1).

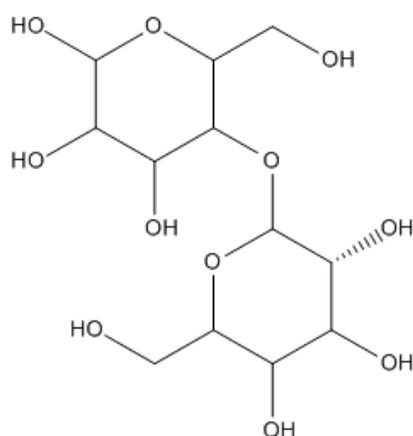


Figura 1: Estrutura química da lactose

A caseína é uma proteína e representa cerca de 80% do total de proteínas presentes no leite. Ela é composta predominantemente pelo aminoácido prolina e é de desnaturação difícil devido ao seu enovelamento feito basicamente por ligações de hidrogênio, como mostra a figura 2.

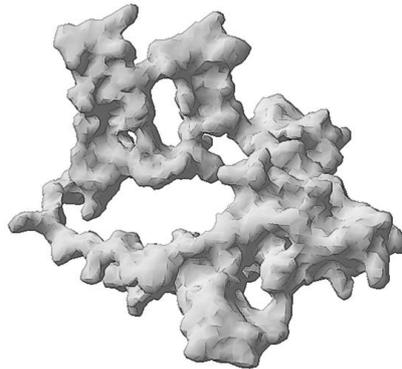


Figura 2: Estrutura molecular da superfície da caseína

Os lipídios são os componentes de maior variação no leite, podendo estar presente em 2,2% a 4,0%. Essa variabilidade é influenciada pela genética e por fatores ambientais (CORREA, 2010). A parte lipídica do leite é uma mistura, onde os triglicérides são as mais importantes (figura 3). Nessa fração, ainda pode-se encontrar vitaminas lipossolúveis (vitaminas A, D, E e K) e colesterol. Porém essa fração corresponde somente a 0,5% do total de lipídios (VALSECHI, 2001).

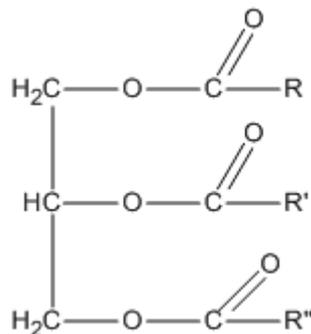


Figura 3: Estrutura geral de um triglicéride

Devido à presença desses componentes e em grandes proporções, a decomposição do leite integral consome grande massa de oxigênio dissolvido para sua decomposição total da matéria orgânica do leite.

Além dos componentes orgânicos, o leite apresenta uma pequena fração inorgânica, basicamente o cálcio, fósforo e o magnésio, que estão relacionados com a estrutura da micela de caseína, além de pequena quantidade de ferro. (VILLA, 2007).

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DE LATICÍNIOS

As águas residuárias geradas em laticínios apresentam grande variação de vazão, de acordo com o período do dia e com o tipo de produtos fabricados nos empreendimentos.

Pode-se citar que no processamento de leite para consumo *in natura*, em diferentes etapas do processo são geradas águas residuárias tais como na lavagem e desinfecção de equipamentos (tanques, centrífugas, pasteurizadores, tubulações), perdas nas encheduras e latões, avarias em embalagens contendo leite, entre outros. Em média é produzido cerca de 2,5 L de efluente para cada litro de leite processado (GUERRA FILHO, 2007).

O soro de leite também pode ser encontrado principalmente em laticínios que produzem queijos. Na sua fabricação, o leite é submetido à coagulação enzimática e, após esse processo, é formado o coágulo (parte sólida) e ocorre a separação do soro do leite (parte líquida). A produção do soro é uma grande preocupação no fabrico do queijo devido à sua elevada DBO, em torno de 40.000 mg/L (CHIARADIA, 1999). Para cada litro de leite utilizado na fabricação de queijo, são gerados cerca de 0,7 L de soro de leite, ou seja, para cada quilo de queijo produzido, gera-se em média 40 Kg de soro (MATOS, 2005). Porém, atualmente, o soro de leite tem sido amplamente utilizado na fabricação de outros tipos de queijo, como a ricota, na fabricação de bebidas lácteas e na incorporação do soro desidratado em rações animais (CHIARADIA, 1999).

Na fabricação de iogurtes, além da presença do soro e de traços de leite, podem ser encontrados ainda polpas de frutas, açúcar, essências, condimentos, corantes e outras substâncias que podem elevar a carga orgânica do efluente gerado nesse processo.

Além das substâncias ligadas diretamente à presença do leite, pode-se encontrar também em efluentes de laticínios águas oriundas da lavagem de equipamentos que poderão conter óleos lubrificantes, graxas, detergentes, desinfetantes, areia e coágulos (MATOS, 2005).

O maior problema relacionado às águas residuárias de laticínios está na variação de volume e concentração de seus constituintes, com destaque para a carga orgânica medida através da DBO e pela DQO. Diferentes quantidades de oxigênio dissolvido são necessárias para a oxidação da matéria orgânica presente no efluente dos laticínios, tais como gorduras, proteínas e glicídios. A DBO média de efluentes de laticínios é de 4.200 mg/L, tendo uma estimativa de 2 Kg ou mais de DBO para cada 1000Kg de leite processado. Um laticínio com queijaria, em razão da alta produção de soro e a presença de sólidos em suspensão, pode apresentar DBO de até 60.000mg/L (MATOS, 2005).

Porém, devido à gama de substâncias presentes nas águas residuárias de laticínios, outros parâmetros de qualidade das águas podem ser alterados, além da DBO e DQO. Parâmetros como o pH, sólidos voláteis, sólidos em suspensão, sólidos sedimentáveis podem, por conseguinte, serem alterados.

O pH é afetado principalmente pelo tipo de detergente e/ou desinfetante usado, que pode ser alcalino, como a soda cáustica ou ácido, como o ácido fosfórico. Portanto o pH pode variar de 4 até 11 (GUERRA FILHO, 2007).

Os sólidos sedimentáveis e em suspensão originam da coagulação do leite, coágulo de queijo e da areia oriunda da lavagem de máquinas e demais instalações do laticínio.

Os sólidos dissolvidos e voláteis originam da adição de condimentos e aromatizantes nos produtos lácteos.

Os efluentes de laticínios também possuem quantidades significativas de nitrogênio e fósforo, que são nutrientes que, além de consumir o oxigênio dissolvido para a decomposição, podem nutrir algas e plantas dos meios aquáticos naturais, desequilibrando sua população, fazendo-a entrar em colapso pelo excesso de nutrientes. O nitrogênio origina-se principalmente das proteínas do leite e o fósforo tem origem nos detergentes usados para a limpeza de materiais, proteínas e lipídios do leite e outros produtos correlatos à fabricação de derivados lácteos.

A tabela 7 mostra a comparação de efluentes gerados em diversos laticínios, de acordo com OMIL et al. (2003) e citado por GUERRA FILHO (2007).

Tabela 7: Características dos efluentes gerados em diferentes laticínios (mg/L, exceto pH)

Origem	DQO	DBO	Gordura	N_t	P_t	pH	ST	SV	SST	SSV
LC	4000	2600	400	55	35	8-11	x	x	675	635
LC	4000	2160	x	200	60	5-9	5100	4300	x	500
LC	2926	1580	294	36	21	6,7	2750	1880	x	x
LC	4500	2300	x	56	33	7,2	2540	1093	816	x
LC	633	260	x	106	x	8,9	710	447	240	X
LC	2125	1250	x	70	100	9,8	1500	x	280	250
LC	4500	2300	350	60	50	x	x	x	800	x
LC	3190	1950	690	43	7	5-10	x	x	820	x
FQ	4430	3000	754	18	14	7,32	x	x	1100	x
IM	1500	1000	x	63	7,2	x	x	x	191	x

ST: sólidos totais; SV: sólidos voláteis; SST: sólidos suspensos totais; SSV: sólidos suspensos voláteis; LC: laticínio; FQ: fábrica de queijo; IM fábrica de iogurte e manteiga
 Fonte: Adaptado de OMIL et al. (2003) apud GUERRA FILHO (2007).

Devido à variabilidade e magnitude dos parâmetros alteradores da qualidade das águas, os efluentes de laticínios têm sido considerados uma grande fonte poluidora, devido à depleção de oxigênio dissolvido para a sua decomposição e conseqüentemente afetando a biota aquática dos cursos d'água que recebem essa água residuária sem o tratamento adequado.

3.4. IMPLICAÇÕES ECOLÓGICAS DO LANÇAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS NOS MEIOS AQUÁTICOS

Os ecossistemas aquáticos, em especial as águas superficiais correntes tem sido usadas para múltiplos fins, muitas vezes conflituosos, como a captação para consumo humano após tratamento como para a diluição de poluentes, tanto o esgoto sanitário como os despejos industriais.

Assim como o esgoto sanitário, os efluentes de laticínios são ricos em matéria orgânica biodegradável e não biodegradável. Essas entradas alóctones, que são altamente nutritivas sob ponto de vista dos decompositores, dependendo das características do corpo receptor, podem acarretar danos efetivos às comunidades aeróbias desse curso d'água.

A decomposição da matéria orgânica pode ocorrer de forma aeróbia, que é o processo pelo qual o substrato orgânico é decomposto principalmente em CO_2 e H_2O com o consumo de oxigênio molecular (O_2) e a conseqüente liberação de energia. A entrada da matéria orgânica oriunda da água residuária causará uma demanda bioquímica por oxigênio originada da respiração da microbiota aeróbia que atuará na decomposição desse substrato orgânico. Com isso, a tendência é que esse ambiente se torne cada vez mais anaeróbio, devido ao crescimento microbiótico estimulado pelo excesso de nutrientes, supondo um aporte de O_2 ausente ou reduzido, como em

ecossistema lântico, para a reposição. O ambiente pode chegar em níveis hipóxicos ou mesmo apóxicos, reduzindo a diversidade da biota local.

A decomposição dessa matéria orgânica pode ocorrer sem a presença de oxigênio. A respiração anaeróbia é principalmente restrita à bactérias, leveduras fungos e alguns protozoários. Nesse caso, a matéria orgânica é decomposta em metano (CH_4) e gás sulfídrico (H_2S). Os principais agravos desse tipo de decomposição nos cursos d'água, em especial os que terão contato com o homem são o odor e a toxicidade do H_2S e a inflamabilidade e o potencial de geração de efeito estufa do CH_4 (SANT'ANNA JÚNIOR, 2010).

Existem bactérias capazes de realizar os dois tipos de respiração, como por exemplo a *Aerobacter*, que cresce em condições óxicas ou hipóxicas. Quando há oxigênio disponível, quase toda a glicose assimilada é convertida em biomassa e CO_2 . Quando há falta de O_2 , pequena parcela da glicose é convertida em biomassa e a maioria é convertida em compostos menores tais como etanol, formaldeído, ácido acético e butanodiol (MOSS, 1998).

Quando a taxa de entrada de matéria orgânica é alta, bactérias, fungos, protozoários e outros organismos consomem o oxigênio dissolvido na água mais rápido do que sua difusão. Com isso a decomposição normalmente não para, porém ocorre em taxas mais lentas, de acordo com a diversidade da microbiota anaeróbia.

A matéria orgânica também pode ser decomposta quimicamente através da reação direta entre o oxigênio dissolvido na água e o substrato orgânico, gerando CO_2 e água na decomposição completa e outros subprodutos oriundos da decomposição incompleta tal como o ácido acético. Esse fator também consome o oxigênio dissolvido na água e afeta diretamente a decomposição aeróbia.

Além das entradas alóctones antrópicas, certos componentes que alteram a qualidade das águas podem ocorrer naturalmente em cursos d'água, tais como íons nutrientes, gases atmosféricos, íons traço, substâncias orgânicas refratárias e substâncias orgânicas reagentes.

Os íons presentes incluem o Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , SO_4^{-2} , Cl^- , HCO_3^- . Normalmente são encontrados em baixas concentrações, na ordem de mg/L, com pouca variação ao decorrer do ano. Em períodos de estiagem, a vazão dos rios tende a ser menor e por conseqüência a concentração desses íons pode ser maior que em períodos chuvosos devido à saturação causada pela redução do volume de água e a manutenção do aporte dessas substâncias (MOSS, 1998 & ODUM, 2007)

Os íons nutrientes, tais como os fosfatos (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , H_2PO_4^-), nitrato (NO_3^{-3}), amônia (NH_3), silicatos, ferro e manganês estão presentes, geralmente em quantidades na ordem de $\mu\text{g/L}$. Sua quantidade varia ao longo do ano devido às alterações no aporte ocasionadas pelas mudanças no regime pluviométrico, uma vez que o solo é uma importante fonte desses íons, juntamente com a matéria orgânica.

Gases atmosféricos podem se difundir no meio aquático tais como N_2 , CO_2 e O_2 , sendo esse último de extrema importância para a manutenção da vida aeróbia aquática. O CO_2 , temporariamente em algumas condições, pode ser um nutriente.

Os íons traço, tais como o cobre, vanádio, zinco, boro, flúor, bromo, cobalto, molibdênio são necessários aos organismos e sua concentração ocorre na ordem de $\mu\text{g/L}$, sendo essa a concentração ideal. Outros íons tais como o mercúrio, cádmio, prata, arsênio, antimônio e estanho não são necessários à biota porém estão em concentrações muito baixas, na ordem de ng/L (MOSS, 1988).

Os compostos orgânicos presentes naturalmente podem estar em diferentes estágios de decomposição. Nos estágios iniciais, essa matéria orgânica poderá estar na forma particulada e nos estágios mais avançados de decomposição, essa matéria orgânica poderá estar presente na forma de suspensão ou dissolvida na água. Os compostos orgânicos encontrados podem ser proteínas, lipídios, carboidratos, porfirinas e pigmentos de plantas. Incluídos nesse grupo podem estar substâncias refratárias tais como a melanina, hidrocarbonetos, ácidos húmicos, taninos e isoprenoídes (MOSS, 1998).

Porém as atividades antrópicas tem contribuído excessivamente com o aporte de matéria orgânica, seja por esgotos domésticos ou por empreendimentos industriais. Os laticínios podem lançar efluentes com $DBO_{5,20}$ em concentrações maiores que 5000mg/L. Após o lançamento, bactérias consumirão a matéria orgânica e com isso a água rapidamente torna-se hipóxica, fator que poderá ser agravado com o regime pluviométrico de estiagem ou em ecossistemas aquáticos com baixo coeficiente de reeração. A decomposição inicial poderá ocorrer por bactérias, arqueias, flagelados, protozoários ciliados e por bactérias anaeróbias quimioautótrofas, como a *Beggiatoa*. A presença de algas também exerce influencia, uma vez que essas são responsáveis por parte do aporte de oxigênio dissolvido necessário à decomposição da matéria orgânica, quimicamente ou bioquimicamente. Conforme a matéria orgânica é decomposta, essa comunidade pode ser substituída por algas filamentosas como a *Cladophora* (SANT'ANNA JR., 2010). Esse fato ocorre pelo acréscimo de amônia e fosfato oriundo da decomposição bacteriana. Então, o curso d'água começa a se recuperar, tanto pelo oxigênio dissolvido gerado pelos organismos fotossintetizantes como pela reaeração causada pela hidrografia do rio.

Porém, nos rios urbanos, essa autodepuração tem sido fortemente afetada devido à uma série de fatores deletérios. O aporte excessivo de matéria orgânica, tanto de esgotos como de efluentes industriais em diferentes pontos do curso d'água impede a restauração natural do oxigênio dissolvido e estimula a degradação anaeróbia, gerando uma série de agravos, tais como odores, liberação de metano e o encarecimento do tratamento de água para consumo. Esses fatores podem ser magnificados pela dragagem dos leitos dos rios para aumentar a profundidade do curso d'água para suportar o excesso de razão de escoamento de áreas impermeabilizadas pela ocupação urbana, que alteram seu relevo, dificultando a difusão do oxigênio atmosférico na água. Lançamentos de efluentes com temperatura maior que a do curso d'água receptor é um aspecto ambiental comum em indústrias

têxteis e de alimentos, o que faz com que a pressão parcial do oxigênio dissolvido na água aumente, acarretando em sua saída para a atmosfera (NUVOLARI, 2003).

A redução na vazão dos rios devido à captação para consumo humano e industrial, bem como a transposição de rios, podem propiciar um aumento da concentração da carga orgânica, caso não haja controle para redução de lançamentos de matéria orgânica pelas fontes emissoras.

A supressão de vegetação ciliar também tem contribuído para a degradação da qualidade das águas, pois essa vegetação é uma barreira ao aporte de sedimentos que podem causar turbidez na água, que reduzirá a difusão de oxigênio dissolvido via atividade fotossintética aquática, bem como a redução da proteção contra a incidência de radiação solar direta, que poderá acelerar o processo de perda do oxigênio dissolvido da água para a atmosfera.

Portanto é de importância vital, não só para a população humana como a de outras espécies dependentes dos cursos d'água superficiais, medidas de controle de poluição urbana e industrial.

4. ASPECTOS LEGAIS E NORMATIVOS

A gestão dos recursos hídricos pressupõe, por conceito e fundamentalmente, o envolvimento do sistema político-administrativo junto às esferas dos governos municipais, estaduais e federal. É relevante ressaltar a importância da participação comunitária na gestão dos recursos hídricos.

Existe no Brasil uma quantidade numerosa de leis, decretos, resoluções e normas que evidenciam o interesse público na conservação e gestão dos recursos hídricos.

No âmbito federal, o arcabouço legal relacionado à proteção ambiental é dado pela Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA), disciplinada pela lei 6.938 de 1981. Essa foi a primeira lei brasileira a abordar o meio ambiente como um todo, abrangendo diversos aspectos envolvidos na gestão ambiental, controle e minimização de diversas formas de degradação ambiental.

A lei 6.938/81 no seu artigo 3 e a lei dos crimes ambientais (lei federal 9.605 de 1998) nos artigos 54 e 56 responsabilizam administrativa, civil e criminalmente as pessoas físicas, autoras ou co-autoras de condutas ou atividades lesivas ao meio ambiente. Com isso, as fontes geradoras de poluição ficam obrigadas a adotar tecnologias mais limpas, aplicar métodos de recuperação e reutilização de matérias sempre que possível, estimular reinserção de materiais no ciclo produtivo e dar destinação final adequada, incluindo transporte e tratamento a quaisquer tipo de poluentes.

Para exercer o controle sobre as fontes emissoras de poluição, bem como as formas de tratamento de seus poluentes, a Resolução 237 de 1997 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) instituiu o licenciamento ambiental e os critérios e procedimentos para sua aplicação e obtenção. De acordo com o artigo 1º. da referida resolução, o licenciamento ambiental é um procedimento administrativo pelo qual o órgão ambiental permitirá a instalação, operação, ampliação e a localização de

empreendimentos e atividades utilizadoras do meio ambiente, consideradas efetiva ou potencialmente poluidoras, ou que possam causar danos ambientais.

Para que a licença ambiental seja concedida a um empreendimento, é estabelecido, pela mesma resolução, os estudos ambientais pertinentes, de modo a expor, tanto para o órgão ambiental competente como para a sociedade, suas medidas de minimização e controle da poluição. De acordo com o anexo I da Resolução CONAMA 237/97, a indústria de preparação, beneficiamento e industrialização do leite e derivados é passível de licenciamento ambiental para o seu funcionamento.

Na esfera federal, os empreendimentos serão licenciados pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

Na esfera estadual, em Minas Gerais, os empreendimentos com potencial poluidor relevante estão submetidos à Deliberação Normativa 74 de 2004 do Conselho de Política Ambiental (COPAM), que é um órgão normativo, colegiado, consultivo e deliberativo, subordinado à Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMAD), com apoio técnico da Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), Instituto Estadual de Florestas (IEF) e do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM).

No município de Juiz de Fora, empreendimentos com potencial poluidor baixo, serão licenciados pela Agência Municipal de Meio Ambiente (Agenda JF), bem como o controle de emissão de poluentes de algumas classes de empreendimentos (OLIVEIRA, 2007).

No que tange especificamente a conservação das águas e o controle sobre a emissão de efluentes poluidores, a esfera federal, através da lei federal 9.433 de 1997, intitulada “Lei das Águas”, estabelece a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), onde é estabelecido o múltiplo uso das águas, a integração da gestão dos recursos hídricos com a gestão ambiental, o enquadramento dos corpos hídricos, a outorga pelo uso das águas, dentre outros aspectos.

Na seção III da PNRH, é previsto no artigo 12, item III que o lançamento em corpo hídrico, de esgotos e demais resíduos líquidos, tratados ou não, com o fim de sua diluição, transporte ou destinação final é passível de autorização para o seu uso. Isso indica que empreendimentos como laticínios, que possuem como aspecto ambiental principal o lançamento de efluentes com alta carga orgânica, estão passíveis de outorga para uso de recursos hídricos, autorizando o lançamento de suas águas residuárias nos cursos d'água.

A tratabilidade e a qualidade dos efluentes de quaisquer atividades industriais é regulamentada na esfera federal pela Resolução CONAMA 357 de 2005 e pela Resolução CONAMA 397 de 2008, que estabelece sobre a classificação dos cursos d'água e as diretrizes para o seu enquadramento, bem como os padrões e condições de lançamento de efluentes de acordo com as classes atribuídas aos corpos hídricos. Com esse instrumento, limites de concentração de uma gama de poluentes é limitada, entre eles a carga orgânica, representada pela $DBO_{5,20}$, nitrogênio orgânico, dentre outros.

No âmbito estadual, em Minas Gerais, a lei 13.199 de 1999 dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos (PERH), onde aspectos semelhantes à Política Nacional de Recursos Hídricos são abordados, tais como a outorga pelo uso de corpos hídricos, enquadramento de cursos d'água e a racionalização dos múltiplos usos das águas.

A Deliberação Normativa 10 de 1986 do Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais estabelece normas e padrões para lançamento de efluentes nas coleções de águas, de acordo com a classe atribuída ao curso d'água, tal como peconizam as Resoluções CONAMA 357/05 e a 397/08.

A atividade laticinista é um tipo de empreendimento que, segundo a Deliberação Normativa COPAM 74/04, classifica indústrias de preparação do leite e fabricação de produtos de laticínios com o potencial poluidor *médio* para o ar, solo e água. Porém, se a capacidade instalada for de processar mais de 80.000 litros de leite

por dia, o porte da empresa é considerado *grande* e os aspectos relacionados às medidas de controle e minimização da poluição serão mais exigentes para a obtenção da licença ambiental.

Os laticínios têm diversos aspectos ambientais relacionados à sua atividade, tais como o lançamento de efluentes com alta carga orgânica, emissão de poluentes atmosféricos oriundos da queima de combustíveis, seja lenha ou outro produto para transporte de calor, a possibilidade de infiltração do leite e resíduos através do solo em detrimento de áreas sem a devida contenção e drenagem, geração de resíduos sólidos, geração de resíduos de classe I, conforme a Norma Brasileira Registrada 10.004 de 2004 (NBR 10004/04) , dentre outros.

Esses aspectos ambientais, principalmente aos meios aquáticos onde a carga orgânica excessiva de seus efluentes líquidos sem o devido tratamento poderá causar o consumo do oxigênio dissolvido e ocasionar o declínio das espécies de vida aeróbias. Devido à esse fator, medidas de controle da carga orgânica desses efluentes constam como condicionantes ao funcionamento de laticínios, independente do porte.

A licença ambiental, no estado de Minas Gerais será concedida, de acordo com a DN COPAM 74/04, juntamente com a DN COPAM 10/81, respaldada nas Resoluções CONAMA 357/05 e 397/08 se o laticínio coletar e tratar seus efluentes com padrões de qualidade compatíveis com a classe do curso d'água onde esse efluente será lançado, através da implantação e operação de Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's), além de minimizar e controlar os demais aspectos ambientais correlatos. Caso os aspectos ambientais do laticínio possam causar impactos ambientais em mais de um Estado da federação, a concessão da licença ambiental será avaliada e expedida pelo IBAMA.

Porém, uma questão a ser considerada é a implantação de ETE's em pequenos empreendimentos, onde os custos de análise dos estudos ambientais e a própria concepção do projeto, construção e operação da ETE pode onerar excessivamente o pequeno produtor laticinista e estimulá-lo a cessar seu

funcionamento. Outra questão relevante é o empreendimento edificado que dispõe de pouco espaço físico para a implantação da ETE. O presente estudo visa contribuir, de maneira preliminar, com procedimentos que possam atenuar essa questão, como será visto adiante.

Apesar dos altos recursos financeiros dispendidos para a obtenção da regularização ambiental, essa exigência legal é de suma importância, tanto para o controle da poluição como para a preservação dos mananciais, uma vez que, segundo a Política Nacional de Recursos Hídricos, o uso prioritário das águas é para consumo humano e a dessedentação de animais e portanto, sua qualidade deve ser mantida ou mesmo melhorada.

5. SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS

Os efluentes de laticínios, pela gama de constituintes e pela diversidade de produtos fabricados, têm composição bastante variável. Nos efluentes líquidos dos laticínios incluem-se os efluentes industriais decorrentes da produção, esgotos sanitários, águas pluviais e águas de refrigeração e de transporte de calor. Essas últimas geralmente não são consideradas como águas residuárias, uma vez que, normalmente, essas águas costumam ser reinseridas no sistema de troca de calor ou de resfriamento (MACHADO et al., 1999).

Apesar de certa similaridade com os esgotos domésticos, as águas residuárias de laticínios apresentam características importantes a serem consideradas tais como: a ampla variação de vazão, que está em torno de 3,5L de efluente para cada litro de leite processado (MACHADO et al., 1999 e MATOS, 2005); composição, de acordo com o produto fabricado, como por exemplo, iogurtes, que os efluentes oriundos de sua produção podem conter corantes, fragmentos de frutas, açúcares, entre outras que estariam ausentes na produção de queijo; temperatura, como pode-se citar o processo de pasteurização e a alta demanda de oxigênio para a sua decomposição. A tabela 8 relaciona os efluentes de laticínios com o produto fabricado e as concentrações de diferentes parâmetros químicos e físico-químicos de qualidade.

Tabela 8: Qualidade de efluente de laticínios de acordo com diferentes produtos fabricados

Produtos	Valores em mg/L						
	DBO	DQO	SST	SSV	NTK	OG	pH
Queijo, leite em pó e creme	1900	3390	850	760	130	290	6-7
Queijo, sorvete, creme e iogurte	4800	12000	400	-	-	-	4-12
Leite pasteurizado, iogurte manteiga e queijo	900	1675	270	-	77	185	5-9,5
Leite pasteurizado e queijo	2600	4000	1000	635	55	400	8-11
Queijo	3000	4430	1100	-		754	7,3

SST=sólidos suspensos totais; SSV= sólidos suspensos voláteis; NTK=nitrogênio total Kjeldahl; OG=óleos e graxas

Fonte: Adaptado de MACHADO et al., (1999)

Outro componente que pode estar presente nos efluentes de laticínios é o soro do leite. O soro de leite é um subproduto da fabricação do queijo e outros produtos lácteos acidificados. A natureza do soro está diretamente ligada ao tipo de queijo que lhe dá origem. O *soro doce* é gerado a partir da fabricação de queijo tipo *cheddar*, *suíço*, *prato* e *congêneres*; o *soro ácido* é gerado da fabricação de queijo tipo *cottage*, *minas* ou de *caseína*; e o *soro desproteinado* é obtido a partir de coagulação proteínas lácteas a quente (CHIARADIA, 1999).

Segundo MATOS (2005), são gerados de 0,6 a 0,9 litros de soro de leite para cada quilo de queijo produzido. Além do grande volume, a $DBO_{5,20}$ do soro de leite está entre 30.000 e 60.000 mg/L, dependendo do processo de fabricação de queijo utilizado (CHIARADIA, 1999).

Devido à essa alta carga orgânica, o soro tem um alto potencial poluidor, muitas vezes maior que o esgoto doméstico. Supondo que um laticínio descarte, sem tratamento prévio, diariamente, apenas 1 m³ de soro de leite com $DBO_{5,20}$ média de 45.000 mg/L em um curso d'água. O seu funcionamento equivaleria ao lançamento de

esgotos *in natura* efetuado por aproximadamente 834 pessoas, de acordo com a relação a seguir:

$$PE = \frac{\bar{L} \cdot Q}{CO_{pc}}$$

Onde:

PE= Equivalente populacional da atividade, em habitantes;

L= DBO_{5,20} média da água residuária, em mg/L;

Q= Vazão de emissão de efluente, em m³/dia;

CO_{pc}= oxigênio dissolvido necessário para decompor a matéria orgânica emitida por um habitante, em gO₂/dia. Foi assumido 54gO₂/dia (von SPERLING, 2006).

$$PE = \frac{45000 \cdot 1}{54}$$

$$PE = 833,33 \approx 834 \text{ habitantes}$$

Com base nesse potencial poluidor do soro lácteo, medidas de aproveitamento desse insumo são recomendáveis, uma vez que o soro possui proteínas de valor nutricional considerável, além da presença de vitaminas. Com esse aproveitamento, o aporte de carga orgânica nos sistemas de tratamento dos efluentes dos laticínios seria reduzido, minimizando o custo de operação, a área ocupada pelo sistema de tratamento e tornando viável sua implantação e operação.

O soro do leite pode ter diferente aplicabilidade no ramo alimentício, conforme a tabela 9.

Tabela 9: Produtos derivados do soro de leite e sua aplicabilidade

Produto	Aplicação
Creme de soro	Manteiga de soro
Soro de leite pasteurizado	Bebidas lácteas, sopa, queijo
Proteína de soro láctico	Queijos processados, alimentação para animais
Soro desidratado	Sopa, queijo processado, caramelos
Soro em pó	Sobremesas congeladas, produtos de panificação
Soro em pó com baixo teor de lactose	Molhos, carnes industrializadas
Soro em pó desmineralizado	Fórmulas infantis, sobremesas congeladas
Concentrado protéico de soro	Produtos lácteos fermentados, confeitaria
Lactose	Caramelos, preparados em pó para bebidas
Ácido láctico	Acidulantes, tratamento de couro, plásticos

Fonte: Adaptado de CHIARADIA, 1999

Através desses usos, o soro do leite passa a ter valor de mercado, o que reduz o seu lançamento de forma indevida ou mesmo sobrecarregar os sistemas de tratamento uma vez que o lançamento de soro de leite in natura nos cursos d'água é o destino final majoritário, acarretando uma série de impactos ambientais inerentes à sua alta carga orgânica como a depleção de oxigênio dissolvido, além de infringir aspectos legais relacionados à classe do corpo hídrico receptor, de acordo com a Resolução CONAMA 357/05, Resolução CONAMA 397/09 e a Deliberação Normativa COPAM 10/81.

Os sistemas de tratamento dos efluentes de laticínios tem como principal objetivo a remoção de óleos e graxas, areia, sólidos sedimentáveis, e a redução da DBO_{5,20}, DQO, turbidez e nutrientes como nitrogênio e fósforo. Porém a presença de compostos orgânicos voláteis, variações de pH, temperatura, detergentes, desinfetantes e produtos químicos podem afetar a eficiência do tratamento, por isso devem estar sob controle (GUERRA FILHO, 2007 e SANT'ANNA JR., 2010). Os

sistemas de tratamento de águas residuárias de laticínios mais comuns são através de processos biológicos, devido a facilidade de biodegradação dos efluentes dessas atividades (MACHADO, 2001). Comumente, os processos de tratamento desses efluentes seguem as seguintes etapas:

5.1 TRATAMENTO PRELIMINAR

Consiste no gradeamento, na remoção de areia e de óleos e graxas, oriundos de diferentes processos em um laticínio, além dos tanques de equalização.

5.1.1 Gradeamento

O *gradeamento* tem como objetivo a retirada de sólidos grosseiros, tais como embalagens, finos de queijo, fragmentos de vegetais, entre outros. Segundo NUVOLARI (2003), as grades podem ser *grosseiras*, com espaçamento entre as barras de 4 a 10 cm, *médias*, com espaçamento entre grades de 2 a 4 cm ou *finas*, com espaçamentos menores que 1,9 cm. A escolha da grade, bem como seu ângulo com o fundo do canal são dependentes da vazão afluyente e da presença de sólidos sedimentáveis pois é indesejável a sedimentação de material nessa etapa, afim de evitar a obliteração frequente do gradeamento. A limpeza do gradeamento pode ser feita de forma manual ou mecanizada, conforme as figuras 4 e 5.



Figura 4: Sistema de gradeamento com limpeza manual
Fonte: von SPERLING, 2005



Figura 5: Gradeamento de limpeza mecanizada. ETE Barbosa Lage - CESAMA, Juiz de Fora
Fonte: Acervo do autor, 2010

Ainda no tratamento preliminar, é prevista a remoção de areia, proveniente das operações de lavagem de pisos, latões e caminhões que realizam a entrega de leite a granel (MACHADO et al., 1999).

5.1.2 Desarenadores

Os *desarenadores* são dispositivos construídos com o intuito de aproveitar a sedimentabilidade da areia através de um canal, onde o comprimento do desarenador é fixado de tal maneira que as partículas de areia que estiverem na coluna d'água disponham de tempo para a sua sedimentação (NUVOLARI, 2003). Os desarenadores são dimensionados de acordo com a vazão afluyente, onde partículas com velocidade de sedimentação maior que 0,02 m/s serão retidas (figuras 6 e 7).



Figura 6: Desarenador – ETE Barbosa Lage - CESAMA, Juiz de Fora
Fonte: Acervo do autor, 2010



Figura 7: Areia retirada do desarenador – ETE Barbosa Lage - CESAMA, Juiz de Fora
Fonte: Acervo do autor, 2010

5.1.3 Remoção de óleos e graxas

É também no tratamento preliminar, no caso dos efluentes de laticínios, onde ocorre a minimização da quantidade de óleos e graxas, que estão presentes em quantidade significativa, cerca de 3,8% de gorduras no leite puro, de acordo com SGARBIERI (1996), além de óleos e graxas oriundos da limpeza de máquinas e veículos. As *caixas de gordura* (figura 8) aproveitam a flutuabilidade dos glóbulos de gordura para a efetivação de sua separação. Para isso, fatores como pH, temperatura, e o teor de detergentes devem ser controlados de modo a evitar a formação de glóbulos de gordura com menor velocidade ascensional (MARSHALL e HARPER, 1984 apud MACHADO et al., 1999) e impedir a afluência de material não hidrossolúvel nos reatores, onde ocorrerá a decomposição da matéria orgânica. As caixas de gordura, tanto no caso dos sistemas de tratamento de efluentes de laticínios como no de esgotos domésticos, devem estar presentes nos sistemas aeróbios e nos anaeróbios, de modo a evitar a formação de glóbulos de difícil decomposição e sua aderência nas unidades do tratamento do efluente (JUCHEN, 2001).



Figura 8: Caixa separadora de óleos e gordura
Fonte: www.nobreengenharia.com.br

5.1.4 Tanques de equalização

Os tanques de equalização são unidades do tratamento preliminar que podem ser necessárias para o tratamento de efluentes industriais, devido ao fato de a vazão afluente de águas residuárias no sistema de tratamento ser variável ao longo do dia. Dessa maneira, a água residuária que afluí no tanque de equalização de forma variável pode ser enviada às próximas etapas do sistema de tratamento de maneira constante, com o devido controle das vazões afluentes e efluentes (von SPERLING, 2005). Os tanques de equalização podem ser necessários aos sistemas de tratamento de laticínios pelo fato de que a vazão de efluente gerada tem considerável variação ao longo do dia (KONIG, 2000). Esses tanques devem impedir a decomposição anaeróbia e a consequente liberação de odores oriundos da formação do H_2S e a sedimentação de sólidos. Para tal, são utilizados misturadores superficiais, com o intuito de aumentar a difusão de oxigênio atmosférico na massa de efluente e prover agitação necessária para evitar a sedimentação no fundo do tanque, conforme mostrado na figura 9.



Figura 9: Tanque de equalização com misturador de superfície– ETE Barbosa Lage - CESAMA, Juiz de Fora
Fonte: Acervo do autor, 2010

5.2 TRATAMENTO PRIMÁRIO

O tratamento primário é um processo físico e tem como objetivo a remoção de material sedimentável ou flutuável e conseqüentemente parte da matéria orgânica, com ou sem a adição de flotantes ou coagulantes, a fim de adequar a qualidade efluente para os processos biológicos de tratamento subsequentes. Segundo von SPERLING (2005), o tratamento primário é responsável pela remoção 65% de sólidos em suspensão e pela redução de 30% na $DBO_{5,20}$ no tratamento de esgotos domésticos. De acordo com NUVOLARI (2003), a sedimentação pode ser *discreta*, quando as partículas sedimentam-se individualmente, não floculando nem aglomerando-se umas às outras, *floculenta*, quando as partículas se aglutinam e a velocidade de sedimentação cresce com o tempo ou *zonal e por compressão*, quando as partículas são coesivas, estão em alta concentração e a compactação ocorre no fundo do decantador devido ao efeito do próprio peso.

Nessa etapa, os sólidos sedimentáveis, onde se inclui parcela da matéria orgânica, é separada em tanques de decantação. Esses tanques podem ser retangulares ou circulares, onde o material sedimentável gradualmente se acumula no fundo, formando o *lodo primário*. O lodo primário é então desidratado em leitos de secagem, filtros-prensa ou centrífugas. Esse lodo pode ter diferentes formas de destinação final tais como aterros sanitários, incineração e aproveitamento agrícola (LARA et al., 2001 apud von SPERLING, 2005). Vale ressaltar que, segundo NUVOLARI (2003), a remoção de óleos e graxas e material flutuante pode ser feita no tratamento primário.



Figura 10: Decantador circular com raspagem mecanizada de lodo – ETE Barbosa Lage- CESAMA, Juiz de Fora
Fonte: Acervo do autor, 2010

5.3 TRATAMENTO SECUNDÁRIO

Nesse nível, a matéria orgânica dissolvida, que não foi removida nos processos físicos do tratamento primário bem como a matéria orgânica em suspensão cujo a velocidade de sedimentação, tem seu teor reduzido. O tratamento secundário tem como essência a decomposição da matéria orgânica através de processos bioquímicos de degradação similares aos que ocorrem naturalmente nos corpos hídricos, porém em intervalos de tempo menores (von SPERLING, 2005).

A decomposição da matéria orgânica é feita por uma ampla gama de microorganismos como, por exemplo, bactérias aeróbias como as do gênero *Aerobacter*, bactérias anaeróbias como as do gênero *Syntrobacter*, protozoários pertencentes ao grupo Sarcodina (SANT'ANNA JR., 2010), além de fungos e algas, que usam o material orgânico contido na água residuária como fonte de alimento. Os microorganismos aeróbios consomem o material orgânico, convertendo-o em dióxido de carbono, água, nitratos, sulfatos e outros componentes oxidados, além de material celular, enquanto os microorganismos anaeróbios transformam a matéria orgânica em

dióxido de carbono, metano, gás sulfídrico, amônia, entre outros materiais (MATOS, 2005). Vale ressaltar que a eficiência da degradação biológica, aeróbia ou anaeróbia, do material orgânico é diretamente dependente de fatores ambientais tais como temperatura, pH, tempo de reação, aporte de oxigênio, entre outros (von SPERLING, 2005).

De modo a otimizar a eficiência da degradação da matéria orgânica nessa etapa, foram desenvolvidos diversos processos de tratamento, tais como as lagoas de estabilização, reatores anaeróbios, lodos ativados e reatores aeróbios (NUVOLARI, 2003).

5.3.1 Lagoas de estabilização

As *lagoas de estabilização* são unidades com a finalidade de tratar águas residuárias por ação de microorganismos naturalmente presente no meio. As lagoas de estabilização são tanques, onde o tipo de decomposição predominante determina a eficiência e a área ocupada por essa unidade.

Nas *lagoas facultativas* a decomposição da matéria orgânica ocorre através de bactérias facultativas, que têm a capacidade de existir em ambientes óxicos, hipóxicos ou mesmo anóxicos. Nesse processo, a matéria orgânica é consumida pela microbiota, ora com o consumo de oxigênio dissolvido proveniente da atividade fotossintética algal presente na lagoa e da difusão natural de oxigênio atmosférico, ora sem o consumo de oxigênio dissolvido, quando a atividade fotossintética for reduzida (período noturno) ou em porções mais profundas da coluna d'água da lagoa.

Nas *lagoas aeradas*, prevalece a decomposição por microorganismos aeróbios através da insuflação forçada de oxigênio atmosférico na massa de água residuária, seja por agitadores de superfície ou por difusores de ar situados no fundo da lagoa.

Com isso, ao longo de toda a lagoa, ocorre predominância da decomposição aeróbia, o que reduz o tempo de tratamento, bem como a emissão de odores oriundos da formação do H_2S e do CH_4 , que é um gás de efeito estufa mais importante e com o tempo de residência na atmosfera mais alto que o CO_2 (ROCHA, 2004).

Nas lagoas anaeróbias, predominam os processos anaeróbios de decomposição. Essas lagoas, para estimular a anaeróbia, normalmente são pequenas e mais profundas ao comparar-se com as lagoas facultativas. Com isso, a taxa de fotossíntese algal é reduzida devido à menor superfície de contato com a luz, enquanto a decomposição anaeróbia nas porções mais profundas é estimulada. Apesar de normalmente ocuparem uma área menor que as lagoas facultativas, as lagoas anaeróbias possuem o inconveniente da liberação de metano e odores oriundos do gás sulfídrico.

Vale ressaltar que o nível de remoção de matéria orgânica objetivado em projeto pode ser alcançado através da associação de diferentes lagoas de estabilização.

5.3.2 Reatores anaeróbios e aeróbios

Os reatores anaeróbios são unidades compactas onde ocorre a decomposição da matéria orgânica de forma exclusivamente anaeróbia, onde são formados como produto final metano, gás sulfídrico e o efluente tratado. O metano deve ser drenado e aproveitado para a geração de energia ou simplesmente queimado, para minimizar os impactos ambientais relacionados ao efeito estufa (MATOS, 2005). Os sistemas anaeróbios mais comuns são o filtro anaeróbio e o reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA). No filtro anaeróbio, a matéria orgânica é estabilizada através de microbiota aderida à um meio de suporte, normalmente brita no. 4 ou seções de conduíte, conforme a figura 11.



Figura 11: Filtro anaeróbio usando brita como meio de suporte
Fonte: PROSAB – UFSC, 2010

No reator anaeróbio de fluxo ascendente, doravante denominado reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Batch), a microbiota cresce e consome a matéria orgânica dispersa no meio e não aderida em um meio de suporte. Nesse tipo de sistema, deve haver controle sobre a emissão de metano e odores através de sua canalização, conforme mostrado na figura a seguir.

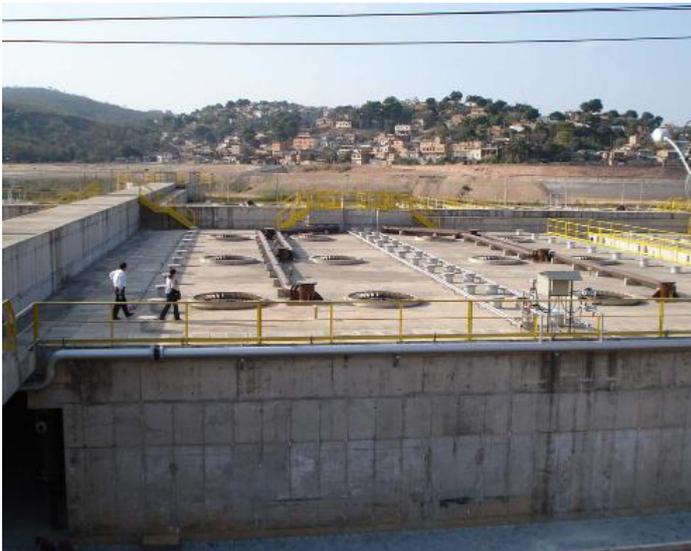


Figura 12: Reator UASB – ETE Onça, Belo Horizonte
Fonte: von SPERLING, 2005

Nos reatores aeróbios, a decomposição da matéria orgânica ocorre na presença de ar, não liberando metano e gás sulfídrico e sim CO_2 e água, o efluente

tratado e lodo. Pode-se citar como sistema aeróbio o filtro aeróbio percolador, que funciona de forma análoga ao filtro anaeróbio, porém na presença de oxigênio, conforme a figura a seguir.



Figura 13: Filtro aeróbio percolador, com brita como meio de suporte
Fonte: von SPERLING, 2005

Vale ressaltar a existência de sistemas com unidades combinadas, visando maior remoção de matéria orgânica, menor tempo de retenção hidráulica e maior capacidade de tratamento, como por exemplo o sistema de lodos ativados. Esse sistema aproveita o lodo gerado na decantação secundária, isto é, após o tratamento em lagoa aerada, de modo a aumentar o tempo de contato da microbiota com o material a ser tratado através da recirculação desse lodo para a lagoa aerada. A eficiência na remoção de DBO e coliformes é, segundo MATOS (2005), de 60 a 99%.

5.3.3 Sistemas Alagados Construídos (*wetlands*)

São processos de tratamento de águas residuárias que consistem em lagoas ou canais rasos, que abrigam plantas aquáticas, onde processos químicos, físicos e

biológicos na interação solo-planta são os responsáveis pela remoção dos poluentes, conforme esquematizado na figura 14.

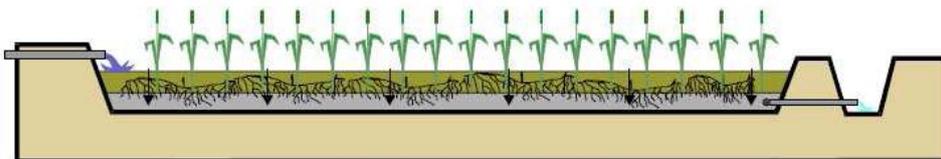


Figura 14: Sistema alagado construído com macrófitas emergentes
Fonte: SALATI, 2001.

Essas estruturas são saturadas com as águas residuárias, onde os mecanismos envolvidos no tratamento dos efluentes ocorrem pela filtração e adsorção no solo, absorção de nutrientes pelos rizomas das espécies vegetais envolvidas, degradação microbiana, dentre outros. Em estudo recente, MENDONÇA (2011) obteve remoções significativas de $DBO_{5,20}$ e de nutrientes de efluentes de laticínios com o uso de *wetlands* que abrigaram as macrófitas *Typha dominguensis* (taboa) e o *Hedychium coronarium* (lírio-do-brejo).

5.4 TRATAMENTO TERCIÁRIO

Os sistemas terciários tem como objetivo remover poluentes que não foram efetivamente removidos nos níveis anteriores, tais como N, P, metais, substâncias não biodegradáveis, agentes patogênicos, dentre outros. Normalmente são utilizados processos químicos ou fisicoquímicos de remoção (MATOS, 2005). Vale salientar que a matéria orgânica não removida nos níveis anteriores pode ser eliminada nos sistemas terciários, tais como os processos oxidativos avançados (POA's).

5.4.1 Processos oxidativos avançados

Muitos sistemas químicos de tratamento de constituintes poluentes têm sido aplicados, tais como a incineração, a precipitação e a flotação.

Na incineração, um fator a ser considerado é a possibilidade de formação de poluentes secundários, tais como as dioxinas e furanos. Na precipitação e na flotação, os poluentes apenas mudam de fase, não eliminando o problema ambiental decorrente de sua presença (FREIRE et al., 2000).

Com isso, diversos sistemas alternativos de tratamento químico têm sido estudados, dentre eles os processos oxidativos avançados. Esses processos se caracterizam pela transformação de poluentes e contaminantes orgânicos em CO₂, água e componentes inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies oxidantes, principalmente os radicais hidroxila (TEIXEIRA, 2004). Os processos oxidativos avançados podem atuar tanto em nível secundário como em nível terciário de tratamento. Os radicais hidroxila (OH[•]) tem alto potencial oxidante, ao comparar-se com diversos outros, de acordo com a tabela 10.

Tabela 10: Potencial redox de alguns oxidantes

Espécie	Potencial REDOX (V)
Radical hidroxila	3,06
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA (2004), ATKINS (2008) & FREIRE (2000)

Os radicais OH^\bullet , como a maioria dos reagentes radicalares, não reagem seletivamente, isto é, degradam a matéria orgânica independente da presença de outros componentes (TEIXEIRA, 2004 e FREIRE, 2000).

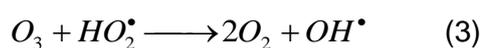
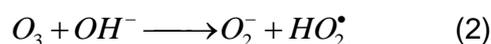
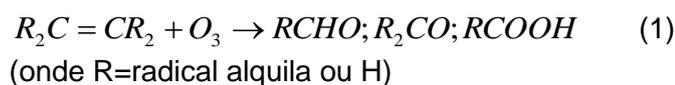
Vários processos para a geração de radicais hidroxila têm sido utilizados, através de sistemas homogêneos ou heterogêneos.

Nos sistemas heterogêneos, há a presença de catalisadores na forma sólida ou coloidal. Em especial, são de grande importância e aplicabilidade para a degradação de poluentes os processos fotocatalíticos heterogêneos. Nesse processo usam-se semicondutores que atuam como fotocatalisadores. Os semicondutores possuem duas regiões energéticas: a de menor energia, denominada banda de valência (BV) e a de maior energia, a banda de condução (BC). Na BV, os elétrons não possuem movimento livre enquanto na BC os elétrons podem mover-se livremente através do cristal (TEIXEIRA, 2002 e TEIXEIRA, 2004). Com a irradiação de luz, elétrons da BV são promovidos à BC criando uma lacuna (h^+) na banda de valência, gerando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas (FREIRE, 2000). O fotocatalisador mais amplamente estudado é o TiO_2 , onde mostrou-se eficiente na remoção de compostos orgânicos de diversos poluentes, tais como pesticidas,

corantes, surfactantes, organohalogenados, dentre outros (MILLS, 1993 apud TEIXEIRA, 2004).

Nos sistemas homogêneos, não há a presença de catalisadores na forma sólida, através do uso do ozônio (O_3), do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e pela reação de Fenton. Vale ressaltar que os processos de geração de radicais OH^\bullet citados podem ser otimizados pela presença de luz.

O ozônio, devido ao seu alto potencial oxidante, é amplamente utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos (FREIRE, 2000), onde este, pode reagir com o substrato por reação direta com outras moléculas inorgânicas ou orgânicas, conforme a equação 1, ou de forma indireta, através do OH^\bullet formado na sua decomposição em meio básico, de acordo com as equações 2 e 3.



A reação indireta através do radical hidroxila é mais eficiente que a reação direta com o ozônio devido ao fato de que o potencial de oxidação do OH^\bullet ser 1,5 vezes maior que o potencial do O_3 , de acordo com a tabela 10. Uma outra vantagem do radical hidroxila frente ao ozônio está no fato de que as reações com o O_3 tenderem a ser seletivas (ataques a centros nucleofílicos) enquanto as reações radicalares, em sua maioria, não reagem seletivamente (STOCKINGER, 2000 apud FREIRE, 2000). Porém, o alto custo relacionado à geração de radicais OH^\bullet torna desvantajosa sua aplicação em escala industrial (COSTA, 2005).

O radical hidroxila também pode ser gerado a partir do ozônio em presença de radiação ultravioleta, conforme as equações 4 e 5.

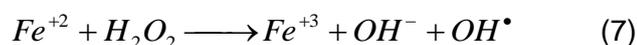


Esse processo têm sido largamente estudado pois pelo menos, dois processos de degradação ocorrem simultaneamente através da reação direta do ozônio com o substrato e pela reação pelos radicais OH^\bullet gerados. Com base nesse processo, o radical OH^\bullet também pode ser obtido a partir de uma mistura de O_3 e H_2O_2 na presença de radiação UV, de modo a maximizar a produção de radicais hidroxila.

Com o uso de H_2O_2 e radiação ultravioleta também ocorre a geração de radicais hidroxila, conforme a equação 6:



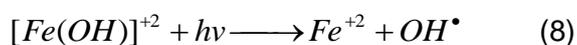
Uma outra forma de obtenção dos radicais hidroxila é através da Reação de Fenton, com decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{+2} em meio ácido, esquematizado pela equação 7:



O alto potencial de oxidação desse processo está relacionado à geração de radicais OH^\bullet *in situ* (COSTA, 2005). A reação de Fenton é fortemente dependente do pH, que deve ser baixo, de modo a impedir a precipitação de hidróxidos férricos. O reagente de Fenton tem sido eficientemente utilizado em diversos tipos de águas residuárias, como por exemplo em águas contaminada com clorofenóis (KNOW et alii,

1999 apud TEIXEIRA, 2004) e em resíduo de lixiviação de aterros sanitários (PACHECO, 2004), bem como ser usado como pré-tratamento visando redução de carga orgânica em efluentes de laticínios (VILLA, 2007).

Segundo NOGUEIRA (2007), o reagente de Fenton pode ter variantes, através da incidência de radiação ultravioleta, também conhecido como foto Fenton, com o objetivo de fotoregenerar Fe^{+2} e com isso produzir radicais hidroxila a partir de hidroxocomplexos férricos formados na decomposição do H_2O_2 no processo Fenton, conforme a equação 8:



Apesar de diversos estudos indicarem a eficiência na remoção de compostos orgânicos da reação de Fenton e foto Fenton, os processos apresentam fatores dificultadores à sua aplicação em escala industrial tais como a necessidade de operação em pH baixo, ocasionando o consumo de grandes volumes de ácido sulfúrico para o seu ajuste. Dessa forma, são necessários volumes proporcionais de NaOH para a neutralização do efluente, além do lodo gerado nesse processo (COSTA, 2005). Em relação ao processo foto Fenton, a incidência de radiação UV é um fator oneroso ao custo da operação, porém estudos com o uso de luz solar têm sido delineados (FALLMANN et al., 1999 apud COSTA, 2005).

A velocidade e a eficiência da reação de Fenton é dependente, além do pH, da concentração de H_2O_2 , de Fe^{+2} , da forma de adição de H_2O_2 e da incidência de radiação UV (VILLA, 2007). Com base nesses fatores, a otimização da eficiência da reação pode ser obtida através da variação de um ou mais desses fatores, que é um dos objetivos do presente estudo.

6. MATERIAS E MÉTODOS

Os ensaios de tratamento do efluente foram feitos no laboratório do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora e as análises dos parâmetros de controle foram feitos nos laboratórios da *Acqualab Laboratório de Química Ambiental*, situado no município de Juiz de Fora.

6.1. EFLUENTE

Foram coletadas amostras de efluente bruto em dois laticínios da zona da mata mineira.

O laticínio A produz queijo minas, prato, parmesão, provolone, reino, mussarela, ricota, manteiga, requeijão e doce de leite. O laticínio A situa-se no município de Lima Duarte, em Minas Gerais, nas coordenadas geográficas de latitude: 21° 49' 44" S e longitude: 43° 48' 56" W. O laticínio tem uma geração média de efluente em torno de 100 m³/dia e dispõe de sistema de tratamento que consiste em grades finas, desarenador, caixa de gordura, lagoa facultativa aerada, filtro biológico percolador, decantador secundário e sistema alagado construído (wetland). O efluente foi coletado na saída da caixa de separação de gordura, situada após o peneiramento e antes da lagoa aerada.

O laticínio B produz doce de leite em pasta e barra (tradicional, chocolate, coco e ameixa), leite condensado e leite empacotado tipo C. O laticínio B se situa no município de Juiz de Fora, nas coordenadas geográficas 21°40'45" de latitude sul e 43°26'31" de longitude oeste. A geração média de efluente no laticínio B é de 130 m³/dia e o sistema de tratamento do efluente consiste em sistema preliminar com gradeamento, desarenador e caixa de gordura seguido de um tanque de equalização,

câmaras de controle de pH, chicanas, decantador primário, flotor e sistema lodos ativados. O efluente foi coletado após a caixa de gordura.

Os efluentes apresentaram coloração branca, pH entre 4 de 6, com $DBO_{5,20}$ variando de 476 mg/L a 382,5 mg/L, DQO de 979 mg/L a 909mg/L, com odor característico de leite e agentes saneantes. O efluente do laticínio B, em especial, tinha um odor de agentes saneantes bastante acentuado. Os efluentes coletados foram armazenados em contêiner com refrigeração até a chegada ao Laboratório do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular da Universidade Federal de Juiz de Fora, onde foram imediatamente submetidos ao tratamento.

Foram consideradas, para fim de estudo no comportamento dos parâmetros analíticos, 2 amostras de efluente oriundo de diferentes laticínios

6.2. REAGENTES

Foram usados, em cada experimento, 400mL de amostra de efluente bruto, com pH ajustado em 3, com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) PA da VETEC com concentração de 0,1 mol/L, através do uso de peagâmetro *Digimed*, devidamente calibrado. Para tal, o peagâmetro foi devidamente ligado, tendo um intervalo a ser respeitado para sua estabilização. Então o equipamento foi calibrado com o uso de soluções-padrão com pH=7 e pH=4

O fornecimento de Fe^{+2} no meio reacional foi feito através da adição de quantidade suficiente de sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) da *Sigma Aldrich* no efluente bruto, para obter a concentração de 6 mmol/L. Para tal, a massa de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ usada foi de 0,66 g para os 400mL de efluente. Essa concentração foi baseada em experimentos realizados por Villa (2007), onde esta foi a concentração ótima para a remoção de carbono orgânico total.

Para os experimentos de tratamento do efluente, foi utilizado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% da VETEC em quantidade suficiente para obter a concentração

final de 0,5 mol/L no meio reacional, que foi a concentração de maior remoção de carbono orgânico total em experimentos realizados por VILLA (2007). O volume total necessário para a obtenção da concentração final usada era de 22,60 mL.

6.3. PARÂMETROS ANALÍTICOS DE CONTROLE

Devido ao fato de que a carga orgânica ser o aspecto ambiental mais relevante dos efluentes de laticínios, o monitoramento da demanda bioquímica de oxigênio ($DBO_{5,20}$) se fez necessário. As análises de $DBO_{5,20}$ foram feitas através da incubação das amostras por 5 dias em estufa com temperatura constante de 20°C, com análises da concentração de oxigênio dissolvido antes e após os 5 dias. A concentração de oxigênio dissolvido foi obtida com uso de oxímetro. Todo o processo analítico foi executado conforme preconiza o *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1995).

A demanda química de oxigênio (DQO) também foi analisada, pois, o efluente da atividade laticinista normalmente contém uma parcela de biodegradabilidade baixa, oriunda dos agentes saneantes utilizados na limpeza das áreas de produção. Além desse fator, os testes de DQO se fizeram necessários para analisar seu comportamento ao longo do tratamento de modo a auxiliar na avaliação da eficiência do tratamento, por se tratar de um parâmetro onde a execução da análise é mais rápida (cerca de 3 horas frente aos 5 dias da DBO) e assim servir de parâmetro de controle em situações de emergência, caso o método seja aplicado em escala real. As análises de DQO foram feitas com digestão ácida com ácido sulfúrico, dicromato de potássio e sulfato de mercúrio II em bloco digestor, durante 2 horas sob temperatura de $150\pm 2^\circ\text{C}$ e posterior análise espectrofotométrica. As análises foram executadas no comprimento de onda de 600nm. Toda a rotina analítica foi feita conforme preconizado pelo *Standard Methods of Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1995).

6.4. EXPERIMENTOS

Os ensaios foram executados com 400mL de amostra, onde essas foram submetidas ao ajuste de pH com adição de quantidade suficiente de H_2SO_4 0,1mol/L, adição de 0,66g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que foi a quantidade suficiente para obter-se a concentração de 6mmol/L. Então, as amostras foram submetidas à agitação com uso de agitadores magnéticos e posterior inserção de H_2O_2 conforme métodos de adição propostos pelo presente trabalho.

Os experimentos foram realizados em quatro formas diferentes:

- *Experimento 1:* Em ambiente translúcido (béquer), permitindo a passagem de radiação ultravioleta, com adição de H_2O_2 em duas etapas, uma no início do experimento ($t=0\text{h}$) e outra após 1 hora ($t=1\text{h}$), de modo a perfazer a concentração de 0,5 mol/L pré-estabelecida;

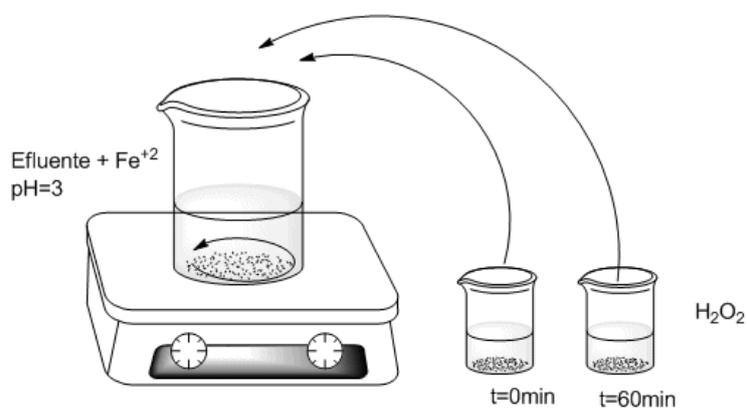


Figura 15: Esquema de montagem do experimento1: *adição em batelada – meio translúcido*

- *Experimento 2:* Em ambiente escurecido, com béquer envolto em material opaco, permitindo a entrada de luz apenas pela superfície, visando simular um reator do tipo cisterna, com adição de H_2O_2 em batelada (em $t=0h$ e em $t=1h$), de modo a perfazer a concentração pré-estabelecida;

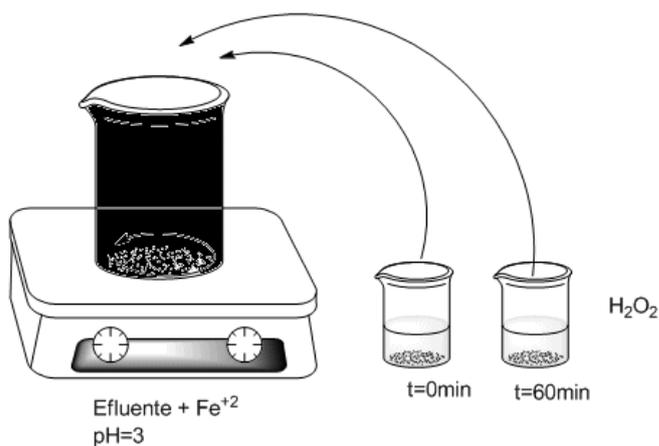


Figura 16: Esquema de montagem do experimento 2: *adição em batelada – meio escurecido*

- *Experimento 3:* Em meio translúcido, com adição de H_2O_2 de forma ininterrupta durante 1 hora, de modo a fornecer a concentração de 0,5 mol/L ao fim do processo, através de bureta âmbar, com adaptação na parte superior desta, de modo a diminuir o fluxo de escoamento do reagente e mantê-lo constante em todos os demais experimentos onde a adição contínua foi requerida;

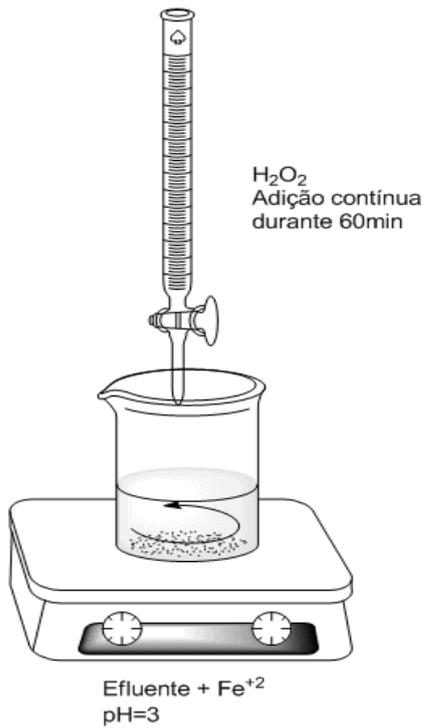


Figura 17: Esquema de montagem do experimento 3: *adição contínua – meio translúcido*

- *Experimento 4:* Em meio escurecido, com béquer envolto em material opaco, permitindo a entrada de luz na superfície, com a adição contínua de H₂O₂, de forma a prover o meio reacional de 0,5 mol/L ao fim de 1 hora de adição.

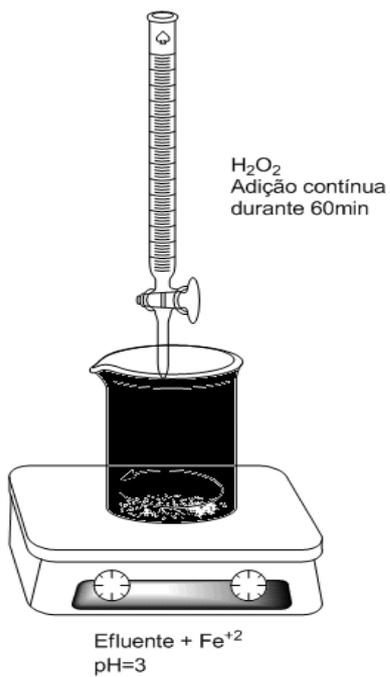


Figura 18: Esquema de montagem do experimento 4: *adição contínua – meio escurecido*

Todos os experimentos foram realizados com agitação mecânica e em temperatura ambiente, bem como tiveram o seu pH ajustado para 3 antes do início da adição de H_2O_2 , com uso de solução de H_2SO_4 . Os experimentos com duas adições de peróxido de hidrogênio serviram de controle para um estudo comparativo acerca da eficiência do processo com adição contínua.

De modo a avaliar o comportamento da $DBO_{5,20}$ e da DQO durante os experimentos de degradação da matéria orgânica, esses dois parâmetros de controle foram analisados nos seguintes intervalos, em todos os diferentes ambientes reacionais:

- No início do experimento ($t=0min$), no efluente bruto, antes da adição de peróxido de hidrogênio;
- 30 minutos após o início do experimento ($t=30min$);
- 60 minutos após o início do experimento ($t=60min$);
- 90 minutos após o início do experimento ($t=90min$);
- 120 minutos após o início do experimento ($t=120min$);

As amostras coletadas durante os ensaios de degradação da matéria orgânica foram diluídas e conservadas em refrigerador até o fim dos experimentos. Os ensaios de degradação se encerraram após 2 horas de tratamento.

Para a diferenciação dos experimentos em relação ao efluente, foi usado o termo A, indicando que o efluente é originado do laticínio A e B, oriundo do laticínio B.

Os tratamentos estatísticos usados foram o teste de correlação de *Pearson*, com o intuito de correlacionar a remoção dos parâmetros analíticos com o tempo de reação e o teste *t* de *Student*, para inferir sobre o grau de similaridade entre os diferentes arranjos reacionais. Todos os tratamentos estatísticos necessários foram executados com uso do software *Microsoft Excel 2010 Professional Edition*.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

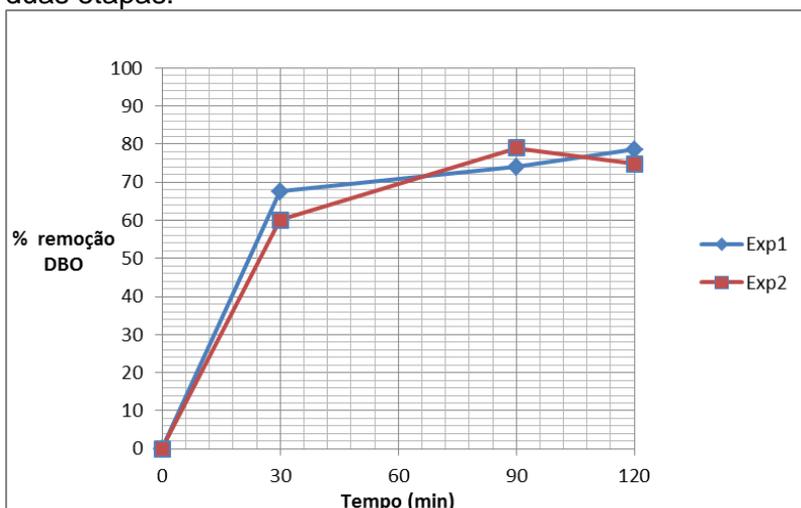
Esta etapa envolve preliminarmente a apresentação dos resultados obtidos nos quatro ambientes reacionais diferentes realizados e posterior discussão pormenorizada baseada nesses resultados.

As amostras de efluente, tanto com carga orgânica alta como as de baixa carga foram coletadas em dias diferentes, de modo a certificar, de acordo com a produção diária do laticínio, que a magnitude estaria nos limites pré-estabelecidos para a carga orgânica, devido ao fato de que as características do efluente dependem de fatores operacionais bem como os produtos gerados no laticínio (GUERRA-FILHO, 2007).

7.1. ENSAIOS PRELIMINARES DE AJUSTE

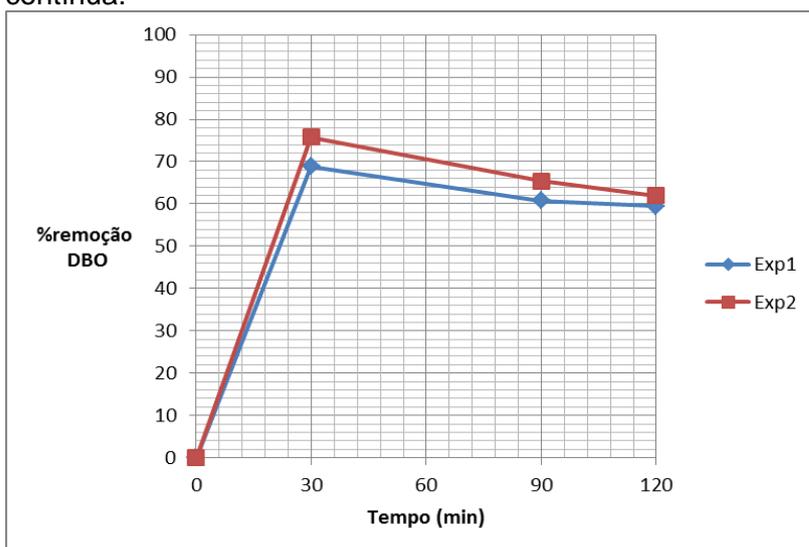
Inicialmente foram feitos experimentos teste em duas situações: com a adição de peróxido de hidrogênio em 2 etapas, uma no início do experimento e outra após 1 hora e de forma contínua, ambas com incidência de luz, em meio translúcido. O experimento teste foi realizado de forma similar aos experimentos com efluente real. Esses testes foram feitos de modo a avaliar a funcionalidade do experimento bem como servir de parâmetro para uma análise prévia acerca da remoção da DBO do efluente. Para tal, foi usado um efluente simulado a partir da diluição de leite integral do tipo C de uma mesma marca, na proporção de 1:100, usando água da companhia de saneamento, uma vez que esse tipo de água normalmente é usada na limpeza das dependências internas de um laticínio. Essa proporção foi obtida a partir da DBO do leite, que é, de acordo com MATOS (2005), de 100.000mg/L, de modo a obter uma $DBO_{5,20}$ entre 500mg/L e 1000mg/L. Os resultados dos experimentos teste relevantes e devidamente delineados estão dispostos a seguir, nas figuras 18 e 19:

Figura 19: Percentual de remoção de $\text{DBO}_{5,20}$ nos experimentos teste com adição em duas etapas:



Exp1: Amostra 1; **Exp2:** Amostra 2.

Figura 20: Percentual de remoção de $\text{DBO}_{5,20}$ nos experimentos teste com adição contínua:



Exp1: Amostra 1; **Exp2:** Amostra 2.

De modo a avaliar a similaridade entre os experimentos realizados sob mesma situação reacional, foi usado o teste t de Student. Para tal, foi considerada a hipótese nula $H_0: \mu=0$ para a similaridade entre as remoções e a hipótese alternativa $H_1: \mu \neq 0$, onde a hipótese H_0 será rejeitada se $t \geq 2,78$, para a não similaridade entre os resultados dos experimentos, com intervalo de confiança de 95% (BEAGLEHOLE, 2005 e SKOOG, 2006). Para os experimentos com adição em duas etapas, $t=0,809$, o

que denota forte similaridade entre os ensaios. Para os ensaios com adição de H₂O₂ de forma contínua, $t=0,585$, o que indica, também, forte similaridade entre os experimentos. Em ambas as situações testadas, as remoções de DBO_{5,20} foram estatisticamente similares nos experimentos feitos, denotando homogeneidade na eficiência nos processos de tratamento em cada situação.

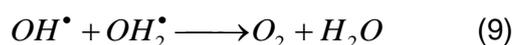
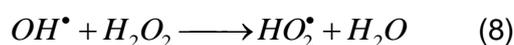
Nos experimentos teste executados, a remoção de DBO_{5,20} foi superior a 60% para todos os experimentos, o que foi satisfatório para uma avaliação preliminar. Vale ressaltar que, no experimento teste realizados com adição contínua, a remoção da DBO_{5,20} ocorreu mais intensamente nos primeiros 30 minutos de experimento enquanto no experimento com adição de peróxido em batelada, a remoção majoritária ocorreu após 1 hora de ensaio. Foi apresentada fraca correlação negativa entre o tempo de experimentação com a remoção da DBO_{5,20} no teste com adição contínua de H₂O₂, enquanto no teste com adição em batelada, existe forte correlação negativa, de acordo com o teste de correlação de *Pearson* (r), onde valores próximos a 1 mostram perfeita correlação positiva entre as variáveis e valores próximos a -1 denotam perfeita correlação negativa máxima entre as variáveis em questão, que são o tempo de tratamento e a DBO_{5,20}.

Tabela 11: Teste de correlação de *Pearson* para os experimentos teste

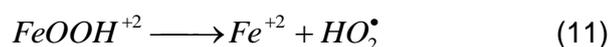
Experimento	Coefficiente de <i>Pearson</i> (r)
Adição de H ₂ O ₂ em 2 etapas	-0,8089
Adição de H ₂ O ₂ de forma contínua	-0,6033

As remoções percentuais finais da DBO_{5,20} nos experimentos com a adição de H₂O₂ de forma contínua e nos com adição de H₂O₂ em batelada, foram relativamente próximas nas duas situações. Porém no experimento com adição de H₂O₂ em batelada, a quantidade de matéria orgânica era maior, denotando uma maior eficiência sob o

ponto de vista da quantidade de reagentes dispendidos para o fim de tratamento, uma vez que a mesma quantidade de reagentes removeu mais matéria orgânica nesse experimento. No experimento com a adição de forma contínua, houve uma remoção significativa, porém essa ocorreu em um intervalo de tempo menor. Isso se deve ao fato de que, a concentração e a forma de adição do H_2O_2 são significantes na eficiência do processo oxidativo pela reação de Fenton, pois, de acordo com TEEL et al. (2001), a adição lenta de peróxido de hidrogênio minimiza a degradação do radical hidroxila. O excesso de H_2O_2 acelera a degradação do radical hidroxila através do radical hidroperoxila, conforme as equações 8 e 9:



Vale ressaltar em meio ácido, os íons Fe^{+3} gerados existem na forma de aquo-complexos, quando não há presença de outros ligantes, como na presente situação. Porém, esses complexos, na presença de radiação UV, mais especificamente em entre 290 e 400nm, é reduzido à Fe^{+2} e formando o radical hidroperoxila, que é um agente oxidante, porém, menos eficiente que o radical hidroxila (VILLA, 2007), bem conforme equações 10 e 11 a seguir:



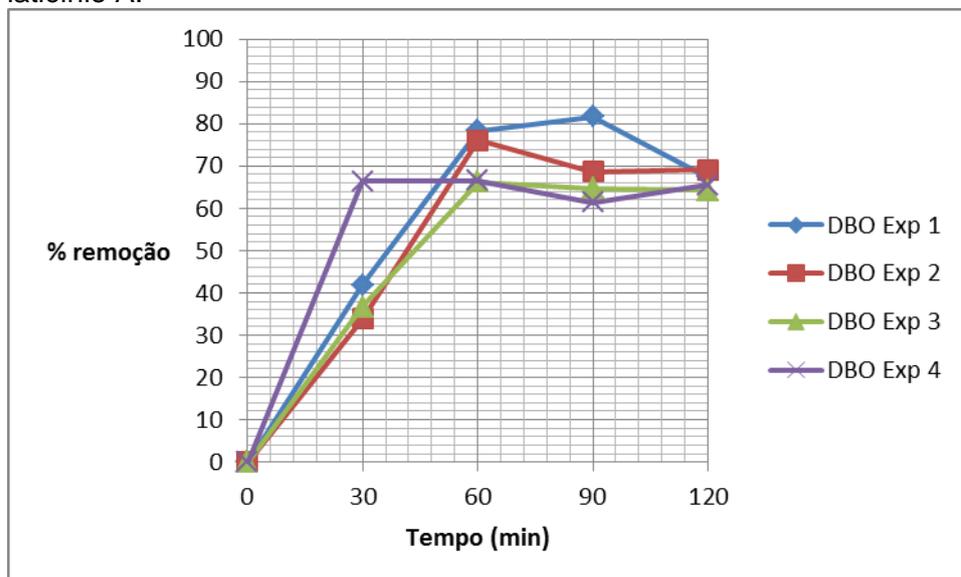
O presente fato pode ser responsável pela relevante remoção de matéria orgânica desses experimentos teste.

7.2. RESULTADOS DO TRATAMENTO DO EFLUENTE DO LATICÍNIO A

O efluente obtido no laticínio A, teve concentração de $DBO_{5,20}$ e DQO em 476 mg/L e 979 mg/L respectivamente. A baixa carga orgânica observada nessa amostra de efluente bruto ocorreu devido ao fato de que a produção de insumos lácteos no dia da coleta era menor e limpeza interna das dependências era intensa, o que justifica a DQO relativamente alta ao comparar-se com a $DBO_{5,20}$, possivelmente devido à presença de agentes saneantes. O efluente possuía praticamente nenhum material grosseiro em suspensão.

Os resultados para as análises de $DBO_{5,20}$ e DQO nos ensaios de tratamento com amostra de baixa carga orgânica são mostrados a seguir, nas figuras 20 e 21:

Figura 21: Percentual de remoção de $DBO_{5,20}$ nos experimentos com efluente do laticínio A:



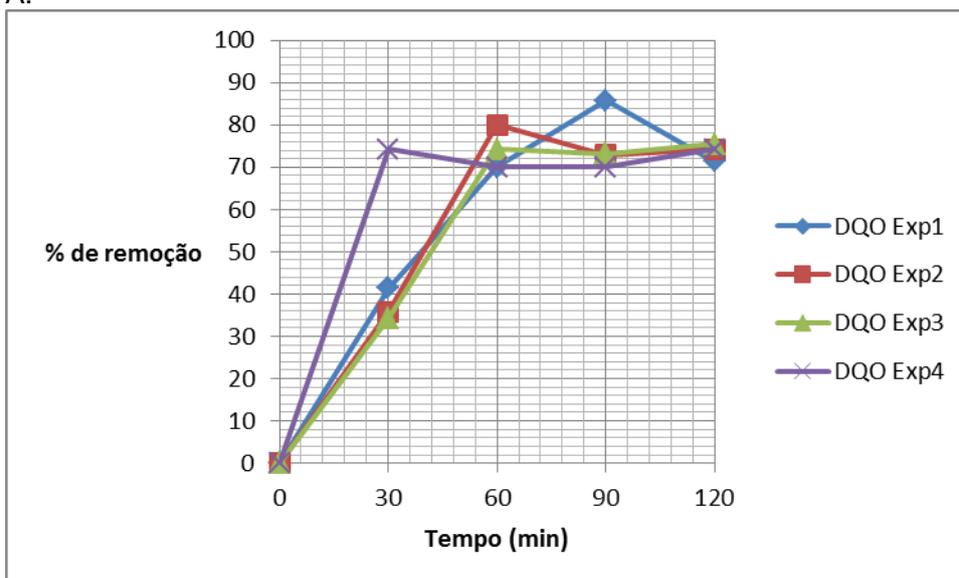
DBO Exp1: Adição de H_2O_2 em duas etapas, em ambiente translúcido;

DBO Exp2: Adição de H_2O_2 em duas etapas, em ambiente parcialmente iluminado;

DBO Exp3: Adição contínua de H_2O_2 , em ambiente translúcido;

DBO Exp4: Adição contínua de H_2O_2 , em ambiente parcialmente iluminado;

Figura 22: Percentual de remoção de DQO nos experimentos com efluente do laticínio A:



DQO Exp1: Adição de H_2O_2 em duas etapas, em ambiente translúcido;
DQO Exp2: Adição de H_2O_2 em duas etapas, em ambiente parcialmente iluminado;
DQO Exp3: Adição contínua de H_2O_2 , em ambiente translúcido;
DQO Exp4: Adição contínua de H_2O_2 , em ambiente parcialmente iluminado;

No *experimento 1* do efluente do laticínio A, onde foi realizada a adição de H_2O_2 em duas etapas com incidência de luz, a $DBO_{5,20}$ que era inicialmente 476 mg/L, ao fim do ensaio foi de 155 mg/L o que perfaz uma redução percentual de 67%. A DQO, que no efluente bruto era de 979 mg/L, ao fim do experimento foi de 280 mg/L perfazendo uma redução percentual de 71%. Vale ressaltar que a maior redução dos dois parâmetros avaliados ocorreu em 90 minutos de experimento.

No *experimento 2* do efluente do laticínio A, onde a adição de H_2O_2 em duas etapas sem incidência direta de luz, a remoção percentual da DBO foi de 69% ao fim de duas horas. A remoção percentual da DQO foi de 74%. A remoção majoritária dos parâmetros analisados nesse experimento ocorreu em 60 minutos de ensaio.

No *experimento 3* do efluente do laticínio A, onde a adição de H_2O_2 foi feita de forma contínua com incidência de luz, a remoção percentual da $DBO_{5,20}$ foi de 80%, bem como a remoção percentual de DQO. Nesse experimento, a remoção percentual

dos dois parâmetros foi similar à do *experimento 1*, porém em um período de tempo mais curto, devido a fatores que serão discutidos posteriormente.

O *experimento 4* do efluente do laticínio A, que foi feito coma adição contínua sem incidência direta de luz, a remoção percentual da $DBO_{5,20}$ foi de 66% e quanto a remoção da DQO foi de 74%, com a peculiaridade de a remoção principal ter ocorrido nos primeiros 30 minutos de ensaio. Vale salientar uma especificidade no que diz respeito ao comportamento desse experimento após 30 minutos, onde, tanto a $DBO_{5,20}$ quanto a DQO permaneceram constantes até o fim do experimento.

7.3. RESULTADOS DO TRATAMENTO DO EFLUENTE DO LATICÍNIO B

O efluente oriundo do laticínio B teve DQO de 909 mg/L e $DBO_{5,20}$ de 382,5 mg/L. Tanto a $DBO_{5,20}$ quanto a DQO do efluente foram próximas a do efluente com do laticínio A, porém o efluente do laticínio B continha uma expressiva quantidade de material em suspensão.

No *experimento 1* do efluente do laticínio B, com a adição de H_2O_2 em duas etapas com incidência de luz, a $DBO_{5,20}$ era inicialmente 382,5 mg/L e no termino do ensaio foi de 47,5 mg/L o que perfaz uma redução percentual de 88%. A DQO, que no efluente bruto era de 909 mg/L e no fim do experimento foi de 392 mg/L totalizando uma redução percentual de 60%. Vale ressaltar que a maior redução dos dois parâmetros avaliados ocorreu na primeira hora do experimento.

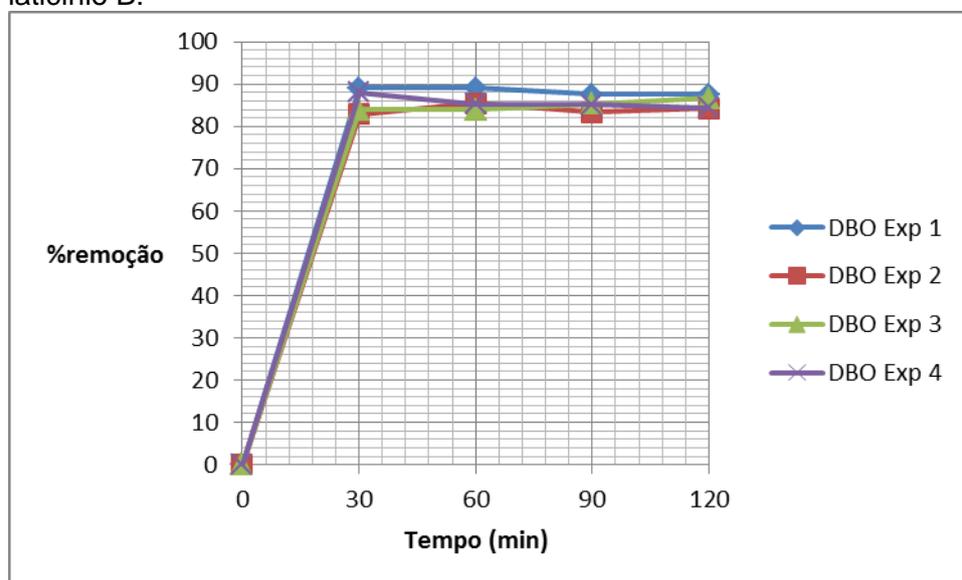
No *experimento 2* do efluente do laticínio B, onde a adição de H_2O_2 em duas etapas sem incidência direta de luz, a remoção percentual da $DBO_{5,20}$ foi de 84% ao fim de duas horas. A remoção percentual da DQO foi de 60%. A remoção majoritária dos parâmetros analisados nesse experimento ocorreu em 60 minutos de ensaio.

No *experimento 3* do efluente do laticínio B, onde a adição de H_2O_2 foi feita de forma contínua com incidência plena de luz, a remoção percentual da $DBO_{5,20}$ foi de 87%, e a remoção percentual de DQO foi de 67%. O rendimento desse experimento frente o *experimento 1* foi mais satisfatório, onde a forma de adição teve destaque no processo.

O *experimento 4* do efluente do laticínio B, com a adição contínua sem incidência direta de luz, a remoção percentual da $DBO_{5,20}$ foi de 89% e quanto a remoção da DQO foi de 66%. Bem como nos experimentos com efluente do laticínio A, a remoção principal ocorreu na primeira hora de ensaio. Vale ressaltar que as concentrações de DBO e a DQO, após 1h de ensaio permaneceram praticamente constantes até o fim do experimento.

Os resultados para as análises de $DBO_{5,20}$ e DQO nos ensaios de tratamento com amostra do efluente B são mostrados nas figuras 22 e 23 a seguir:

Figura 23: Percentual de remoção de $DBO_{5,20}$ nos experimentos com efluente do laticínio B:



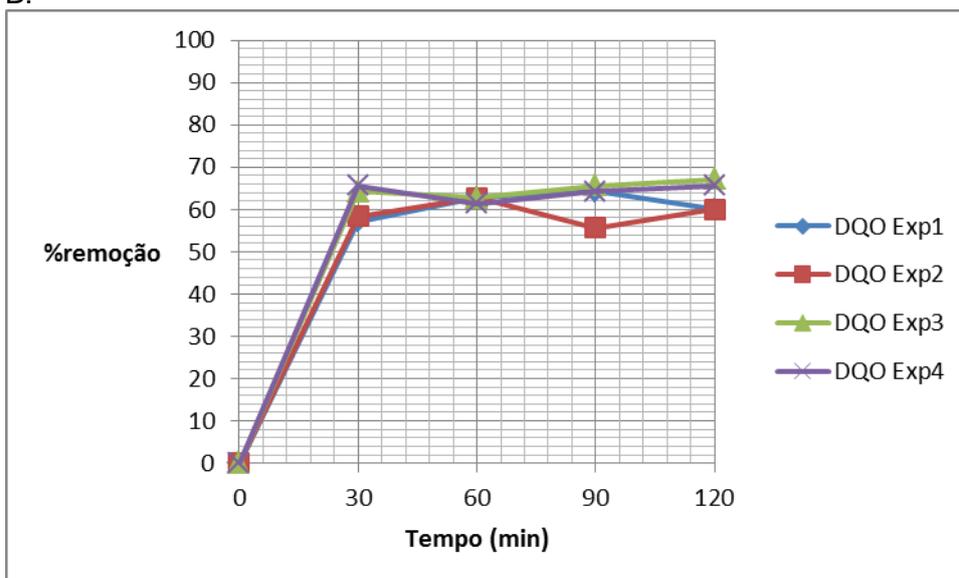
DBO Exp1: Adição de H_2O_2 em duas etapas, em ambiente translúcido;

DBO Exp2: Adição de H_2O_2 em duas etapas, em ambiente parcialmente iluminado;

DBO Exp3: Adição contínua de H_2O_2 , em ambiente translúcido;

DBO Exp4: Adição contínua de H_2O_2 , em ambiente parcialmente

Figura 24: Percentual de remoção de DQO nos experimentos com efluente do laticínio B:



DQO Exp1: Adição de H_2O_2 em duas etapas, em ambiente translúcido;

DQO Exp2: Adição de H_2O_2 em duas etapas, em ambiente parcialmente iluminado;

DQO Exp3: Adição contínua de H_2O_2 , em ambiente translúcido;

DQO Exp4: Adição contínua de H_2O_2 , em ambiente parcialmente iluminado;

7.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA $DBO_{5,20}$ E DA DQO PARA OS EXPERIMENTOS REALIZADOS

Nos ensaios realizados com efluente do laticínio A, a remoção da $DBO_{5,20}$ foi superior a 65% nos quatro experimentos. No experimento 1, existe forte correlação negativa entre o tempo e a $DBO_{5,20}$, isto é, a tendência é que haja maiores reduções na DBO com o aumento do tempo de reação, conforme o que denota o coeficiente de correlação de Pearson para esse experimento. Os experimentos 2 e 3 se comportaram de maneira similar, mostrando forte correlação ($r < -0,7$) entre o tempo e a redução da $DBO_{5,20}$, enquanto o experimento 4 obteve fraca correlação, porém com valor de r próximo da correlação negativa satisfatória.

Nos experimentos com o efluente do laticínio B, especificamente nos realizados em adição por batelada, foi observada fraca correlação negativa ($r > -0,7$) enquanto nos experimentos com adição de forma contínua, a forte correlação negativa foi observada. Essa peculiaridade pode ser explicada através da disponibilidade do agente oxidante, que está sendo adicionado em um fluxo constante ($\approx 100\text{mL/h}$), conferindo certa linearidade no andamento da reação.

Porém, os experimentos realizados com efluente do laticínio A, a correlação foi mais intensa que nos experimentos realizados com efluente do laticínio B, conforme a tabela 12.

Tabela 12: Teste de correlação de *Pearson* para os *experimentos 1, 2, 3 e 4* do efluente do laticínio A e B, para a $DBO_{5,20}$:

Experimento	Coefficiente de <i>Pearson</i> (r) Laticínio A	Coefficiente de <i>Pearson</i> (r) Laticínio B
1: Adição de H_2O_2 em 2 etapas, com incidência de luz	-0,8143	-0,6987
2: Adição de H_2O_2 em 2 etapas, sem incidência de luz	-0,8493	-0,7108
3: Adição de H_2O_2 de forma contínua, com incidência de luz	-0,8626	-0,7262
4: Adição de H_2O_2 de forma contínua, com incidência parcial de luz	-0,6841	-0,6839

Esse acontecimento pode ser explicado devido ao fato de que o efluente do laticínio B ter uma carga orgânica global ($DBO_{5,20}$ e DQO) menor que a do efluente do laticínio A e dessa forma, a remoção majoritária dos parâmetros analisados foi obtida na primeira hora de experimento, permanecendo praticamente constante após esse intervalo. Esse fator contribuiu para a perda de linearidade da remoção da DQO e $DBO_{5,20}$ em todos os experimentos, porém, de forma mais pronunciada nos experimentos com efluente do laticínio B.

Nos experimentos de degradação, a DQO também foi monitorada, uma vez que existe parcela não biodegradável no efluente, oriunda da limpeza de máquinas e dependências do laticínio. Em todos os experimentos para o efluente do laticínio A, a remoção da DQO foi superior a 70%. Nos experimentos com efluente do laticínio B, a remoção de DQO não ultrapassou 66%, devido ao fato de a degradabilidade do efluente do laticínio B ser possivelmente maior e de que a parcela não biodegradável pudesse ter uma decomposição mais difícil, fazendo com que a remoção da DBO tenha se mostrado mais eficiente que a remoção da DQO.

O comportamento da remoção de DQO em função do tempo, através do coeficiente de *Pearson*, mostrou forte correlação negativa nos quatro experimentos feitos com efluente do laticínio A ($r < -0,7$), onde se pode inferir que, quanto maior o

intervalo de tempo de execução do processo, maior seria a remoção da DQO. Porém, para os experimentos realizados com o efluente do laticínio B, somente o que foi submetido à adição em duas etapas sob iluminação parcial tem fraca correlação negativa, com $r > -0,7$, devido à não linearidade induzida pela forma de adição. Os valores do coeficiente de Pearson para os experimentos com adição em batelada apresentaram valores próximos a $-0,7$, denotando uma correlação negativa menos intensa que as demais. O coeficiente de correlação de Pearson para a DQO e o tempo para os experimentos está disposto na tabela 13:

Tabela 13: Teste de correlação de *Pearson* para os *experimentos 1, 2, 3 e 4*, do efluente do laticínio A e B, para a DQO:

Experimento	Coeficiente de Pearson (r) Laticínio A	Coeficiente de Pearson (r) Laticínio B
1: Adição de H ₂ O ₂ em 2 etapas, com incidência de luz	-0,8689	-0,7351
2: Adição de H ₂ O ₂ em 2 etapas, sem incidência de luz	-0,8580	-0,6645
3: Adição de H ₂ O ₂ de forma contínua, com incidência de luz	-0,8934	-0,7406
4: Adição de H ₂ O ₂ de forma contínua, com incidência parcial de luz	-0,7055	-0,7142

Nos quatro experimentos realizados para o efluente dos laticínios A e B, a remoção da DBO_{5,20} e da DQO foi satisfatória, diferenciando-se em alguns aspectos.

Nos experimentos realizados em meio translúcido, permitindo a incidência de luz, a remoção de DBO_{5,20} e DQO foi ligeiramente mais eficaz no *experimento 3* tanto para o efluente do laticínio A como para o do B, onde a adição de de H₂O₂ foi feita de forma contínua. Esse fato pode ser explicado devido ao fato de que a forma de adição é um fator determinante para a eficiência da reação de Fenton (TEEL, 2001). A adição, mesmo que em duas etapas, pode promover um excesso momentâneo de H₂O₂ no

meio reacional, que fará com que o peróxido de hidrogênio aja como um sequestrador de radicais hidroxila, gerando radicais hidroperoxila, que são menos eficientes que os radicais OH^{*}, conforme a equação 12:



Apesar desse fator, a remoção da DBO_{5,20} no *experimento 1* e *3* (com incidência de luz) dos efluentes de ambos os laticínios foi praticamente a mesma. De modo a dirimir essa similaridade, foi usado o teste t de *Student*, com a finalidade de comparar-se as médias dos experimentos. Para isso, considera-se a hipótese nula $H_0: \mu=0$ para a similaridade entre as remoções e a hipótese alternativa $H_1: \mu \neq 0$, onde a hipótese H_0 será rejeitada se $t \geq 2,78$, para a não similaridade entre os resultados dos experimentos, considerando um intervalo de confiança de 95% (BEAGLEHOLE, 2005).

Os valores obtidos para o teste t de *Student* para a DBO_{5,20} nos experimentos 1 e 3 (com incidência de luz) do laticínio A foi de $t=0,837$, o que denota similaridade entre os dois procedimentos. No caso da DQO, o valor obtido com o teste t de *Student* foi $t=0,9978$, mostrando também similaridade entre os experimentos. Um fator relevante associado à esses dois experimentos é que a remoção da DBO_{5,20} e da DQO no *experimento 3* se mostrou, de acordo com o coeficiente de correlação de *Pearson*, mais negativamente correlacionada com o tempo que o *experimento 1*, o que denota maior remoção desse parâmetro com a continuidade da reação após as duas horas de experimento.

Nos experimentos 1 e 3 (com incidência de luz) para o efluente do laticínio B o valor obtido para o teste t de *Student* foi $t=0,9281$, o que indica forte similaridade entre os processos de tratamento, indicando que não há diferença entre o experimento 1 e 3 no que tange a remoção da DBO_{5,20}. Para a remoção de DQO, o valor obtido foi $t=0,8316$, o que denota similaridade das remoções desse parâmetro. Vale ressaltar

que a maior remoção de DQO entre esses dois experimentos ocorreu naquele com adição contínua, reforçando a influência da forma de adição na eficiência do processo.

Nos *experimentos 2 e 4* (com iluminação parcial), feitos com incidência parcial de luz, simulando um reator tipo cisterna, para o efluente do laticínio A, a remoção da $DBO_{5,20}$ e da DQO foi praticamente a mesma ao fim das duas horas de experimento, o que se confirma com o teste t de *Student*, para um intervalo de confiança de 95%. Foi obtido $t=0,903$ para a $DBO_{5,20}$ e $t=0,813$ para a DQO dos *experimentos 2 e 4*, o que indica similaridade entre os processos de tratamento. Porém a remoção majoritária ocorreu em um menor intervalo de tempo no experimento com adição contínua.

Nos experimentos 2 e 4 (com iluminação parcial) para o efluente do laticínio B, o valor de t para os resultados de DQO foi $t=0,8316$ e para os resultados de $DBO_{5,20}$ foi $t=0,9093$, denotando similaridade entre os resultados dos experimentos porém, também mostrando uma maior remoção de ambos os parâmetros em um intervalo de tempo menor no experimento com adição de forma contínua.

Porém, um fato relevante no tocante a esses experimentos foi o tempo necessário para a remoção máxima de $DBO_{5,20}$ e DQO, que foi superior a 1h para os *experimentos 1 e 2* (adição de H_2O_2 em duas etapas) e inferior a 1h nos *experimentos 3 e 4* (adição de H_2O_2 de forma contínua) para o efluente de ambos os laticínios, em especial o do laticínio A. Isso se deve ao fato de que a concentração de Fe^{+2} exerce influência sobre a velocidade de reação de maneira indireta, onde concentrações excessivamente altas podem fazer com que o ferro consuma o OH^{\cdot} , formando aquo-complexos, inclusive espécies fotoquimicamente menos ativas como o $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$. Concentrações excessivamente baixas de ferro podem não fornecer quantidades suficientes de agente redutor para a geração quantitativamente eficaz de radicais hidroxila.

No caso dos *experimentos 3 e 4* (adição contínua de H_2O_2) para ambos os efluentes, a relação entre a concentração de Fe^{+2} no meio reacional e a de H_2O_2 obtida através de sua lenta adição propiciou maior rendimento no que tange a

velocidade da reação no processo. O presente fato reforça a evidência de que o íon ferroso tem efeito cinético no processo, uma vez que a relação entre a quantidade de Fe^{+2} e de H_2O_2 no meio reacional é maior nos *experimentos 3 e 4* (adição de H_2O_2 em duas etapas) do que nos *experimentos 1 e 2* (adição em batelada), em cada unidade de tempo, otimizando a velocidade de reação.

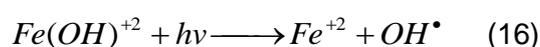
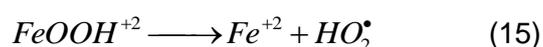
Uma observação importante constatada no *experimento 4* foi a presença de efervescência no meio reacional após 1 hora de ensaio para tratamento do efluente de ambos os laticínios. Esse fato ocorreu possivelmente devido à liberação de O_2 oriundo da decomposição do excesso de H_2O_2 , uma vez que a matéria orgânica foi degradada no nível máximo em menos de uma hora. Dessa forma, como a adição de H_2O_2 foi constante durante 1 hora, houve um excesso desse reagente no meio reacional. A formação do de O_2 ocorreu de acordo com as equações 13 e 14.



Vale ressaltar também que a fraca correlação negativa entre a remoção da $DBO_{5,20}$ e o tempo de reação mostrada pelo coeficiente de *Pearson* ocorreu pelo fato de que a remoção majoritária ocorreu na primeira hora de reação e que, após esse tempo, a $DBO_{5,20}$ permaneceu praticamente constante, o que denota uma fraca linearidade dos resultados desse experimento na totalidade. Porém, o resultado do *experimento 4* foi satisfatório devido ao fato de que relevante parcela da DBO, foi removida em menos de 1 hora de ensaio, o que poderia ser usado como um pré-tratamento para atenuação de carga orgânica em uma escala real.

Os dois experimentos com incidência total de iluminação, para ambos os efluentes, o rendimento da remoção de $DBO_{5,20}$ e DQO foi mais satisfatória que naqueles onde houve a incidência parcial de luz, devido ao fato de que, sob irradiação

de luz ultravioleta, especificamente nos comprimentos de onda entre 290 e 400nm, onde os aquo-complexos de Fe^{+3} são reduzidos a Fe^{+2} e formado o radical hidroperoxila, que tem potencial oxidante. Ainda pode-se citar a decomposição homolítica dos hidroxocomplexos de ferro na presença de radiação UV. Dessa maneira, a degradação da matéria orgânica continua a ocorrer através dos radicais hidroxila e hidroperoxila, conforme suas reações de formação a seguir (equações 15 e 16):



A remoção da $DBO_{5,20}$ e da DQO, especificamente, foi eficaz em todos os experimentos para ambos os efluentes, porém com destaque nos *experimentos 3*, onde a incidência de luz e a forma de adição forma determinante para a performance do processo, bem como apresentou perfeita correlação negativa entre o tempo de experimento e a remoção dos parâmetros. Isso permite um melhor planejamento para o tempo de reação para uma satisfatória remoção de carga orgânica, o que faz desse arranjo reacional o mais apropriado para a remoção eficaz de ambos os parâmetros de controle.

Os experimentos realizados com efluente do laticínio B tiveram expressiva remoção da $DBO_{5,20}$ frente aos experimentos realizados com efluente do laticínio A, enquanto a remoção de DQO foi mais pronunciada nos experimentos com efluente do laticínio A.

Essa diferença pode ser justificada por uma série de fatores ligados a outros parâmetros de qualidade dos efluentes. A eficiência na remoção da DBO nos experimentos com efluente do laticínio B pode ser explicada através da presença mais pronunciada de óleos e graxas, uma vez que esses compostos tem difícil degradabilidade e influenciam tanto no valor da $DBO_{5,20}$ do efluente bruto como na do

efluente tratado. Possivelmente, os reagentes estiveram mais disponíveis para a oxidação da matéria orgânica não emulsificada, que efetivamente contribui com o valor da $DBO_{5,20}$. Por sua vez, a remoção da DQO foi menos eficiente que nos experimentos feitos com efluente do laticínio B, devido à baixa oxidabilidade dos óleos e graxas possivelmente presentes. Vale ressaltar que o efluente do laticínio B foi coletado após a caixa separadora de gordura do laticínio, porém com quantidade de óleos virtualmente visíveis, o que indica o funcionamento ineficiente dessa etapa de tratamento. Um outro fator relevante no que tange a remoção da $DBO_{5,20}$ foi a presença de material sedimentável no efluente do laticínio B. Esse material era composto de minúsculos fragmentos de produtos lácteos, que efetivamente contribuem com a $DBO_{5,20}$ do efluente bruto. Porém, no decorrer da reação, onde alíquotas de efluente tratado foram retiradas nos referidos intervalos de tempo, mostrou-se uma presença de material sedimentável menor que no efluente bruto, tanto propiciada pela agitação mecânica como pelo processo reacional em si. Portanto, esses fatores podem ter superestimado a eficiência da remoção de $DBO_{5,20}$ no tratamento do efluente do laticínio B, uma vez que a $DBO_{5,20}$ no efluente bruto leva em consideração essa parcela sedimentável. Um fato relevante é a relação $DQO/DBO_{5,20}$ do efluente bruto do laticínio B foi de 2,38 enquanto a do laticínio A foi de 2,06, indicando que ambos têm fração biodegradável elevada, porém o efluente do laticínio B tem uma relação menos intensa, que mostra uma menor fração biodegradável (von SPERLING, 2005). Esse fator pode também ter contribuído para uma melhor remoção relativa de $DBO_{5,20}$, uma vez que a presença de matéria orgânica biodegradável era menor, tanto em relação a DQO do próprio efluente como em comparação com o efluente do laticínio A.

Por sua vez, o efluente bruto do laticínio A, tinha ausência virtual de óleos e graxas, que pode ter causado menos influência do teor dessas substâncias na remoção de $DBO_{5,20}$ e DQO do efluente do laticínio A, fazendo com que a remoção de ambos os parâmetros fosse equitativa. Outro fator importante foi a presença de quantidade

expressivamente menor de material sedimentável no efluente bruto, o que torna o valor da $DBO_{5,20}$ dessa amostra mais fidedigna, pois prioriza a matéria orgânica solubilizada e desta forma, o valor percentual da remoção da $DBO_{5,20}$ nos diferentes intervalos de tempo é mais confiável.

Os presentes resultados conduzem para que os experimentos realizados com adição de H_2O_2 de forma contínua tiveram melhor eficiência de remoção para ambos os parâmetros simultaneamente, tanto para o efluente do laticínio A como para o laticínio B, devido ao fato de remoções significativas ocorrerem em menor tempo. Vale ressaltar também que a remoção relativa máxima e a possibilidade de maiores remoções dos parâmetros pode ser atingida quanto maior for o tempo de reação, corroborado pelo de coeficiente de Pearson. Um outro fator importante na eficiência dos experimentos com adição contínua está no fato de que a remoção de DQO mostrou-se mais eficiente nos experimentos sob iluminação, aumentando a biodegradabilidade do efluente, uma vez que a relação $DQO/DBO_{5,20}$ tenderá a ser menor, tornando o efluente mais propício a tratamentos subsequentes em reatores biológicos (von SPERLING, 2005).

Porém, as situações aplicáveis em escala real, isto é, com incidência parcial de luz não foram a de maior eficiência. As mais eficientes ocorreram sob incidência de iluminação, porém, não é possível por ora, dispor de um reator de grandes dimensões, translúcido. Uma alternativa para o suprimento de radiação UV seria através do uso de lâmpadas específicas no interior do reator, conforme sugerido por PACHECO e PERALTA-ZAMORA (2004), para lixiviado de aterros sanitários.

No caso dos experimentos 4, que previam a adição contínua de H_2O_2 em ambiente parcialmente iluminado, simulou um reator do tipo cisterna, onde a radiação solar incide somente na superfície do líquido mostra-se uma alternativa viável tecnicamente, uma vez que mostrou resultados bastante expressivos na remoção dos parâmetros analisados nos efluentes de ambos os laticínios, onde esse processo poderia ser aplicado como um pré-tratamento para a atenuação de carga orgânica,

pois, de acordo com BULL (1991) citado por LANGE (2006), o tratamento biológico não seria afetado com os subprodutos da reação em níveis de tratamento subsequentes. A principal vantagem da adição contínua, nos ambientes simulando o reator tipo cisterna é o tempo requerido para remoção da $DBO_{5,20}$ e da DQO que é de menos de 60 minutos, enquanto nos experimentos com adição em batelada, a melhor remoção ocorre após uma hora de experimento.

8. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os ensaios de tratamento dos efluentes dos laticínios, pode-se concluir que o uso de reação de Fenton para a atenuação da carga orgânica desse efluente é viável no que tange a remoção da $DBO_{5,20}$ e da DQO. Especificamente, conclui-se também que a forma de adição exerce sensível influência, principalmente no tempo de reação para a melhor remoção dos parâmetros avaliados. Para a aplicação mais eficiente do método em escala real, seria necessário níveis de tratamento preliminares à reação de Fenton, tais como um gradeamento fino ou um decantador primário, para a remoção de material lácteo sedimentável e a caixa de remoção de gordura, uma vez que os óleos e graxas e o material sedimentável possivelmente forneceram resultados superestimados de remoção de $DBO_{5,20}$ para o efluente do laticínio B.

A adição de H_2O_2 de forma contínua é a mais apropriada para a aplicação em sistemas com iluminação na superfície, simulando uma cisterna, pois obteve-se reduções de $DBO_{5,20}$ e da DQO superiores à 60% em ambos os casos, em menos de uma hora de ensaio e com isso, potencializa-se a possibilidade de aplicação em escala real para atenuação prévia de carga orgânica, antes de tratamento biológico apropriado.

Uma possível aplicação do método seria na atenuação de carga orgânica do soro de leite, uma vez que a $DBO_{5,20}$ desse subproduto é elevada e poderia comprometer os sistemas de tratamento biológicos convencionais.

Estudos subsequentes poderiam ser delineados, no tocante à viabilidade econômica da implantação real de um sistema de tratamento com reação de Fenton, com reator em cisterna ou reservatório, com adição de H_2O_2 de forma contínua, com bomba dosadora ou mesmo um sistema não automático de realimentação manual, usando-se um reservatório menor, dosando o H_2O_2 através de uma torneira. Outros estudos poderiam ser conduzidos no sentido de obter-se a concentração ótima de Fe^{+2}

e H₂O₂, com o uso da adição contínua acompanhada dinamicamente em intervalos de tempo menores.

Espera-se que estudos para a atenuação de carga orgânica de efluentes líquidos através de Processos Oxidativos Avançados, não somente dos efluentes de laticínios, como de todos os empreendimentos geradores desse tipo de resíduos sejam estudados, de modo a contribuir com uma solução financeira e tecnicamente viável para aplicação em unidades fabris de qualquer porte e dessa maneira, não só cumprir os requisitos legais vigentes como contribuir sobremaneira com a conservação dos recursos hídricos brasileiros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos Sólidos – classificação. NBR 10004. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004.

ATKINS, P., de PAULA, J. *Físico-química*, vol.1. 8ª.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BANCO DE DESENVOLVIMENTO DE MINAS GERAIS. *Minas Gerais do Século XXI*. Belo Horizonte: Ed. Rona, 2002.

BEAGLEHOLE, R., BONITA, R., KEJELLSTRÖM, T. *Epidemiologia Básica*. 2ª.ed. Porto Alegre: Editora Santos, 2001.

BRASIL. Lei 6.938 de 31 de agosto de 1981. *Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências*. Diário Oficial [da] **República Federativa do Brasil**, Brasília, set. 1981. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>. Acesso em 01 ago. 2010.

BRASIL. Lei 9.605 de 12 de fevereiro de 1998. *Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências*. Diário Oficial [da] **República Federativa do Brasil**, Brasília, mar. 1998. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9605.htm>. Acesso em 01 ago. 2010.

BRASIL. Lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997. *Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989*. Diário Oficial [da] **República Federativa do Brasil**, Brasília, jan. 1997. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9433.htm>. Acesso em 01 ago. 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA no. 237 de 19 de novembro de 1997. *Dispõe sobre licenciamento ambiental; competência da União, Estados e Municípios; listagem de atividades sujeitas ao licenciamento; Estudos Ambientais, Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental*. Diário Oficial [da] **República Federativa do Brasil**, Brasília, nov. 1997. Disponível em <http://sigam.cetesb.sp.gov.br/sigam2/legisla%C3%A7%C3%A3o%20ambiental/resolu%C3%A7%C3%A3o%20conama%201997_237%20licenciamento%20ambiental.pdf>. Acesso em 01 ago. 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA no. 357 de 17 de março de 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.* Diário Oficial [da] **República Federativa do Brasil**, Brasília, abr. 2005. Disponível em <http://www.proamb.com.br/leis_decretos/conama_357.pdf>. Acesso em 11 ago. 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA no. 397 de 3 de abril de 2008. *Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art.34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.* Diário Oficial [da] **República Federativa do Brasil**, Brasília, abr. 2008. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em 11 ago. 2010.

CARVALHO, et al. *Cenários para o leite no Brasil em 2020.* Juiz de Fora, Embrapa Gado de Leite, 2007.

CHIARADIA, A.C.N., FERREIRA, P.E. *Redução do impacto ambiental causado pelo soro de queijo.* In: 20º. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999. pp.3929-3938.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA AGRICULTURA (Brasília, DF). *Valor bruto da produção agropecuária brasileira: 2002 e 2003.* Indicadores Rurais, Brasília, v. 7, n. 50, p. 6, dez. 2003.

CORREA, A.M.F. *Variação na produção e qualidade do leite de vacas da raça holandesa em função da ordem de parto.* 2010. Monografia (Especialização) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

COSTA, R.C.C. *Aplicação de óxidos de ferro em novos processos avançados de oxidação.* 2005. Tese (Doutorado). Departamento de Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

EATON, A.D., CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E. (ed.). *Standard methods of examination of water and wastewater.* 19th.ed. Washington: AWWA-WEF- APHA, 1995.

FAGAN, et al. *Fatores ambientais e de manejo sobre a composição química do leite em granjas leiteiras do Estado do Paraná, Brasil.* Animal Sciences, vol. 32, n. 3, pp. 309-316, 2010.

FREIRE, R.S. et al. *Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.* Química Nova, vol. 23, n. 4 pp. 504-511, jan. 2000.

GUERRA FILHO, D. *Estudo do tratamento de efluentes de laticínio utilizando processos oxidativos avançados integrados a sistemas biológicos (lodos ativados)*. 2007. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

HOTT, M.C., CARVALHO, G.R. *Análise espacial da concentração da produção de leite no Brasil e potencialidades geotecnológicas para o setor*. In: XIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, Florianópolis. Anais... Florianópolis Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, pp. 2729-2736, 2006.

IBGE. *Produção da Pecuária Municipal de 2002*. Rio de Janeiro: IBGE, vol. 30, pp. 1-33, 2002.

IBGE. *Censo Agropecuário*. Minas Gerais, nº 9. Rio de Janeiro: IBGE, 1998.

JUCHEN, C.R. *Tratamento de resíduos líquidos*. Medianeira: ITFPR, 2001. (apostila)

KONIG, A., LIMA, L.M.M., CEBALLOS, B.S.O. *Comportamento das águas residuárias brutas e tratadas provenientes de uma indústria de laticínios durante um dia de funcionamento*. In: XXVII. CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Porto Alegre. Anais...Porto Alegre: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000. pp.1-7.

LANGE, L.C. et al. *Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton*. Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 11, n. 2, p. 175-183, jun. 2006.

LIN, S.H., LO, C.C. *Fenton process for treatment of desizing wastewater*. Water Research, vol. 38, n. 8, pp. 2050-2056, 1997.

MACHADO, R.M.G. et al. *Sistemas de tratamento utilizados para tratamento de efluentes líquidos de laticínios*. In: 20º. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999. pp.375-386.

MACHADO, R.M.G., SILVA, P.C., FREIRE, V.H. *Controle ambiental das indústrias de laticínios*. Brasil Alimentos, n. 7, pp.34-36, abr. 2001.

MADALENA, F.E., MATOS, L.L., HOLANDA JÚNIOR, E.V. *Produção de leite e sociedade: uma análise crítica da cadeia do leite no Brasil*. 1ª ed. Belo Horizonte: Editora da FEPMVZ – UFMG, 2001.

MANCUSO, P.C.S., SANTOS, H.F. *Reúso de água*. 1ª ed. Barueri: Editora Manole, 2003.

MARTINS, M.C. *Competitividade da cadeia produtiva de leite no Brasil*. Revista de Política Agrícola, ano XIII, n. 3, pp. 38-51, jul. 2004.

MATOS, A.T. *Tratamento de resíduos agroindustriais*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005.

MENDONÇA, H.V. *Avaliação da eficiência de sistemas alagados construídos em operação por bateladas no tratamento de efluentes da indústria de laticínios*. 2011. Dissertação (Mestrado). Instituto de Ciências Biológicas. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa 10 de 16 de dezembro de 1986. *Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências*. Diário do Executivo [do] **Estado de Minas Gerais**, Belo Horizonte, jan. 1987. Disponível em <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=91>>. Acesso em 01 ago. de 2010.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa 74 de 9 de setembro de 2004. *Estabelece critérios para classificação, segundo o porte e potencial poluidor, de empreendimentos e atividades modificadoras do meio ambiente passíveis de autorização ou de licenciamento ambiental no nível estadual, determina normas para indenização dos custos de análise de pedidos de autorização e de licenciamento ambiental, e dá outras providências*. Diário do Executivo [do] **Estado de Minas Gerais**, Belo Horizonte, nov. 2004. Disponível em <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=5532>>. Acesso em 01 ago. de 2010.

MOSS, B. *Ecology of fresh waters – man and medium*. 2nd.ed. Oxford: Blackwell Science, 1988.

NOBRE ENGENHARIA E CONSTRUÇÕES LTDA. Disponível em: <<http://www.nobreengenharia.com.br/obras/votorantim-santa-helena.html>>. Acesso em: 29 abr. 2011.

NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ, A.G., SILVA, M.R.A, VILLA, R.D., OLIVEIRA, M.C. *Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto Fenton*. Química Nova, vol. 30, n.2, pp. 400-408, 2007.

NUVOLARI, A. *Esgoto sanitário: coleta, transporte e reuso agrícola*. 1^a.ed. São Paulo: Editora Blucher, 2003.

ODUM, E.P., BARRETT, G.W. *Fundamentos de ecologia*. 5^a.ed. São Paulo: Thomson Learning, 2007.

OLIVEIRA, M. *Licenciamento ambiental – aspectos legais, técnicos e normativos*. Juiz de Fora: Universidade Estácio de Sá, 2007.

PACHECO, R.P., PERALTA-ZAMORA, P.G. *Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para a remediação de percolado de aterro sanitário (chorume)*. Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 9, n. 4, p. 306-311, dez. 2004.

PHILIPPI JÚNIOR, A., ROMÉRO, M.A., BRUNA, G.C. *Curso de Gestão Ambiental*. 2ª.ed. São Paulo: Editora Manole, 2004.

PROSAB. *Tecnologias em tratamento e reúso de esgotos sanitários – TECTRES*. Santa Catarina: UFSC, 2010.

ROCHA, J.C., ROSA, A.H., CARDOSO, A.A. *Introdução à química ambiental*. 1ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

SALATI, E. *Utilização de Sistemas de “Wetlands” Construídas para Tratamento de Águas*. Relatório Técnico para o Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental da EESC. São Carlos: EESC, 2001.

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

SANT’ANNA JÚNIOR, G.L. *Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações*. 1ª.ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2010.

SILVA, P.H.F. *Leite – Aspectos de composição e propriedades*. Química Nova na Escola, n.6, pp.3-5, nov. 1997.

SGARBIERI, V.C. Propriedades estruturais e físico-químicas das proteínas do leite. *Brazilian Journal of Food Technology*, vol. 8, n. 1, pp. 43-56, mar. 2005.

SEBRAE. *Diagnóstico da Indústria de Laticínios do Estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte: SEBRAE-MG, 1997.

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. *Fundamentos de química analítica*. 8ª.ed. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3ª.ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

TEEL, A.L., WALBERG, C.R., ATKINSON, D.A., WATTS, R.J. *Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalyst for the treatment of trichloroethylene*. Water Research, vol.35, n. 4, p. 997-984, jun. 2001.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. *Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004.

TEIXEIRA, C.P.A.B. *Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados*. 2002. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

VALSECHI, O.A. *O leite e seus derivados*. Araras: UFSCar, 2001. (Notas de aula).

VILELA, D., BRESSAN, M., CUNHA, A.S. (ed.). *Cadeia de lácteos no Brasil: restrições ao seu desenvolvimento*. 1ª. ed. Brasília: MCT/CNPq, Juiz de Fora: EMBRAPA Gado de Leite, 2001.

VILLA, R.D., NOGUEIRA, R.F.P. *Uso de reações de Fenton na remediação de solo contaminado com p,p' DDT*. Eclética Química, vol. 30, n. 2, p. 69-75, 2005.

VILLA, R.D., SILVA, M.R.A, NOGUEIRA, R.F.P. *Potencial de aplicação do processo foto-Fenton/solar como pré-tratamento de efluentes da indústria de laticínios*. Química Nova, vol. 30, n.8, pp. 1799-1803, 2007.