



MARIA TACIANNE LIMA ARAUJO

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO VIACOAGULAÇÃO E
OXIDAÇÃO AVANÇADA COMO ALTERNATIVA DE REDUÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA E DESINFECÇÃO**

FORTALEZA – CEARÁ

2012



MARIA TACIANNE LIMA ARAUJO

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO VIACOAGULAÇÃO E
OXIDAÇÃO AVANÇADA COMO ALTERNATIVA DE REDUÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA E DESINFECÇÃO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

Co-Orientadora: Profa. Dra. Mabel Calina de França Paz

FORTALEZA – CEARÁ

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A658p

Araujo, Maria Tacianne Lima.

Pós-tratamento de efluente doméstico via coagulação e oxidação avançada como alternativa de redução de matéria orgânica e desinfecção / Maria Tacianne Lima Araujo. - 2012.

94 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2012.

Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

Coorientação: Profa. Dra. Mabel Calina de França Paz.

1. Esgoto doméstico. 2. Lagoas de estabilização. 3. Coagulação-floculação. 4. Processos Oxidativos Avançados. 5. Cinética de degradação. I. Título.

CDD 628

MARIA TACIANNE LIMA ARAUJO

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO VIA COAGULAÇÃO E
OXIDAÇÃO AVANÇADA COMO ALTERNATIVA DE REDUÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA E DESINFECÇÃO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)
Instituto Federal do Ceará - IFCE

Profa. Dr. Eduardo Bosco Mattos Cattony
Instituto Federal do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Universidade Federal do Ceará - UFC

*A Deus e à Maria santíssima, assim como à toda espiritualidade;
aos meus amados pais e irmãos;
aos meus amigos e amigas;
à toda minha família;
ao meu amor;
por estarem sempre ao meu lado e me iluminarem.*

"Há pessoas que nunca se perdem porque nunca se põem a caminho".

GOETHE.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Santa Mãe, assim como a toda a espiritualidade, por iluminarem e guiarem minha jornada.

À minha mãe, Maria (Pessoa), e ao meu irmão, Aldemir, por, quando em vida, terem me ensinado a caminhar e a perder o medo de seguir meus próprios passos.

Ao meu pai, Raimundo Aldair, aos meus irmãos: Pedro, Irizângela e Cecília, ao meu cunhado e sobrinha, Alberto e Loreena, pelo amor e dedicação, ajudando em cada passo dado.

Ao prof. Dr. Rinaldo Araújo, pelo apoio, orientação e paciência, e porque durante a confecção deste trabalho, mostrou-me como caminhar.

À profa. Dra. Mabel Calina, pelo apoio, co-orientação e amizade.

Aos professores Eduardo Cattony e Fabiano Fernandes por aceitarem compor a banca julgadora desta dissertação, dando sugestões e recomendações para aperfeiçoar este trabalho.

Aos meus amigos professores Olívio Britto e Osvaldo Campos, por todo apoio, pelas palavras de conforto e pela credibilidade.

À Thais Nascimento pelo apoio e carinho.

À Natália Bechtel, companheira de todas as coletas e experimentos, pela amizade e por todo apoio, auxiliando-me durante todos os momentos de desenvolvimento desta obra.

À Luciana Ribeiro por todo seu apoio e amizade.

À Alice Charmilene e a Roberto (Paulista), pela amizade e por toda a paciência ao me ensinar a usar os programas acadêmicos.

À Mira Raya e ao Hermeson (mil e uma utilidades), por todas as vezes que me auxiliaram com assuntos que embaralhavam meus neurônios.

Às amigas do núcleo de biotecnologia: Tâmara, Tailena, Marília, Alice e Gabrielle, pelo auxílio nos experimentos.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ): Ionete, Ana Alice, Ivan, Julie, Jéssica, Mayara, pela ajuda na execução dos trabalhos e pelas boas conversas.

A todos os amigos e familiares, aqui mencionados ou não, próximos ou distantes, que me auxiliaram e alegraram-se com minhas conquistas, sempre aconselhando quanto aos meus erros.

Aos professores do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal do Ceará, pela dedicação e por contribuírem na minha formação acadêmica.

À FUNCAP, pelo suporte financeiro (bolsa) concedido.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a aplicação de processos de coagulação-floculação e oxidação avançada no pós-tratamento do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização situadas no Conjunto Renascer em Fortaleza–CE visando redução da matéria orgânica e desinfecção. Inicialmente, avaliou-se a eficiência do processo biológico via sistema de lagoas de estabilização no tratamento do efluente doméstico. Uma vez constatada a baixa eficiência deste sistema, o efluente foi submetido a um tratamento por coagulação-floculação. Para tanto, dois sais de alumínio foram testados: o sulfato de alumínio e o hidroxiclreto de alumínio (polímero PAC 23). Os estudos físico-químicos foram realizados em aparelhagem Jar-test segundo um planejamento fatorial composto via metodologia da superfície de resposta. O efluente pós-coagulado não adequado ao descarte foi finalmente tratado a temperatura ambiente (27° C) por processos oxidativos avançados (POAs) do tipo: peroxidação (H_2O_2), fotólise direta (UV), oxidação fotoquímica (UV/ H_2O_2), reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e ozonização (O_3) visando lançamento e/ou reúso. Os POAs foram executados em reatores cilíndricos em PVC (sistemas fotoassistidos) e em vidro (peroxidação, reação Fenton e ozonização). Os resultados obtidos no monitoramento da qualidade do efluente da saída das lagoas de estabilização para os parâmetros de pH, OD, condutividade, NH_3 , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , DQO, DBO e CTT mostraram que o mesmo não se enquadra nos padrões exigidos pelas legislações brasileiras CONAMA e SEMACE. No tratamento físico-químico do efluente para o uso combinado dos coagulantes nas concentrações de 50 e 75mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ e 110 e 150mg/L de PAC foi possível adequar aos padrões legais de lançamento quanto ao teor de matéria orgânica residual. Finalmente o tratamento do efluente por processos oxidativos avançados mostrou remoções de DQO entre 28,6 e 66,2 %. Nos processos fotoquímico (UV/ H_2O_2), Fenton e de ozonização, o efluente final apresentou reduções promissoras de coliformes (> 95%), o que caracterizou uma poderosa ação desinfetante. Estudos cinéticos mostraram que os valores da constante cinética de primeira ordem (k_1 , min^{-1}) para os processos otimizados obedecem a seguinte ordem: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($0,0162 \text{ min}^{-1}$) > UV/ H_2O_2 ($0,0125 \text{ min}^{-1}$) > O_3 ($0,0111 \text{ min}^{-1}$) > UV ($0,0080 \text{ min}^{-1}$) > H_2O_2 ($0,0053 \text{ min}^{-1}$).

Palavras-Chave: Esgoto doméstico; Lagoas de estabilização; Coagulação-floculação; Processos Oxidativos Avançados; Cinética de degradação, Desinfecção.

ABSTRACT

In this study we investigated the application of a combined coagulation-flocculation and advanced oxidation processes in post-treatment of domestic wastewater discarded from the stabilization ponds located in the Renascer Community, Fortaleza-Ceará-Brazil. Initially was assessed the efficiency of biological processes by stabilization ponds in treatment of domestic wastewater. Once verified the inefficiency of this system, the effluent was submitted a treatment by coagulation-flocculation to remove suspended organic matter. In sequence the effluent post-coagulation was finally treated by advanced oxidation processes (AOPs) such as: peroxidation (H_2O_2), direct photolysis (UV), photooxidation (UV/ H_2O_2), Fenton reaction ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) and ozonation (O_3) for reuse applications. Experimentally, the coagulation-flocculation studies were performed in Jar-test apparatus with aluminum salts (commercial aluminum sulfate and PAC 23 polymer) by factorial design type methodology of response surface (MRS), while AOPs were run on cylindrical PVC reactor (photoassisted systems) and glass reactor (peroxidation, Fenton and ozonation systems), both processes were performed at room temperature (27 °C). The results obtained during monitoring of the quality of the treated effluent by stabilization ponds according to parameters of pH, dissolved oxygen, conductivity, NH_3 , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , COD, BOD and CTT showed that it is not conformity with the standards established by the SEMACE and CONAMA Brazilian legislations. In the physico-chemical treatment to the combined use of coagulants in the concentrations of 50 and 70 mg/L of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ and 110 and 150mg/L de PAC 23 coagulant was possible to achieve the legal standards for disposal of residual matter organic. The final treatment of effluent coagulated by advanced oxidation processes showed COD removals between 28.6 and 66.2%. For the photooxidation process (UV/ H_2O_2), Fenton and ozonation of the final effluent showed promising reductions of coliforms (> 95%), according as the legal requirements for environmental release. From the optimized processes, the kinetics modeling of degradation showed values of the first-order constant ($k \text{ min}^{-1}$) in following order: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (0.0162 min^{-1}) > UV/ H_2O_2 (0.0125 min^{-1}) > O_3 (0.0111 min^{-1}) > UV (0.0080 min^{-1}) > H_2O_2 (0.0053 min^{-1}).

Keywords: Domestic wastewater, Stabilization ponds, Coagulation-flocculation, Advanced Oxidation Processes, kinetic of degradation, Disinfection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da planta de tratamento de águas residuárias domésticas da ETE Renascer – Sistema em série. Fonte: Silva <i>et al.</i> (2002).	16
Figura 2 - Lagoa facultativa com acúmulo de lodo e em parte coberta por capim.	17
Figura 3 - Lagoa de maturação coberta por plantas da família <i>Lemnaceae</i> .	17
Figura 4 - Seqüência do lançamento do esgoto doméstico tratado: 1 - saída das lagoas de estabilização, 2 - vertedouro, 3 - vala no solo e 4 - solo da fazenda do Riacho Uirapuru.	19
Figura 5 - Reator de bancada utilizado nos experimentos de oxidação fotoassistida.	23
Figura 6 – Reator em vidro usado nos processos de oxidação avançada por ozonização.	25
Figura 7 – Aspecto visual do efluente doméstico após o tratamento físico-químico de coagulação-floculação segundo a matriz experimental descrita na Tabela 6.	40
Figura 8 – Comportamento comparativo entre os valores preditos e observados na modelagem estatística via superfície de resposta para o parâmetro de: a) remoção (%) de turbidez e b) remoção (%) de DQO no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. Esgoto bruto: T = 27 °C, pH = 6,5; Turbidez inicial = 42,0NTU, DQO inicial = 859,3mg/L.	42
Figura 9 – Curva de nível (a) e correspondente superfície de resposta (b) para a otimização da remoção (%) de turbidez no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. Esgoto bruto: T = 27°C, pH = 6,5; Turbidez inicial = 42,0NTU.	43
Figura 10 – Curva de nível (a) e correspondente superfície de resposta (b) para a otimização da remoção (%) de DQO no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. Esgoto bruto: T = 27°C, pH = 6,5; DQO inicial = 859,3mg/L.	44
Figura 11 – Avaliação da remoção (%) de DQO via peroxidação direta com H_2O_2 30% na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico (180mg/L PAC). T = 27 °C, $\text{DQO}_0 = 308,3\text{mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 6,1$. Linha tracejada: padrão de lançamento.	47

- Figura 12 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo fotoquímico (UV/H₂O₂) em diferentes concentrações de peróxido: 75, 150, 225 e 675mg/L na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. T = 27°C, DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 6,1; I₀= 38,3mW/cm². Linha tracejada: padrão de lançamento. 50
- Figura 13 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) para diferentes concentrações de H₂O₂: 75, 150 e 225mg/L na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. T = 27°C, DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 3,0; [Fe²⁺] = 10mg/L. Linha tracejada: padrão de lançamento. 52
- Figura 14 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) para diferentes concentrações de Fe²⁺: 10, 20 e 30mg/L na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. T = 27°C, DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 3,0; [H₂O₂] = 150mg/L. Linha tracejada: padrão de lançamento. 53
- Figura 15 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo de ozonização para diferentes vazões de ozônio: 0,3 e 0,6L/min na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. T = 27 °C, DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 6,1. Linha tracejada: padrão de lançamento. 55
- Figura 16 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo de ozonização para diferentes valores de pH: 3,5; 5,0; 6,1; 8,0 e 9,5 na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. T = 27°C, DQO₀ = 308,3mgO₂/L, vazão de O₃ = 0,6L/min. Linha tracejada: padrão de lançamento. 55
- Figura 17 – Espectros de absorção molecular dos efluentes domésticos após tratamentos via processos de coagulação-floculação e de oxidação avançada. 57
- Figura 18 – Cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via peroxidação direta com H₂O₂ 30% após tratamento físico-químico. T = 27 °C, DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 6,1. Linha tracejada: padrão de lançamento. 58

- Figura 19 – Cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via fotólise direta (UV) após tratamento físico-químico. $T = 27^{\circ}\text{C}$, $I_0 = 38,3\text{mW/cm}^2$, $\text{DQO}_0 = 308,3\text{mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 6,1$. Linha tracejada: padrão de lançamento. 60
- Figura 20 – Cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo fotoquímico (UV/ H_2O_2) após tratamento físico-químico. $T = 27^{\circ}\text{C}$, $I_0 = 38,3\text{mW/cm}^2$, $\text{DQO}_0 = 308,3\text{mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 6,1$. Linha tracejada: padrão de lançamento. 61
- Figura 21 – Efeito da concentração de H_2O_2 na cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) após tratamento físico-químico. $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{DQO}_0 = 308,3\text{mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 3,0$; $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{mg/L}$. Linha tracejada: padrão de lançamento. 62
- Figura 22 – Efeito da concentração de íons Fe^{2+} na cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) após tratamento físico-químico. $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{DQO}_0 = 308,3\text{mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 3,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mg/L}$. Linha tracejada: padrão de lançamento. 63
- Figura 23 – Cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo de ozonização (O_3) após tratamento físico-químico. $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{DQO}_0 = 308,3\text{mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 6,1$. Linha tracejada: padrão de lançamento. 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Domínio experimental das variáveis estudadas no tratamento físico-químico do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer.	21
Tabela 2 – Matriz de experimentos (real e codificada) para coagulação-floculação do efluente da última lagoa de maturação segundo a metodologia de superfície de respostas.	22
Tabela 3 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos e CTT do esgoto doméstico e do esgoto doméstico tratado via lagoas de estabilização referentes às caracterizações realizadas entre janeiro de 1995 e julho de 2007 e na coleta inicial em junho de 2009.	30
Tabela 4 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos e CTT do esgoto doméstico e do esgoto doméstico tratado via lagoas de estabilização referentes às coletas realizadas entre junho de 2009 e dezembro de 2010.	31
Tabela 5 – Ensaio preliminares de coagulação-floculação do esgoto doméstico proveniente da última lagoa de estabilização.	38
Tabela 6 – Resultados dos ensaios de coagulação-floculação do efluente proveniente das lagoas de estabilização do segundo planejamento fatorial via metodologia da superfície de resposta (MSR).	39
Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) associada a modelagem via superfície de resposta para o parâmetro remoção (%) de turbidez no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. T = 27°C, pH = 6,5; Turbidez inicial = 42,0NTU.	41
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) associada a modelagem via superfície de resposta para o parâmetro de remoção(%) de DQO no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. T = 27°C, pH = 6,5; DQO inicial = 859,3mg/L.	41
Tabela 9 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos de caracterização do efluente doméstico do Conjunto Renascer tratado via lagoa de estabilização em dezembro de 2010 e após tratamento por coagulação-floculação.	45
Tabela 10 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e peroxidação com 150mg/L de H ₂ O ₂ .	48

Tabela 11 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e fotólise direta.	49
Tabela 12 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e oxidação fotoquímica com 150mg/L de H_2O_2 e radiação UV ($I_0 = 38,3mW/cm^2$).	51
Tabela 13 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e processo Fenton com 150mg/L de H_2O_2 e 30mg/L de Fe^{2+} .	54
Tabela 14 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e ozonização de 0,6L/min. pH = 6,1.	56
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via peroxidação direta com H_2O_2 após tratamento físico-químico.	59
Tabela 16 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via fotólise direta (UV) após tratamento físico-químico.	60
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo fotoquímico (UV/ H_2O_2) após tratamento físico-químico. $I_0 = 38,3mW/cm^2$.	61
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos a 27°C para o efeito da concentração de H_2O_2 na cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer, via processo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), após tratamento físico-químico. $[Fe^{2+}] = 10mg/L$.	63
Tabela 19 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para o efeito da concentração de íons Fe^{2+} na cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) após tratamento físico-químico. $[H_2O_2] = 150mg/L$.	64

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer, via processo de ozonização (O_3), após tratamento físico-químico. $pH_o = 6,1$. 65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a_0	Absorbância inicial
A	Absorbância residual
Abs	Absorbância
CEA	Centro de Estudos Ambientais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C_0	Concentração inicial
CTT	Coliforme Termo Tolerante
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
I_0	Intensidade luminosa
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
k_1	Constante cinética de primeira ordem, min^{-1}
k_2	Constante cinética de segunda ordem, $\text{L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$
PAC	Hidroxiclreto de alumínio
PC	Ponto central da variável experimental
pH	Potencial hidrogeniônico
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
POA	Processo Oxidativo Avançado
PPM	Partes por milhão
PVC	Policloreto de vinila

R^2	Coeficiente de correlação linear
RPM	Rotações por minuto
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente
SQE	Soma dos Quadrados dos Erros
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
V_c	Valor codificado da variável experimental
V_r	Valor real da variável experimental
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxil
$1/\rho$	Constante cinética de pseudo-primeira ordem segundo o modelo de Chan e Chu, min^{-1}
$1/\sigma$	Constante de capacidade oxidativa segundo o modelo de Chan e Chu

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Geral	3
2.2 Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Tratamento de Efluente Doméstico por Lagoas de Estabilização	4
3.2 Tratamento Físico-Químico: Processo de Coagulação-Floculação	5
3.3 Processos Oxidativos Avançados	7
3.3.1 Peroxidação	7
3.3.2 Processo fotolítico	8
3.3.3 Processo fotoquímico	9
3.3.4 Processo Fenton	9
3.3.5 Ozonização	11
3.4 Aspectos Legais sobre o Lançamento de Efluentes	11
3.5 Importância do Reúso de Efluentes no Planejamento e a Gestão Sustentável dos Recursos Hídricos	13
4 MATERIAL E MÉTODOS	15
4.1 Descrição da Área de Estudo	15
4.2 Coleta do Efluente Doméstico	19

4.3 Caracterização Físico-Química dos Efluentes Domésticos	19
4.4 Pré-Tratamento Físico-Químico (Coagulação-Floculação)	20
4.4.1 Planejamento experimental e análise estatística dos dados	20
4.5 Tratamento Oxidativo por Peroxidação	22
4.6 Tratamento Oxidativo Via Processo Fotolítico	23
4.7 Tratamento Oxidativo Via Processo Fotoquímico	23
4.8 Tratamento Oxidativo Via Processo Fenton	23
4.9 Tratamento Oxidativo Via Processo de Ozonização	24
4.10 Modelagem Cinética	25
4.10.1 Modelo de primeira-ordem	25
4.10.2 Modelo de segunda-ordem	26
4.10.3 Modelo não-linear de Chan e Chu	27
4.11 Avaliação da Natureza dos Produtos de Degradação por Espectroscopia de Absorção Molecular UV-Vis	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 Caracterização do Tratamento do Esgoto Doméstico Via Lagoas de Estabilização	29
5.2 Pré-Tratamento Físico-Químico: Estudos de Coagulação-Floculação	37
5.3 Tratamento do Efluente Doméstico Via Processos Oxidativos Avançados	46
5.3.1 Peroxidação (H_2O_2)	46
5.3.2 Processo fotolítico (UV)	48
5.3.3 Processo fotoquímico (UV/ H_2O_2)	49
5.3.4 Processo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	51
5.3.5 Processo de ozonização (O_3)	54
5.4 Análise dos co-produtos de oxidação do efluente doméstico após tratamento segundo processos oxidativos avançados	57
5.3.7 Estudos cinéticos	58

6 CONCLUSÕES	66
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

A manutenção das características naturais da água é de extrema importância para a qualidade do meio ambiente e sobrevivência dos seres vivos. Entretanto, muitas vezes, esgotos não tratados são despejados em rios ou lagos sem que se verifique se há capacidade de depuração nesses corpos aquáticos receptores ou se os mesmos seguem os padrões de lançamento requeridos. De acordo com os dados divulgados pelo IBGE – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008, publicada em 2010, na maioria dos municípios brasileiros, o volume de esgoto coletado é menor do que o produzido, havendo, assim, um aumento no risco de contaminação ambiental. Neste âmbito, o tratamento de esgotos é uma das formas de minimizar os efeitos das atividades antrópicas no ambiente, de forma a recuperar e conservar as propriedades primárias.

Nas últimas décadas, é notório o crescimento nas atividades de produção e no consumo em nosso país, tendo como consequência direta um grande aumento do lançamento de resíduos industriais e domésticos nos diversos meios receptores, cuja capacidade de assimilação é fixa. Caso não seja aproveitado para reúso, o efluente será lançado em um corpo aquático ou mesmo no solo, sendo necessário adequar suas características físicas, químicas e biológicas à exigida nos requisitos legais do país. O primeiro passo a ser dado envolve a caracterização da água a ser descartada e, uma vez observada a inviabilidade de manutenção da qualidade ambiental no dado lançamento, necessitar-se-á de tratamento. Em qualquer concepção, o tratamento deve visar o processo de melhor desempenho, considerando sua viabilidade econômica, de modo a se obter a adequada qualidade do efluente.

A poluição das águas tem sido um problema para a sociedade, e hoje pode-se afirmar que este recurso natural, que durante muitos anos foi considerado inesgotável, vem sofrendo agressões cada vez maiores, encontrando-se em situação de risco iminente (ALVES e LOT, 2004). Nuvolari (2003) relata que o lançamento de esgotos sanitários sem prévio tratamento num determinado corpo d'água causa a deterioração da qualidade da mesma. No entanto, dependendo da relação entre a carga poluente lançada e a vazão desse corpo d'água, a variação de qualidade pode não ser significativa e, com isso, o nível de tratamento vai depender da análise das condições locais.

Entre as diversas formas de tratamento de águas residuais, os chamados “Processos de Oxidação Avançada” (POAs) destacam-se como uma alternativa eficiente na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Os POAs atuam gerando radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente oxidantes, que, em quantidade suficiente, promovem a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, podendo ser utilizados na eliminação

de compostos tóxicos, em vez de simplesmente transferi-los para uma outra fase (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Comparados aos tratamento biológicos, os POAs são processos que apresentam menor influência das variações do meio reacional, haja vista que não são tão sensíveis às condições ambientais. Além disso, eles podem ser empregados concomitantemente a um processo de biodegradação, convertendo compostos complexos em moléculas mais simples, capazes de serem metabolizadas por microrganismos.

Em particular, o Conjunto Renascer e sua ETE já foram anteriormente utilizados como objeto experimental para pesquisas e projetos com fins de avaliação e melhoria do sistema de tratamento empregado no esgoto doméstico produzido pela população local. As avaliações do sistema de tratamento por lagoas de estabilização não se mostraram adequadas dentro das legislações pertinentes para tratamento. Assim, o presente estudo vem integrar novas tecnologias como alternativas para a melhoria do efluente final lá produzido.

Diante deste contexto, este trabalho destinou-se a desenvolver estudos físico-químicos (coagulação-floculação) e de oxidação avançada (peroxidação, oxidação fotolítica, reação Fenton, oxidação fotoquímica e ozonização) no pós-tratamento do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do Conjunto Renascer, localizada no bairro Dias Macedo, em Fortaleza-Ceará, para fins de redução de matéria orgânica e desinfecção, visando adequá-lo ao lançamento nos corpos de água da região, reduzindo seu impacto no meio ambiente e na saúde da população, ou ainda permitindo possíveis atividades de reúso.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho visou avaliar o desempenho de processos de coagulação-floculação e de oxidação avançada no pós-tratamento do efluente doméstico com vistas a redução de matéria orgânica e desinfecção.

2.2 Específicos

- Realizar caracterização físico-química e microbiológica do esgoto doméstico bruto e após tratamento via lagoas de estabilização;
- Determinar, via planejamento fatorial, as condições ótimas para o processo de coagulação-floculação (tratamento físico-químico) do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização;
- Avaliar o desempenho de processos oxidativos avançados de peroxidação (H_2O_2), fotólise (UV), oxidação fotoquímica (UV/ H_2O_2), reação Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) e de ozonização direta (O_3) no pós-tratamento do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer;
- Realizar a modelagem cinética dos processos oxidativos aplicados no tratamento do efluente doméstico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento de Efluente Doméstico por Lagoas de Estabilização

Segundo o Manual de Saneamento (2004), esgoto doméstico é aquele que provém, principalmente, de residências, estabelecimentos comerciais, instituições ou quaisquer edificações que dispõem de instalações de banheiros, lavanderias e cozinhas. Compõe-se, essencialmente, da água do banho, excretas, papel higiênico, restos de comida, sabão, detergentes e águas de lavagem. As principais características físicas, químicas e biológicas ligadas aos esgotos domésticos são: matéria sólida, temperatura, odor, cor, turbidez, matéria orgânica e inorgânica, microrganismos de águas residuais e indicadores de poluição.

No ambiente aquático, a decomposição é realizada, principalmente, por bactérias e fungos, que decompõem a matéria orgânica em sais minerais, H_2O e CO_2 . O papel dos decompositores é fundamental no ecossistema aquático, pois, por meio de sua atividade, eles promovem a circulação dos nutrientes, possibilitando que estes sejam reaproveitados pelos organismos produtores (ESTEVES, 1998).

O aspecto econômico sempre foi decisivo para escolha do tipo de tratamento aplicado ao esgotamento sanitário em determinada localidade. Porém, nos últimos anos, o fator ambiental tornou-se importante na escolha de concepções de tratamento de esgotos, principalmente pela legislação ambiental que, ao longo do tempo, tornou-se rigorosa com relação ao lançamento de efluentes em corpos receptores. Atualmente, procura-se aplicar o sistema de tratamento de esgoto mais adequado para cada tipo de realidade, buscando, principalmente, a otimização do sistema. A otimização consiste na remoção da matéria orgânica em um sistema, objetivando um sistema mais econômico e com um efluente final que atenda os parâmetros estabelecidos pela legislação (NAVAL e WANDERLEY, 2004).

Segundo Von Sperling (1986), os sistemas de lagoa de estabilização constituem-se na forma mais simples para o tratamento dos esgotos. Seus principais objetivos são a remoção de matéria carbonácea e organismos patogênicos, sendo indicadas para regiões de clima quente e países em desenvolvimento, devido à disponibilidade de área, ao clima favorável e simplicidade de operação e manutenção.

Pessoa e Jordão (1995) definem lagoas de estabilização como sistemas de tratamento biológico em que a estabilização da matéria orgânica é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia) e/ou redução fotossintética das algas. Uma grande variedade de microrganismos toma parte no processo - bactérias, protozoários, fungos e outros. A base de todo o processo biológico é o contato efetivo entre esses organismos e o material orgânico contido nos esgotos, de tal forma que este possa ser utilizado como

alimento pelos microrganismos. Os microrganismos convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água e material celular. Em condições anaeróbias, tem-se também a produção de metano (VON SPERLING, 2005).

O projeto de uma lagoa de estabilização deve propiciar o fenômeno de depuração ou biodegradação do esgoto num tempo de detenção adequado, com dimensionamento favorável (profundidade e área) e condições de temperatura e insolação elevadas (ANDRADE, 1997). Assim, identifica-se que este tipo de tratamento é apropriado para as condições brasileiras, devido à disponibilidade de área e ao clima tropical presentes em nosso país.

A operação e a manutenção do sistema de lagoas devem ser criteriosas, pois, havendo desequilíbrio entre as condições locais e as cargas poluidoras, podem surgir problemas como o acúmulo de sólidos no fundo das lagoas, devido a ineficiência do sistema de gradeamento, a exalação de mau cheiro, a estética desfavorável, a DBO efluente elevada, os coliformes fecais em excesso, a presença de mosquitos etc. Em termos gerais, como as lagoas abrangem normalmente áreas extensas, as conseqüências do mau funcionamento podem atingir grandes comunidades, principalmente em relação ao mau cheiro.

3.2 Tratamento Físico-Químico: Processo de Coagulação-Floculação

O processo de coagulação-floculação consiste na adição de sais dos coagulantes que, em contato com a água a ser tratada, formam flocos que arrastam as partículas coloidais em suspensão, tornando o efluente mais límpido. Na prática comercial são utilizados diversos produtos químicos, com destaque para o sulfato de alumínio, o policloreto de alumínio, o cloreto férrico, entre outros.

Yonar *et al.* (2006) verificaram o efeito negativo da turbidez no tratamento de águas residuárias doméstica. Estes autores utilizaram a filtração em poros de 25, 1,0 e 0,45µm de tamanho; a coagulação-floculação em Jar Test com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ e a sedimentação simples em cone de Imhoff no tratamento de esgoto doméstico. Os resultados mostraram que a sedimentação simples não resultou na remoção significativa de DQO ou turbidez. O uso de alumínio (60mg/L) e a filtração, por sua vez, produziram reduções significativas de DQO (39%) e turbidez (84%), sendo o sobrenadante utilizado nos experimentos de oxidação com o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. As condições de coagulação-floculação empregadas envolveram tempo de coagulação de 30 minutos a 20rpm, seguido de mistura rápida por um minuto (120rpm) e sedimentação de uma hora.

Guimarães e Libânio (2007) realizaram ensaios em Jar Test utilizando solução de policloreto de alumínio a 1%, com dosagens variando de 100 a 500mg/L para pós-tratamento do efluente da saída da lagoa de estabilização de uma indústria metalúrgica que mistura suas águas residuárias a esgoto doméstico, com vistas a remoção das algas presentes em abundância. Experimentalmente, foram obtidas remoções de DBO e DQO de 97 e 87%, respectivamente, em relação ao esgoto bruto.

Gohary *et al.* (2009), em experimentos com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, testaram diferentes valores de pH (3,2 a 9,3) para uma dosagem fixa de alumínio de 1000mg/L no tratamento de esgoto doméstico. Os autores observaram remoções significativas de DQO em pHs de 5,2 e 6,9; sendo este último valor escolhido como ideal para evitar a correção do pH do efluente antes do descarte na rede de esgoto.

Campos (2007), em experimentos com sulfato de alumínio em diferentes pH (4 a 8) e concentrações de 25, 50 e 75mg/L em efluente com 0,5 e 1,0% de diluição de lixiviado em esgoto, encontrou como condições ótimas no tratamento: pH = 6, dosagem de coagulante(sulfato de alumínio) de 75mg/L para ambas as diluições, correspondendo a remoções de DQO de 38,8 e 52% e de turbidez de 85,4 e 71,1%, respectivamente.

Fabreti *et al.* (2007) utilizaram sistema de fluxo contínuo de coagulação, floculação e flotação com ar para a separação de sólidos em efluente de lagoa anaeróbia. Para dosagens de sulfato de alumínio de 12 a 28mg Al/L, foram encontradas remoções de DQO de 57% após decantação e de 70% por flotação.

Por outro lado, a utilização de coagulantes poliméricos para polimento do efluente de lagoas de estabilização apresenta-se atualmente como uma solução rápida e de baixo custo de implantação, podendo produzir efluentes de excelente qualidade. Aliados ao polimento físico-químico, a regeneração e o reciclo dos coagulantes presentes no lodo gerado nas Estações de Tratamento de Água (ETA) apresentam-se como uma interessante opção (PIOTTO, 1995).

Em estudos preliminares com efluente de lavagem da reciclagem de resíduos plásticos, que contém alta carga poluidora orgânica e inorgânica, Bordonalli e Mendes (2005) perceberam que o tratamento físico-químico para esse tipo de efluente é melhor realizado usando como coagulante polimérico o hidroxícloreto de alumínio (PAC), em comparação ao cloreto férrico e ao sulfato de alumínio.

Rocha *et al.* (1999), em experiências com sulfato de alumínio, na ETE Jardim Camburi, constatou que doses de 100 mg/L de sulfato de alumínio são necessárias para se alcançar o padrão de qualidade estabelecido, em polimento de efluente proveniente de lagoas de estabilização, não obtendo remoção superior a 75%.

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos de Oxidação Avançados (POAs) têm se mostrado uma tecnologia eficiente na eliminação de contaminantes, sendo largamente empregados no tratamento de águas de subsolo e de superfície contaminadas, efluentes industriais, água potável, chorume de aterros sanitários e esgoto doméstico. Estes processos são extremamente eficientes para destruir (mineralizar) substâncias orgânicas de difícil degradação (COELHO *et al.*, 2002).

Processos Oxidativos Avançados envolvem a geração do radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), o qual tem um potencial de oxidação muito alto ($E^\circ = 2,8\text{V}$) e é capaz de oxidar quase todos os poluentes orgânicos. Tais radicais oxidam os contaminantes orgânicos a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. A produção $\bullet\text{OH}$ acontece por meio de reações envolvendo oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o ozônio (O_3) e semicondutores, como o óxido de titânio (TiO_2), o óxido férrico (Fe_2O_3), dentre outros. Quando há a utilização de catalisadores sólidos, os POAs são chamados de heterogêneos e, nos demais casos, de homogêneos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Embora os POAs sejam muito eficazes na mineralização de poluentes, em alguns casos, quando os mesmos são aplicados como único tratamento, os custos decorrentes tendem a ser elevados. Alternativas promissoras para a completa oxidação de águas residuais biorecalcitrantes é o uso de um POA como pré-tratamento para converter os compostos originais em intermediários biodegradáveis, seguido por oxidação biológica destes intermediários para biomassa e água (MORAIS e PERALTA-ZAMORA, 2005) ou o tratamento biológico inicial para redução da carga poluidora seguido de polimento final do efluente por oxidação avançada.

Entre os diferentes processos oxidativos avançados, destacam-se aqueles que se configuram como sistemas homogêneos de degradação, como, por exemplo, a reação Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) com e sem radiação, o processo de fotólise direta e o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 . Em geral, estes sistemas são de menor custo, mais fácil aplicação e apresentam eficiência oxidativa em condições mais brandas (menores temperaturas, baixas concentrações dos oxidantes, etc.). Sistemas heterogêneos também podem ser empregados e, neste caso, um semicondutor é irradiado com luz ultravioleta na presença/ausência de um agente oxidante típico, H_2O_2 , por exemplo (SALGADO, 2009).

3.3.1 Peroxidação

Uma rota simples de formação dos radicais hidroxilos envolve o uso do peróxido de hidrogênio ($E^0 = 1,8\text{V}$), um dos mais poderosos agentes oxidantes apresentados comercialmente. O H_2O_2 é muito usado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na

produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímica, de eletrônica, de produção de energia, metalúrgica, entre outras. Além disso, tem sido usado na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos. Em geral, dependendo da aplicação, ele pode ser usado sozinho, por exemplo, na remoção de odor, no controle de corrosão, na oxidação de metais, nos compostos orgânicos e inorgânicos, ou de forma combinada com outros oxidantes, catalisadores ou mesmo com radiação UV para melhorar sua eficiência (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

De acordo com Ksibi (2006), a união de tratamento biológico aeróbio e a oxidação química com peróxido de hidrogênio como oxidante permite o controle efetivo da carga orgânica, do odor ofensivo e da espuma de águas residuárias domésticas. Nesse trabalho o autor relata que a maioria dos compostos orgânicos foi destruída pelo processo de oxidação com peróxido de hidrogênio, produzindo uma redução de 85% de DQO e incrementando a proporção DBO₅/DQO de 0,106 para 0,470. A dose otimizada determinada neste estudo foi de 1,5mL de H₂O₂ por litro de esgoto com DQO entre 300 e 400mg O₂/L. A oxidação de sulfetos em sulfatos e a redução no número de bactérias são outras vantagens do processo de peroxidação.

3.3.2 Processo fotolítico

O processo fotolítico utiliza somente a luz UV para degradar os poluentes e, neste caso, praticamente não há a formação de radicais hidroxilos para auxiliar no tratamento, apresentando, assim, um menor desempenho oxidativo (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Segundo Cavicchioli e Gutz (2003), há três tipos de fontes comerciais da radiação UV: as lâmpadas de deutério, as de xenônio e as de vapor de mercúrio. Dentre elas, as lâmpadas de vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações em escala de laboratório e industrial, principalmente nos casos nos quais não é exigida muita estabilidade ou nos que permitem um amplo leque de emissões, cobrindo também o visível e o infravermelho próximo.

Quando absorve radiação UV, a matéria orgânica pode ser transformada em uma variedade de compostos, sendo estes, em muitos casos, menos tóxicos do que o composto original (Equação 1).



Na qual: R representa a matéria orgânica original; $h\nu$ é o quantum de radiação e $R\bullet$ é o produto radicalar decorrente da ação oxidativa.

3.3.3 Processo fotoquímico

A fotocatalise homogênea ou processo fotoquímico se utiliza da luz UV e do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para destruir os poluentes químicos presentes na água. A radiação ultravioleta produz uma fissão homolítica do peróxido de hidrogênio resultando em radicais hidróxidos, conforme a Equação 2:



Segundo Pfeiffer (1997), o peróxido de hidrogênio, por ser um líquido incolor, não absorve radiação no âmbito da luz visível e seu coeficiente de absorção aumenta gradativamente somente em níveis abaixo de 240nm, tendo o seu máximo em 220nm. Assim, para a ativação do peróxido de hidrogênio, apenas a radiação rica em energia e de onda curta na faixa UVC (200-280nm) é utilizável, sendo esta gerada artificialmente por meio de lâmpadas de xenônio ou de vapor de mercúrio.

Yonar *et al.* (2006) afirmam que, no processo fotoquímico, uma maior concentração de H_2O_2 não aumenta a eficiência de remoção de DQO significativamente. Em estudos de degradação de esgoto doméstico, estes autores perceberam que, após pré-tratamento da amostra por coagulação com 40mg/L de alumínio, foram alcançadas reduções de DQO superiores a 90 % em $\text{pH} = 3$ e dosagem de H_2O_2 de 50mg/L.

Chin *et al.* (2009), no tratamento de águas cinzas com sistema UVC/ H_2O_2 , observaram, para a demanda química de oxigênio (DQO), um decaimento de 225 para 30mg/L (remoção de 87%), após irradiação noturna por três horas subsequentes na presença de 10mM de H_2O_2 . A remoção de DQO na água cinza, neste caso, seguiu tipicamente uma cinética de segunda ordem. A eficiência de remoção foi ainda ligeiramente maior em pH inicial 10 se comparado aos pH s 3 e 7, o que foi atribuído à maior dissociação de H_2O_2 em radicais $\bullet\text{OH}$ nesta condição experimental.

3.3.4 Processo Fenton

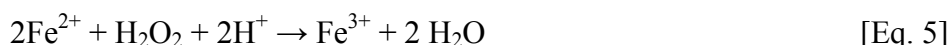
O sistema Fenton consiste na geração de radical hidroxilos a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+} (catalisador homogêneo) em meio ácido, conforme a Equação 3:



Não havendo substrato, o radical hidroxilo oxidará uma segunda molécula de íon ferroso, como na Equação 4 a seguir:



Por outro lado, havendo a adição de prótons, há a formação de moléculas de água, como na Equação 5:



As limitações de pH e a formação de precipitados coloidais de hidróxido férrico representam as maiores dificuldades de aplicação do método (TESSARO, 2008). O tratamento Fenton também melhora a biodegradabilidade dos efluentes. Sua principal desvantagem parece ser a exigência de grandes concentrações de H_2O_2 e FeSO_4 no processo de tratamento. As condições ótimas de reação, como temperatura, pH, H_2O_2 e FeSO_4 , tem que ser otimizadas para que se obtenha a degradação máxima dos resíduos sob tratamento. Embora a maior parte da literatura relate que 30°C é a temperatura ideal para a oxidação Fenton, há estudos sugerindo que esta temperatura pode variar de acordo com o tipo de efluente (MANDAL *et al.*, 2010).

Morais e Peralta-Zamora (2005) relatam que o processo Fenton tem atraído grande interesse nos últimos anos em virtude da alta eficiência na geração de radicais hidroxila através da decomposição de H_2O_2 por Fe^{2+} em condições ácidas (Equação 6). Quando combinado com irradiação no ultravioleta (UV), o poder de oxidação é aumentado devido à fotorredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação 7) e a geração de um ciclo catalítico que envolve a formação de dois mol de $\bullet\text{OH}$ por mol de H_2O_2 inicialmente decomposto. O sistema Foto-Fenton mostra a grande vantagem de trabalhar com a luz visível, o que facilita o desenvolvimento de processos de tratamento de baixo custo.



Ali e Badawy (2006), em tratamento de efluente combinado tipo doméstico e industrial, utilizaram o processo Fenton nas condições de pH 3, dose de Fe^{2+} de 400mg/L e H_2O_2 em 550mg/L e obtiveram remoção total de cor e mais de 90% de diminuição na DQO inicial.

Yetilmezsoy e Sakar (2008), em testes preliminares usando o processo Fenton com dosagens de 100mg Fe^{2+} /L e 1200mg H_2O_2 /L a pH inicial 3,0, encontraram remoções de 95,7% da cor e 95 % de DQO de um efluente de um sistema UASB. Sob a condição de 400mg Fe^{2+} /L e 200mg H_2O_2 /L, as eficiências de remoção de DQO residual e cor foram de 88,7% e 80,9%, respectivamente.

3.3.5 Ozonização

Segundo Al-Kdasi *et al.* (2005) e Almeida *et al.* (2002), o ozônio ($E^0 = 2,1\text{V}$) é um agente oxidante poderoso para água e esgoto. Uma vez dissolvido em água, o ozônio reage com um grande número de compostos orgânicos em duas maneiras diferentes: pela oxidação direta, como o ozônio molecular, ou por reação indireta, por meio da formação de oxidantes secundários, como o radical hidroxilo (BAIG e LIECHTI, 2001 e KUNZ *et al.*, 2002). O contactor tipo bolha fina convencional é o gerador de ozônio mais amplamente utilizado, devido à elevada eficiência de transferência de ozônio (90%) e de alto desempenho. O ozônio pode ser utilizado basicamente de duas formas: como um desinfetante poderoso, na eliminação populações microbianas, e como oxidante forte, para remover a cor e odor e eliminar vestígios tóxicos de compostos orgânicos sintéticos (LANGLAIS *et al.*, 1991).

3.4 Aspectos Legais sobre o Lançamento de Efluentes

A formação de grandes aglomerados urbanos e industriais, com crescente necessidade de água para o abastecimento doméstico e industrial, além de irrigação e lazer, faz com que, hoje, quase-totalidade das atividades humanas seja cada vez mais dependente da disponibilidade das águas continentais. A dependência do homem moderno dos ecossistemas aquáticos é ainda mais evidente nas regiões altamente industrializadas, nas quais a demanda de água “*per capita*” tem se tornado cada vez maior. Além disso, nestas regiões, grande parte dos efluentes domésticos e industriais é lançada diretamente nos corpos d’água, reduzindo ainda mais a possibilidade de utilização dos recursos hídricos. (ESTEVES, 1998)

De acordo com Almeida (1998), a exemplo do que ocorre em nível internacional, os padrões de qualidade ambiental e de emissões de poluentes são uma peça fundamental na montagem da política ambiental brasileira. Assim, economistas argumentam que, além da

propriedade de eficiência econômica (solução de custo mínimo) que corresponde a uma vantagem no sentido estático apenas, as políticas baseadas em mecanismos de mercado proporcionam também incentivos dinâmicos para as reduções adicionais de poluição, uma vez que haja tecnologia disponível; e desenvolvimento e introdução de novas tecnologias de controle da poluição.

No artigo 225 da Constituição Federal de 1988, há a premissa de que todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações, assim, foram criadas leis, decretos e resoluções, voltadas à manter esse bem, montando o arcabouço legal ambiental.

No artigo 109 do Decreto 24.643 de 10 de julho de 1934, que decreta o Código de Águas, diz-se que “a ninguém é lícito conspurcar ou contaminar as águas que não consome, com prejuízo de terceiros”. Até mesmo no Código Civil, no Artigo 1.291 da Lei 10.406 de 2002, uma pessoa possuidora de imóvel a montante, não poderá poluir as águas indispensáveis às primeiras necessidades da vida dos possuidores de imóveis mais a jusante, devendo recuperar ou desviar artificialmente o curso das águas e, caso não seja possível, ressarcir os danos que estes sofrerem. Assim, instrumentos como a educação ambiental, de acordo com a Lei 9.795 de 27 de abril de 1999, são de grande valia na sensibilização, na conscientização da sociedade e, no fomento, no fortalecimento da integração com a ciência e a tecnologia.

De acordo com a política nacional de recursos hídricos, Lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997, a água é um bem de domínio público, um recurso natural limitado dotado de valor econômico e a gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas; assim, é objetivo da Política Nacional de Recursos Hídricos - PNRH assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos. Assim sendo, o enquadramento dos corpos de água em classes visam a assegurar as águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas e a reduzir os custos de combate à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece por meio da resolução N.º357 de 17 de março de 2005 e da resolução N.º430 de 13 de maio de 2011, que altera e complementa a resolução N.º357/2005, os padrões de qualidade de corpos aquáticos, bem como os padrões para lançamento de efluentes. A classificação das águas doces, salobras e salinas é essencial à defesa de seus níveis de qualidade. O artigo 3º da

Resolução 357 afirma que as águas são classificadas segundo a qualidade requerida para seus usos preponderantes. As águas salobras são classificadas em classe especial, classe 1 e classe 2. Já as águas doces, são classificadas em classe especial e classes 1, 2, 3 e 4, enquanto que as salinas são classificadas em classe especial e classes 1, 2 e 3.

No artigo 9º da resolução 430 de 2011 do CONAMA, ressalta-se que não é permitido a diluição de efluentes antes de seu lançamento, com águas de melhor qualidade, provenientes de sistemas de abastecimento, do mar ou de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação. Os artigos 3º e 5º afirmam que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução, além de não poderem conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas intermediárias e final do seu enquadramento. Ainda no contexto do lançamento de efluentes, o artigo 11º veda o lançamento em águas de classe especial.

Cada estado pode utilizar sua legislação específica para tratar sobre assuntos que a Legislação Federal também trata, desde que tal legislação seja mais restritiva do que a federal. No Ceará, a Portaria 154, de 22 de julho de 2002, da SEMACE é que estabelece os padrões e condições de lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. O padrão de lançamento de efluentes pode ser excedido, desde que os padrões de qualidade dos corpos d'água sejam mantidos e desde que haja autorização do órgão fiscalizador estadual, resultante de estudos de impacto ambiental.

3.5 Importância do Reúso de Efluentes no Planejamento e a Gestão Sustentável dos Recursos Hídricos

Face às grandes vazões envolvidas, chegando a até 80% do uso consultivo, em alguns países, especial atenção deve ser atribuída ao reúso para fins agrícolas. No Brasil, esta porcentagem chega muito próximo a 70%. Devido à impossibilidade de identificar adequadamente a enorme quantidade de compostos de alto risco, particularmente micropoluentes orgânicos presentes em efluentes líquidos industriais, os sistemas mananciais que recebem, ou receberam, durante períodos prolongados esses efluentes são, “a priori”, desqualificados para a prática de reúso para fins potáveis. O reúso para fins potáveis só pode ser praticado tendo como matéria prima básica esgotos exclusivamente domésticos (HESPANHOL, 2003).

A Lei 8.171, de 17 de janeiro de 1991, que dispõe sobre a política agrícola nacional, em seu Artigo 12, Incisos III e IV, afirma que a pesquisa agrícola deverá dar prioridade à geração e à adaptação de tecnologias destinadas ao desenvolvimento dos pequenos agricultores, enfatizando os alimentos básicos, equipamentos e implementos agrícolas voltados para esse público e, deverá observar as características regionais e gerar tecnologias voltadas para a sanidade animal e vegetal, respeitando a preservação da saúde e do meio ambiente. Nesse aspecto, o reúso de efluentes na agricultura é colocado como uma alternativa sustentável para o planejamento e a gestão sustentável dos recursos hídricos.

A reutilização do esgoto tratado não necessariamente exige qualidade de água potável, de modo que a qualidade do efluente será exigida de acordo com o tipo de reúso a ser feito. A Organização Mundial de Saúde (WHO, 1989) enfatiza a remoção de organismos patogênicos, principalmente bactérias e ovos de helmintos. A irrigação irrestrita deve ter eficiências de remoção iguais ou superiores a 3 ou 4 unidades logarítmicas para ovos de helmintos e bactérias.

A implementação de tecnologias de tratamento apropriadas seguida do reúso dos efluentes domésticos, além de reduzir as cargas de poluentes do efluente a ser lançado, trazem vantagens quanto à quantidade de nutrientes que podem ser aproveitados na agricultura, porém devem ser consideradas as possibilidades de contaminação dos cultivares. As culturas devem ser sanitariamente seguras e o grau de tratamento necessário irá depender de qual atividade ela será usada. Segundo WHO (1989), as culturas a serem irrigadas com água de reúso são agrupadas em três categorias, visando a proteção à saúde: categoria A - culturas comestíveis destinadas a industrialização; categoria B - inclui pastagens, forrageiras, vegetais e frutas descascadas ou cozidas antes de serem consumidas; e categoria C - inclui as verduras e frutas irrigadas por aspersão a serem consumidas cruas.

No Brasil, legislações específicas sobre reúso de efluentes são incipientes, porém em 28 de novembro de 2005 foi publicada a Resolução N° 54, que dispõe sobre critérios gerais para prática de reúso direto não potável. A Resolução CONAMA 357 de 2005 fixou concentrações limites de contaminantes para atender aos padrões de qualidade para diversos usos e para o lançamento de efluentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Descrição da Área de Estudo

A pesquisa foi realizada no Centro de Estudos Ambientais (CEA), na Comunidade Renascer, situada no bairro Dias Macedo, a 10Km do centro do município de Fortaleza-CE. O CEA é administrado pelo Instituto Federal do Ceará (IFCE) – Campus Maracanaú, em parceria com a Prefeitura do Município de Fortaleza, por meio da Secretaria Regional VI, e presta serviços à população local, na forma de práticas de ensino escolar, capacitação técnica em informática, educação ambiental e técnicas comunitárias de reúso agrícola e piscícola.

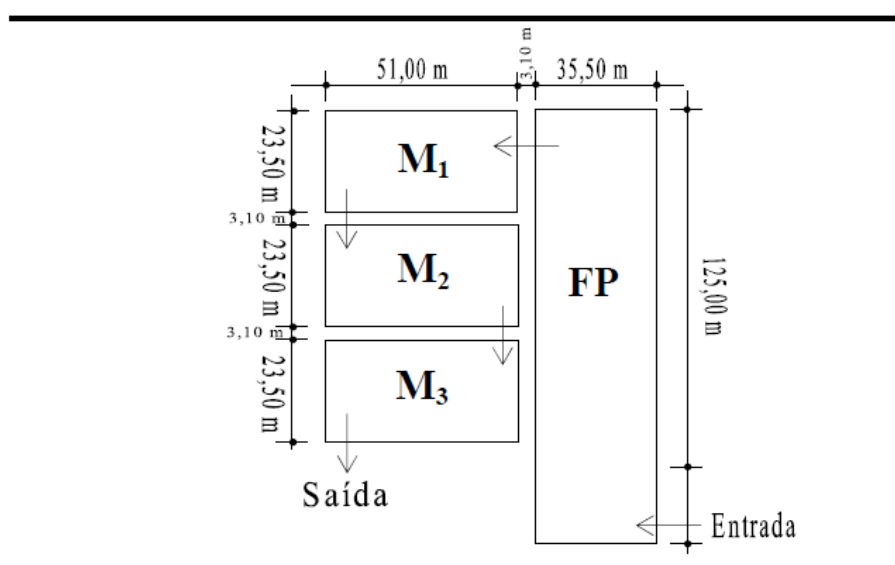
Para fins de localização, o Conjunto Renascer possui as seguintes coordenadas geográficas: 3°43'02" de latitude sul e 38°32'35" de longitude oeste, onde estando situado na cidade de Fortaleza possui limites ao norte e ao leste com o Oceano Atlântico e os municípios de Eusébio e Aquiraz, ao sul com os municípios de Pacatuba e Itaitinga e a oeste com os municípios de Caucaia e Maranguape.

A área de investigação escolhida foi a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) em funcionamento nesse conjunto desde o ano de 1991. A ETE do conjunto Renascer, Figura 1, é dividida em: 1 - sistema de esgotamento, composto por rede coletora e tratamento preliminar tipo gradeamento seguido por passagem em caixa de areia; e, 2 - lagoas de estabilização em série, representado por uma lagoa facultativa e três lagoas de maturação.

Araújo (2000) relata que, quando da sua implantação, a lagoa facultativa da ETE do Conjunto Renascer possuía as seguintes características: forma retangular, área a $\frac{1}{2}$ altura da lâmina de 4188m^2 , comprimento médio de 125m, largura média de 33,5m, volume médio de 6700m^3 , profundidade média de 1,6m, profundidade de lodo de 0,5m e tempo de detenção hidráulica (TDH) estimado de 23,7 dias. Segundo o mesmo autor, as lagoas de maturação foram construídas de forma semelhante e apresentam as seguintes características: forma retangular, área a $\frac{1}{2}$ altura da lâmina de 1300m^2 , comprimento médio de 51m, largura média de 25,5m, volume médio de 1951m^3 , profundidade média de 1,5m, profundidade de lodo de 0,5m e tempo de detenção hidráulica (TDH) estimado de 6,92 dias.

Vale ressaltar que, inicialmente, as lagoas de estabilização foram projetadas para uma população de 3500 habitantes e 470 unidades habitacionais e, possivelmente, deve ter havido, no decorrer dos anos de funcionamento das lagoas, crescimento populacional. Por muitos anos, as lagoas estiveram praticamente abandonadas, sem funcionamento do sistema de gradeamento/caixa de areia. Este fato permitiu o acúmulo de sólidos de forma mais intensa, ficando estes sedimentados no fundo das lagoas. Outro fator importante que se relata é que as lagoas passaram por depredação de vândalos que depositavam ali desde resíduos de

construção, como tijolos, eletrodomésticos e até lixo eletrônico (monitores e teclados de computador, pilhas, etc). Além disso, destaca-se a questão do entupimento dos sistemas de esgotamentos residenciais, de ocorrência muito freqüente, devido, provavelmente, ao mau uso, o que faz com que o esgoto acabe vazando para as ruas e siga para a calha pluvial, contaminando o solo e as águas e interferindo no tratamento das lagoas, principalmente devido à redução da vazão afluyente. Quando não é o desvio do esgoto doméstico, é o excesso dele que interfere no tratamento, principalmente devido à entrada de esgotos clandestinos na própria ETE.



FP = Facultativa Primária; M = Lagoas de Maturação (1, 2 e 3).

Figura 1 - Esquema da planta de tratamento de águas residuárias domésticas da ETE Renascer – Sistema em série. Fonte: Silva *et al.* (2002).

As Figuras 2, 3 e 4 mostram, do ponto de vista visual, o aspecto inadequado das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer. Verifica-se que, por não haver um sistema de pré-tratamento físico adequado (gradeamento e caixa de areia), o esgoto doméstico bruto entra na lagoa facultativa com uma carga de sólidos excessiva, provocando danos ao manancial.

A primeira lagoa, enquadrada como facultativa, possui coloração escurecida (Figura 2) em grande parte do ano, exceto no período chuvoso, onde há uma eventual diluição do efluente. A lagoa apresenta excesso de lodo e uma certa cobertura por capim que se fixa àquele já próximo à superfície. Além de que, em alguns períodos do ano, exala maus odores, o que impacta diretamente a comunidade.



Figura 2 - Lagoa facultativa com acúmulo de lodo e em parte coberta por capim.

Quanto às lagoas de maturação, além do excesso de sólidos sedimentados, elas, em grande parte do ano, ficam cobertas por algas e plantas (Figura 3), principalmente as conhecidas popularmente por lentilhas d'água, representadas por plantas da família *Lemnaceae*. Esta forma de vegetação tem estrutura simples e reproduz-se em velocidades muito maiores do que as dos outros vegetais, barrando a penetração da luz solar de forma mais intensa, inviabilizando, assim, a desinfecção eficiente do efluente.



Figura 3 - Lagoa de maturação coberta por plantas da família *Lemnaceae*.

Segundo Reynol (2010), a presença de “*Lemnaceas*” não é totalmente desvantajosa em sistemas de águas naturais pois, assim como as algas, estimulam no ecossistema a presença de anfíbios e de outros animais aquáticos, podendo ainda contribuir para a limpeza da água e remoção de uma parcela do CO_2 atmosférico. Porém, em sistemas de tratamento de esgotos, estas plantas formam capas de difícil remoção na superfície da água, o que impede a desinfecção eficiente pelo sistema de lagoas de estabilização (impede a penetração da luz solar na lagoa), além de absorverem parte dos nutrientes, como o fósforo e o nitrogênio, e outras substâncias, que acabam por serem lançadas nos corpos de água receptores deste efluente tratado através das lemnáceas. No caso do Renascer, estudado neste trabalho, este efluente contendo a massa de lemnáceas segue para o solo e, só então, segue para o corpo de água receptor final, o Riacho Uirapuru.

As legislações brasileiras não estabelecem padrões de qualidade a serem atendidos para lançamento no solo. Como o efluente final das lagoas de estabilização é lançado no solo (Figura 4) e, posteriormente, segue até o Riacho Uirapuru, as condições e os padrões de emissão adotados são aqueles descritos para lançamento de efluentes em corpos d’água, neste caso classificado como “Águas Doces Classe 2”, que é o enquadramento do Riacho Uirapuru. Serão adotados para estudo comparativo os parâmetros físicos e químicos estabelecidos na Portaria N.º154 de 2002 da SEMACE e nas Resoluções CONAMA N.º357 de 2005 e N.º430 de 2011.



Figura 4 - Seqüência do lançamento do esgoto doméstico tratado: 1 - saída das lagoas de estabilização, 2 - vertedouro, 3 - vala no solo e 4 - solo da fazenda do Riacho Uirapuru.

4.2 Coleta do Efluente Doméstico

A coleta do esgoto e efluente doméstico e as análises físico-químicas e microbiológicas foram realizadas nos espaços laboratoriais do próprio CEA e do IFCE, enquanto os estudos de tratamento físico-químico (coagulação/decantação) e químico (processos oxidativos) foram realizados no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará – Campus Fortaleza.

O esgoto doméstico dito bruto foi coletado na entrada da ETE antes da passagem pelo sistema de gradeamento e caixa de areia. Já o efluente pós-tratado pela ETE foi retirado da saída da terceira lagoa de maturação (M_3), no vertedouro. Em ambos os casos, as amostras foram coletadas no período da manhã (entre as 8 e 9h) e imediatamente submetidas a caracterização físico-química. A caracterização microbiológica para a análise de coliformes termotolerantes (CTT) foi realizada nas amostras conservadas à temperatura de 4°C e transportadas em caixa térmica até o Núcleo de Biotecnologia do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ).

4.3 Caracterização Físico-Química dos Efluentes Domésticos

As análises físico-químicas e microbiológicas foram realizadas de acordo com as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005) e no Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias (OLIVEIRA e SILVA 2006). Para monitoramento da qualidade dos efluentes, durante o estudo experimental, foram escolhidos os parâmetros analíticos de absorvância, pH (método potenciométrico – 4500 H⁺ B), turbidez (método nefelométrico – 2130 B), nitrato - método espectrofotométrico do salicilato de sódio (OLIVEIRA e SILVA 2006), nitrito (método espectrofotométrico da sulfanilamida diazotada – 4500 NO₂⁻ B), amônia (método da nesslerização direta – 4500 NH₃ C), ortofosfato - método espectrofotométrico do ácido ascórbico (OLIVEIRA e SILVA 2006), demanda química de oxigênio – DQO (método volumétrico de refluxação fechada – 5220 C) e coliformes termotolerantes – CTT(9221 D). A concentração residual de peróxido foi determinada por iodometria e mantida nula no final dos processos pela adição de MnO₂, pulverizado nas amostras.

Para avaliação da eficiência dos processos de tratamentos e acompanhamento cinético da remoção de matéria orgânica, foi escolhido o parâmetro DQO, relacionado ao teor global de matéria orgânica oxidável do efluente.

Os resultados obtidos neste trabalho referem-se a amostragens realizadas nos meses de junho de 2009, junho de 2010 e dezembro de 2010, e serão comparados aos obtidos por

Araújo (2000), que realizou um trabalho de caracterização da área em estudo (ETE do Conjunto Renascer) durante sua primeira década de funcionamento (janeiro de 1995 a janeiro de 2005) e os correspondentes laudos técnicos produzidos pela administração da ETE Renascer, referentes à segunda década de operação das lagoas de estabilização (abril a julho de 2007).

4.4 Pré-Tratamento Físico-Químico (Coagulação-Floculação)

No processo de coagulação-floculação foram utilizadas como fonte de alumínio as espécies químicas representada pelo sulfato de alumínio - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (coagulante principal) e o hidroxicloreto de alumínio ou cloreto de polialumínio - PAC ($(\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m})_x$). O hidroxicloreto de alumínio polimérico, comercialmente designado de PAC23, foi fornecido por Beraca Sabará Ltda e possui um mínimo de 23% de Al_2O_3 e 18% de OH e densidade de 1,35g/L. O PAC, na forma empregada, apresenta-se como um líquido incolor, inodoro, viscoso e levemente opalescente com pH variando entre 3,0 e 4,0.

Os ensaios foram realizados em equipamento Jar Test, com volume de 400mL de efluente final das lagoas de estabilização em béqueres de 500mL. Após decantação por uma hora, o sobrenadante foi retirado por sifonamento e colocados em béqueres de 250mL para as devidas caracterizações físico-químicas.

4.4.1 Planejamento experimental e análise estatística dos dados

Baseado nas condições operacionais descritas por Yonar *et al.* (2006), Guimarães e Libânio (2007) e Gohary *et al.* (2009), o procedimento experimental de coagulação foi realizado-se a temperatura ambiente (27 °C), variando as dosagens das espécies químicas em um tempo de contato de 91 minutos, sendo um minuto para a agitação rápida (120rpm), 30 minutos para a agitação lenta (20rpm) e 60 minutos sem agitação (etapa de decantação).

A otimização experimental das quantidades dos coagulantes químicos foi feita por um planejamento estatístico fatorial do tipo planejamento composto com ponto central em arranjo estrela (BARROS NETO *et al.*, 2002) e otimização via metodologia de superfície de resposta (MSR), que objetiva a otimização e localização do ponto ótimo. O planejamento foi representado por uma série de dez experimentos, usando o efluente final das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer. Como respostas experimentais para avaliação da eficiência do pré-tratamento, foram utilizados os parâmetros de DQO filtrada e turbidez.

A análise estatística fatorial proposta investiga a dependência de um conjunto de variáveis manifestas a um número menor de variáveis latentes, constituindo um método

simples de análise multivariada. Os coeficientes utilizados na obtenção do modelo fenomenológico confiável dependem diretamente da acuidade e precisão na geração dos resultados experimentais (BOX *et al.*, 1978).

Em termos simplificados, o planejamento adotado origina um modelo quadrático de correlação entre as variáveis estudadas e a resposta experimental. O modelo genérico usado na representação do fenômeno reacional está representado na Equação 8 a seguir,

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad [\text{Eq. 8}]$$

Na qual: b_0 representa o termo independente do modelo e b_j representam os coeficientes determinados por regressão linear.

Um planejamento estrela consiste simplesmente em adicionar ao planejamento fatorial inicial um novo planejamento girado de 45° em relação à orientação de partida. O resultado é o surgimento de novos pontos de investigação situados a uma distância de $\sqrt{2}$ (1,41) unidades codificadas do ponto central. Uma vez desenvolvido o modelo, a análise estatística de variância será capaz de atribuir-lhe a significância adequada.

A Tabela 1 apresenta o domínio experimental das variáveis associadas no pré-tratamento por coagulação-floculação do efluente doméstico proveniente de lagoas de estabilização do Conjunto Renascer. Experimentalmente, foram escolhidas como variáveis principais as concentrações de Sulfato de Alumínio e PAC empregadas no processo.

Tabela 1 – Domínio experimental das variáveis estudadas no tratamento físico-químico do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer.

Tipo de Planejamento	Fatores codificados (níveis)	Valores reais (mg/L)	
		Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	PAC
Planejamento Fatorial	-1,0	50	150
	+1,0	100	350
Ponto Central	0,0	75	250
Planejamento	-1,41	40	110
Composto Central	+1,41	110	390

Os valores das concentrações iniciais de PAC 23 e Al₂(SO₄)₃.18H₂O foram escolhidos com base nos valores utilizados por Yonar *et al.* (2006), Guimarães e Libânio (2007) e

Gohary *et al.* (2009), os quais utilizaram em seus estudos efluentes com características semelhantes ao empregado neste trabalho.

Para a codificação das variáveis, foi aplicada a seguinte relação geral (Equação 9), conforme sugerido por Barros Neto *et al.* (2002):

$$V_c = \frac{V_r - P_c}{\Delta V_r} \quad [Eq. 9]$$

Na qual, V_c : valor codificado da variável; V_r : valor real da variável, P_c : valor da variável no ponto central (média dos valores) e $\Delta V_r = [V_r(+1,0) - V_r(-1,0)]/2$.

A matriz de experimentos com as variáveis real e codificada para o estudo está apresentada na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Matriz de experimentos (real e codificada) para coagulação-floculação do efluente da última lagoa de maturação segundo a metodologia de superfície de respostas.

Ensaio	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O (mg/L)	PAC (mg/L)
1	50 (-1)	150 (-1)
2	100 (+1)	150 (-1)
3	50 (-1)	350 (+1)
4	100 (+1)	350 (+1)
5	75 (0)	250 (0)
6	75 (0)	250 (0)
7	75 (0)	110 (- 2)
8	75 (0)	390(+ 2)
9	40 (- 2)	250 (0)
10	110 (+ 2)	250 (0)

4.5 Tratamento Oxidativo por Peroxidação

O processo de peroxidação foi realizado em frascos erlenmeyeres cobertos com papel alumínio, a fim de minimizar os efeitos da luz natural, a 27°C, e sob agitação magnética constante de 200rpm. A reação foi conduzida por adição direta ao meio reacional (100mL) dos volumes selecionados de oxidante, respectivamente 45 e 75 L de H₂O₂ 30%, correspondentes a concentrações finais de 150 e 250mg/L de peróxido de hidrogênio.

4.6 Tratamento Oxidativo Via Processo Fotolítico

No processo fotolítico ou de fotólise direta, os experimentos de degradação do efluente final tratado por lagoas de estabilização (saída da ETE, ponto M₃), posteriormente tratado por processo de coagulação-floculação para eliminação dos sólidos dispersos, foram executados em um reator cilíndrico horizontal em PVC (L = 20cm, D = 3,2cm) com um volume reacional de 90mL a 27°C, o qual possui uma lâmpada UV (8W, λ entre 200 e 280nm) acoplada de uma extremidade a outra do seu comprimento, o que gera uma intensidade luminosa (I_0) de aproximadamente 38,3mW/cm² (Figura 5). A fonte de luz UV permanece acesa durante todo o tempo reacional e imersa na solução aquosa a ser degradada. A degradação do efluente foi executada no pH natural do efluente coagulado-floculado (pH = 6,1) somente com o emprego da luz UV, acompanhando-se a absorbância das alíquotas em tempos pré-determinados.

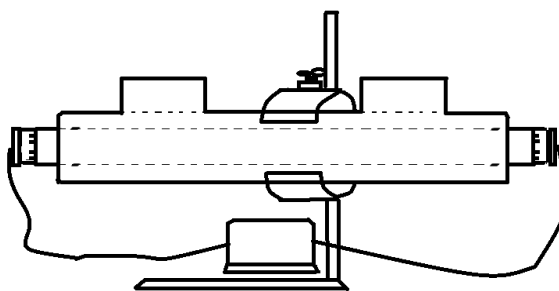


Figura 5 - Reator de bancada utilizado nos experimentos de oxidação fotoassistida.

4.7 Tratamento Oxidativo Via Processo Fotoquímico

No processo fotoquímico, o efluente foi disposto no mesmo reator piloto utilizado no processo fotolítico, com o uso do peróxido de hidrogênio como oxidante sob constante irradiação UV ($I_0 = 38,3\text{mW/cm}^2$). Experimentalmente, foram testadas dosagens diferenciadas de peróxido de hidrogênio como agente oxidante, a fim de se avaliar a degradação da matéria orgânica total (expressa em DQO), inicialmente presente no efluente doméstico pré-tratado por coagulação-floculação.

4.8 Tratamento Oxidativo Via Processo Fenton

Nos processos de peroxidação, reação Fenton e oxidação fotoquímica, usou-se, como fonte de radicais hidroxilos, o peróxido de hidrogênio P.A. (30%v/v). Para realização do processo Fenton, como fonte de íons ferrosos (Fe^{2+}), foi utilizado, como espécie química, o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Todos os reagentes possuem grau analítico e

foram fornecidos por empresas como Vetec, Merck e CRQ. Os processos Fenton foram realizados em frascos erlenmeyeres cobertos com papel alumínio, para minimizar os efeitos da luz natural e sob agitação magnética (200rpm).

Definida a concentração de peróxido a partir do processo fotoquímico, otimizaram as dosagens de ferro (Fe^{2+}), espécie iônica usada como catalisador no processo de oxidação Fenton. Os tratamentos via reação Fenton foram realizados a $\text{pH}=3$, com proteção da luz natural, sob agitação magnética constante (200rpm). Os ensaios de oxidação avançada tipo Fenton foram realizados à temperatura ambiente em erlenmeyer de 250mL. O volume reacional adotado foi de 100mL. Inicialmente, foi adicionado o catalisador (Fe^{2+}) e, posteriormente, a solução oxidante de H_2O_2 . As alíquotas foram coletadas em tempos pré-estabelecidos, até um tempo reacional total de uma hora, sendo realizado, ao final do processo, um ajuste de pH com solução de NaOH 0,5M para alcalinização do meio e precipitação do ferro oxidado (Fe^{3+}).

4.9 Tratamento Oxidativo Via Processo de Ozonização

No processo de ozonização, foi utilizado, como fonte geradora de gás O_3 , um sistema ozonizador OZONIC C20, que capta o oxigênio atmosférico e converte em ozônio segundo o processo de descarga corona. Os processos de ozonização desenvolveram-se à temperatura ambiente (27°C) e pH natural de 6,1, sob agitação magnética, por meio da introdução do gás ozônio sob diferentes vazões volumétricas (0,3 e 0,6L/min) no efluente coagulado-floculado disposto em um reator em vidro de três entradas (Figura 3), também coberto com papel alumínio, para evitar a interferência da luz natural no tratamento. O teor de ozônio foi determinado, segundo APHA (2005), pelo método colorimétrico do índigo trissulfonato. Na vazão empregada de 0,3L/min o teor de ozônio encontrado foi de 1,7 e 9,8mg O_3/L , para os tempos correspondentes de 2 e 20 minutos de borbulhamento contínuo no efluente.

Nos processos de ozonização, o O_3 produzido foi conduzido através de uma mangueira de material inerte até o meio reacional. O reator de ozonização (Figura 6) possui ainda uma saída para o excesso de O_3 , o qual é recolhido em solução de peróxido de iodeto de potássio a 1% para posterior descarte.

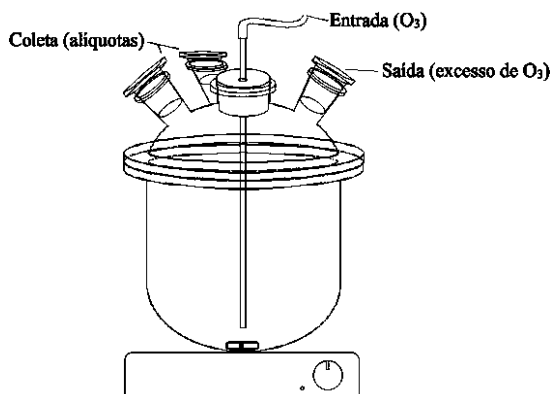


Figura 6 – Reator em vidro usado nos processos de oxidação avançada por ozonização.

4.10 Modelagem Cinética

O acompanhamento da cinética de degradação foi realizado para o parâmetro de DQO avaliado nas amostras ou alíquotas após filtração. Neste estudo, as amostras foram previamente filtradas em membranas de 0,45µm antes da análise. Para estimativa das eficiências de degradação, foi utilizada a Equação 10 a seguir:

$$Eficiência(\%) = 1 - \frac{C}{C_0} \times 100\% \quad [Eq. 10]$$

Na qual: C_0 e C são as concentrações de matéria orgânica (expressa em DQO) inicial e residual do efluente a um dado tempo reacional.

Os modelos clássicos de primeira e segunda ordem e o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem de Chan e Chu (2003) foram utilizados para descrever a cinética dos processos oxidativos avançados utilizados no tratamento do efluente da saída das lagoas de estabilização após pré-tratamento físico-químico por coagulação-filtração.

4.10.1 Modelo de primeira-ordem

A modelagem cinética para o modelo de primeira-ordem foi realizada conforme a Equação 11:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad [\text{Eq. 11}]$$

Na qual: $\frac{dC}{dt}$ é a velocidade de reação; k_1 é a constante cinética de primeira-ordem (min^{-1}) e C é a concentração da espécie reagente.

Para a estimativa de k_1 foi utilizada a forma linear da Equação 11, descrita a partir da Equação 12:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t \quad [\text{Eq. 12}]$$

Na qual: C é a concentração do efluente, expressa em DQO, em um determinado tempo t reacional, C_0 é a concentração inicial do efluente, expressa em DQO e k_1 é a constante cinética de primeira-ordem (min^{-1}).

4.10.2 Modelo de segunda-ordem

A modelagem de segunda ordem (forma linearizada) foi realizada de acordo com a Equação 13 a seguir:

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 C^2 \quad [\text{Eq. 13}]$$

Na qual: $\frac{dC}{dt}$ é a velocidade de reação; k_2 é a constante cinética de segunda-ordem e C é a concentração da espécie reagente.

Para a estimativa da constante cinética de segunda ordem, k_2 foi utilizada a forma linear da Equação 13, descrita a partir da Equação 14, a seguir:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad [\text{Eq. 14}]$$

Na qual: C_0 é a concentração inicial do composto (expressa em DQO); C é a concentração residual do composto após um tempo t reacional e k_2 é a constante cinética de segunda ordem ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

4.10.3 Modelo não-linear de Chan e Chu

A modelagem cinética, segundo o modelo matemático de pseudo-primeira-ordem descrito por Chan e Chu (2003), obedece a Equação 15 a seguir:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{\sigma}{\rho} \left(1 - e^{-\rho t} \right) \quad [\text{Eq. 15}]$$

Na qual: C_0 é a concentração inicial do composto (expressa em DQO) e C é a concentração residual do composto (expressa em DQO) após um tempo reacional t em minutos. As constantes relacionadas à cinética de oxidação e à capacidade oxidativa do sistema são os parâmetros ρ , em minutos, e σ , adimensional, respectivamente.

A Equação 12, na forma linearizada pode ser escrita pela Equação 16 a seguir:

$$\frac{t}{1 - C/C_0} = \frac{\rho}{\sigma} t \quad [\text{Eq. 16}]$$

Construindo um gráfico de $t/(1-C/C_0)$ pelo tempo t , os resultados responderão de forma linear. O valor da constante cinética ρ será fornecido pela interceptação da reta obtida por regressão linear no eixo y , e a inclinação da mesma fornecerá o valor da capacidade oxidativa (σ) do sistema.

Derivando a Equação 15, obtém-se a curva de decaimento representada pela equação 17:

$$\frac{dC/C_0}{dt} = -\rho \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \quad [\text{Eq. 17}]$$

Quando o tempo t é igual a zero, a inclinação nas condições iniciais é do tipo $1/\rho$ (min^{-1}) e quanto maior seu valor, mais rapidamente decrescerá a concentração do composto. Por outro lado, quando o tempo t tende ao infinito, a maior fração de remoção do composto (teórica) equivale à capacidade máxima de oxidação do sistema ao final da reação.

A análise dos erros experimentais para as modelagens realizadas foi feita por regressão não-linear segundo o algoritmo de Levenberg-Marquardt, o qual minimiza uma função objetivo tipo chi-square, baseando o ajuste no método dos mínimos quadrados. As plataformas eletrônicas Excel e Origin7.0 foram empregadas nas devidas simulações numéricas.

4.11 Avaliação da Natureza dos Produtos de Degradação por Espectroscopia de Absorção Molecular UV-Vis

Para os estudos qualitativos de identificação dos produtos de degradação por oxidação avançada dos efluentes, foram realizadas varreduras das amostras ao final dos processos de tratamento aplicados, correspondentes a uma faixa espectral de 190 à 1000nm. Nesta etapa das análises utilizou-se um espectrofotômetro Genesys 10 da Thermocorp. Com Este monitoramento, pode-se inferir sobre a formação de novos picos de absorção molecular (co-produtos) decorrente da conversão química da matéria orgânica original.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Tratamento do Esgoto Doméstico Via Lagoas de Estabilização

A fim de avaliar a eficiência do tratamento biológico empregado via sistema de lagoas de estabilização em série, foram realizadas coletas com o fito de caracterizar o esgoto doméstico proveniente da população do Conjunto Renascer e o efluente após tratamento pela ETE instalada.

Os dados de caracterização no período entre janeiro de 1995 e julho de 2007 foram devidamente compilados e estão apresentados na Tabela 3, enquanto as caracterizações entre junho de 2009 e dezembro de 2010 estão apresentadas na Tabela 4.

O monitoramento atual e a análise histórica dos dados de funcionamento da ETE nos últimos 15 anos apontarão de maneira prática a possibilidade da aplicação do efluente tratado para uma eventual atividade de reúso, para um possível lançamento criterioso em um corpo hídrico ou para subseqüentes tratamentos físico-químicos ou químicos complementares com a finalidade de adequação das águas residuárias domésticas às opções anteriores.

As análises dos resultados obtidos nos parâmetros estudados foram feitas de forma individual e considerando os valores mais restritivos adotados pelas legislações SEMACE e CONAMA, visto que há parâmetros que são considerados em uma legislação e não na outra, além de, em outros casos, divergência de valores.

Tabela 3 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos e CTT do esgoto doméstico e do efluente tratado via lagoas de estabilização referentes às caracterizações realizadas entre janeiro de 1995 e julho de 2007 e na coleta de amostras para lançamento de efluente tratado na rede de coleta e tratamento de esgoto

Parâmetro	Esgoto doméstico		Efluente tratado via lagoas de estabilização		
	^a Abr/2007 a Jul/2007	^b Jun/2009	^c Jan/1995 a Fev/1999	^a Abr/2007 a Jul/2007	^b Jun/2009
Temperatura (°C)	-	28,1±0,3	29,9	-	27,1±0,3
Turbidez (NTU)	99	51±2	-	74	43±5
OD (mg/L)	-	8,1±0,3	-	-	8,4±0,3
pH	7,2	7,76±0,81	9,1	8,1	6,6±0,4
Sólidos suspensos totais (mg/L)	156	156±1,2	143	79,5	-
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	-	4±0,3	-	-	3±0,3
Condutividade (mS/cm)	1,00	1,19±0,12	2,00	0,74	0,62±0,1
Nitrogênio amoniacal (mg/L de N)	43,4	17,8±1,3	2,40	10,5	7,84±1,3
Nitrato(mg N-NO ₃ ⁻ /L)	0,17	1,23±0,12	0,31	0,12	0,86±0,2
Nitrito (mgN-NO ₂ ⁻ /L)	-	0,13±0,01	-	-	0,10±0,0
Ortofosfato solúvel (mgP-PO ₄ ³⁻ /L)	-	67,3±6,4	2,46	-	41,2±3,1
Fósforo total (mg P/L)	8,69	-	5,10	5,82	-
DQO (mg O ₂ /L)	1021	1007,1±71,2	331	377	611,5±83,5
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	680,5	-	24	252,5	-
Coliformes (CTT/100mL)	1,85 x 10⁷	-	0,51 x 10 ²	6,75 x 10³	-

^aLaudo técnico (Renascença 2007), ^b Esta pesquisa, ^c Conforme ARAÚJO (2000), ^d para lançamento de qualquer fonte

Tabela 4 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos e CTT do esgoto doméstico e do efluente da estação de tratamento de esgoto e de estabilização referentes às coletas realizadas entre junho de 2009 e dezembro de 2010.

Parâmetro	Esgoto doméstico			Efluente
	jun/09	jun/10	dez/10	jun/09
Temperatura (°C)	28,1±0,3	29,3±0,2	28,1±0,3	27,1±0,3
Turbidez (NTU)	51±2	67±4	244±12	43±5
OD (mg/L)	8,1±0,3	8,2±0,2	8,1±0,4	8,4±0,3
pH	7,76±0,81	6,52±0,43	7,21±0,33	6,57±0,3
Condutividade (mS/cm)	1,19±0,12	1,34±0,04	1,28±0,08	0,62±0,03
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	4±0,3	3±0,2	3±0,1	3±0,3
Nitrogênio amoniacal (mgN-NH ₃ /L)	17,8±1,3	15,6±2,2	13,6±1,2	7,84±1,3
Nitrato(mg N-NO ₃ ⁻ /L)	1,23±0,12	3,12±0,13	6,37±0,53	0,86±0,03
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,13±0,01	0,14±0,02	0,18±0,03	0,10±0,01
Ortofosfato solúvel (mgP-PO ₄ ³⁻ /L)	67,3±6,4	60,7±5,2	53,5±5,3	41,2±3,1
DQO (mg O ₂ /L)	1007,1±71,2	1027,2±82,6	1180,5±71,7	611,5±81,2
Coliformes Termotolerantes (CTT/100mL)	-	-	3,84 x 10⁴	-

De acordo com as resoluções CONAMA N.º357, de 17 de março de 2005, e N.º430, de 13 de maio de 2011, há a consideração de que o enquadramento dos corpos de água deve estar baseado não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir para atender às necessidades da comunidade.

Como não existem estudos que viabilizem o enquadramento do corpo aquático receptor final do efluente do Conjunto Renascer, conforme o artigo 42, o Açude Uirapuru da Bacia do Cocó, automaticamente, se enquadra na classe 2 da seção I de águas doces, definindo-se como ambiente intermediário com tempo de residência de 2 a 40 dias e tributário direto em ambiente lântico. Neste caso, as condições e os padrões de emissão adotados para o controle do lançamento de efluentes no corpo receptor deverão enquadrar-se nos limites admitidos nas resoluções CONAMA e/ou pela portaria 154 SEMACE, de 22 de julho de 2002, considerando, para cada parâmetro individualmente, a mais restritiva.

Do ponto de vista do monitoramento da qualidade das águas residuárias em estudo, o esgoto doméstico e o efluente pós-tratado por lagoas de estabilização estão dentro dos padrões aceitáveis de temperatura para lançamento, com valores variando entre 27 e 30°C (Tabelas 3 e 4), enquadrando-se na faixa ideal de conforto térmico da Região Nordeste, que normalmente se encontra em torno de 20 a 30°C. Vale destacar que, de acordo com a resolução CONAMA 430/11 e portaria 154/02 da SEMACE, são admitidas temperaturas inferiores a 40°C para lançamento e uma variação de temperatura do corpo receptor não excedente a 3°C. Ressalta-se que a temperatura é um parâmetro físico importante, pois pode influenciar no metabolismo das espécies aquáticas e nas taxas de reações biológicas e químicas que ocorrem no ecossistema, afetando a saturação do oxigênio dissolvido.

Quanto aos sólidos analisados, destaca-se o valor elevado dos sólidos sedimentáveis em todos os efluentes tratados pelas lagoas de estabilização. Em relação a turbidez, o CONAMA dispõe de limite de até 100NTU para este padrão de lançamento e, neste caso, nenhuma das amostras coletadas está fora dos limites estabelecidos por esta resolução.

Segundo Jordão e Pessoa (2005), a turbidez é parâmetro determinante em relação ao aspecto estético e ao controle operacional das ETEs e tem importância na avaliação do efluente tratado secundário ou terciário, principalmente quando este é submetido a desinfecção por ultravioleta ou no desenvolvimento do ensaio via testes de jarros, no qual se avalia a dosagem ótima do coagulante químico na eliminação de componentes coloidais.

Particularmente, no período de 2007 a 2009, ocorreu uma queda nos valores de turbidez encontrados, embora, de junho de 2009 a dezembro de 2010, tenha havido o aumento gradual nos valores de turbidez encontrados, o que pode estar relacionado às quantidades de chuvas nas épocas de coleta.

De acordo com dados fornecidos pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos – FUNCEME, em médias pluviométricas históricas do posto do Bairro Castelão, que encontra-se mais próximo da ETE Renascer, no período de 1995 a 1999, a média de chuvas mensais nesse período alcançou 113,75mm; com chuvas concentradas principalmente no primeiro semestre desses anos, porém com ocorrência durante praticamente o ano inteiro. Isso ocasionou a diluição do efluente, o que resultou em melhores condições (resultados mais baixos) no efluente final das lagoas de estabilização do conjunto Renascer, conforme a Tabela 3. No ano de 2007, a média mensal das chuvas anuais ficou por volta de 14,81mm; com maior precipitação pluviométrica registrada no mês de abril. No ano de 2009, as chuvas concentraram-se no período de março a junho, com média de 97,94mm. Em 2010, observou-se novamente a redução do volume de chuvas (média mensal de 36,68mm); estando as mesmas concentradas nos meses de janeiro, março e abril. As quantidades de chuva acentuadas próximas ao período de algumas coletas dos efluentes das lagoas de estabilização podem ter afetado de forma positiva os resultados, já que provocam a diluição do efluente final.

Os pHs do esgoto doméstico e do efluente final das lagoas de estabilização, de acordo com a resolução 430/11 do CONAMA, estão adequados ao lançamento em todas as coletas. Porém, de acordo com a portaria 154/02 da SEMACE, que para efluente final de lagoas de estabilização estabelece pH de 7,5 a 10,0, somente as coletas de janeiro de 1995 a fevereiro de 1999 e de abril a julho de 2007 do efluente final das lagoas de estabilização se enquadram nos valores requeridos por esta portaria. Observa-se, ainda, que, ao longo dos anos, está havendo decréscimo acentuado nos valores de pH encontrados, com tendência clara a acidificação. O pH influencia diretamente no equilíbrio das reações, principalmente em relação à presença e à toxicidade de alguns compostos como a amônia, que, em condições próximas à neutralidade ($\text{pH} = 7,0$), apresenta-se praticamente na forma ionizada. Segundo Esteves (1998), o pH pode ser considerado como uma das variáveis ambientais mais importantes, ao mesmo tempo em que é uma das mais difíceis de se interpretar em efluentes de lagoas de estabilização.

A complexidade na interpretação dos valores de pH se deve ao grande número de fatores que podem influenciá-lo. A grande maioria dos corpos d'água continentais tem pH variando entre 6 e 8, podendo-se, no entanto, encontrar ambientes mais ácidos ou mais alcalinos. Não raramente, nestes ecossistemas são encontradas elevadas concentrações de ácido sulfúrico, nítrico, oxálico, acético, além de ácido carbônico, os quais são formados, principalmente, por meio da atividade metabólica dos microorganismos aquáticos.

A condutividade, parâmetro de intensa importância em relação ao reúso de efluentes e ao risco de salinização do solo, no período deste estudo (junho de 2009 a dezembro de 2010) mostra-se dentro dos padrões requeridos para atividades de reúso de acordo com o artigo 6º da portaria 154/02 da SEMACE, que estabelece valores-limite de até 3mS/cm. De forma isolada, observa-se que os valores de condutividade encontrados de 2007 a 2010 para o efluente final das lagoas de estabilização estão aumentando gradativamente, indicando uma maior permanência de espécies iônicas após o tratamento biológico.

Os valores de oxigênio dissolvido (OD) encontrados nas três coletas apresentadas, realizadas entre junho de 2009 a dezembro de 2010 (Tabela 4), tanto para o efluente doméstico como para o efluente pós-tratado por lagoas de estabilização, estão dentro dos padrões requeridos pela resolução 357/05 do CONAMA e portaria 154/02 da SEMACE e podem ser considerados elevados ($\geq 8,1 \text{ mgO}_2/\text{L}$). Isto se justificaria a partir da elevada concentração, observada de forma visual, de seres fotossintetizantes (algas) que deixa a coloração do efluente esverdeada. Esteves (1998) afirma que as variações diárias das concentrações de oxigênio decorrem do fato deste gás estar diretamente envolvido com os processos de fotossíntese, respiração e/ou decomposição presentes no ecossistemas, os quais, por sua vez, estão diretamente relacionados com a extensão do foto-período, a intensidade luminosa e a temperatura do ambiente. Além disso, outros fatores, como os ventos e as chuvas, têm relativa importância.

O nitrogênio amoniacal pode estar presente tanto na sua forma ionizada (NH_4^+) quanto na sua forma tóxica não ionizada (NH_3). A volatilização para a atmosfera tem como interveniente a temperatura e o pH, que, estando elevado, favorece a formação de NH_3 , forma passível de volatilização. O nitrogênio amoniacal, em sua forma gasosa, é largamente citado como produto tóxico às algas, ao zooplâncton e aos peixes, sendo a amônia gasosa presente no meio aquoso atuante como inibidora da fotossíntese das algas, visto que esta possui a capacidade de atravessar membranas biológicas e alterar o sistema fotossintético. Embora o padrão de nitrogênio amoniacal tenha valores estipulados pela legislação CONAMA 430/11 de até 20mg/L para lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora diretamente no corpo

receptor, este limite não é exigível ao efluente final de sistemas de tratamento de esgotos sanitários, ficando a cargo do órgão ambiental competente tal definição.

Nos resultados das concentrações de nitrogênio amoniacal, somente as médias de abril a julho de 2007 (Tabela 3) do efluente doméstico ultrapassaram em mais de duas vezes o limite estabelecido pela legislação 430/2011 do CONAMA para lançamento de efluentes, mas o tratamento por lagoas de estabilização nos períodos subsequentes o tornou adequado a isto, estando 50% abaixo do valor requerido para lançamento.

Segundo Mota e Von Sperling (2009), os parâmetros de nitrato e nitrito são freqüentemente associados à disposição de esgoto ou efluentes de ETEs no solo, pois, normalmente, estes são ricos em nutrientes e passam pela ação de microorganismos. Assim, é permitido para consumo humano concentrações máximas de 10 e 1mg/L, respectivamente, para cada fonte de nitrogênio citada. Para dessedentação de animais, os correspondentes limites são de até 90mg/L e 10mg/L; para recreação de 10mg/L e 1mg/L e para irrigação, somente 1mg/L de NO_2^- . Na Tabela 4, observa-se que, na coleta de dezembro de 2010, os parâmetros nitrato e nitrito não ultrapassaram os limites individuais estabelecidos pela resolução 357/05 do CONAMA, para lançamento de efluentes em corpos aquáticos classe 2.

Nas coletas de junho de 2009 e junho de 2010, as eficiências de remoção encontradas foram de 30,1 e 21,4% para o NO_3^- e 17,9 e 27,1% para o NO_2^- . Já em dezembro de 2010, o nitrato apresentou remoção de 53,2% e o nitrito de 14,8%. Pode-se observar, ainda, que, entre as coletas, houve um aumento gradual das concentrações de nitrato e nitrito no esgoto doméstico, o que, se em elevação continua, poderá causar problemas de operação da ETE.

Quanto ao fósforo (P) em efluentes domésticos, a concentração deste elemento químico encontra-se, predominantemente, na forma de fosfatos, derivados do metabolismo humano ou simplesmente do uso de sabão em pó e sua presença em excesso, assim como a presença em excesso de nitrogênio, provoca a eutrofização, o que acarreta perda de qualidade da água. O ortofosfato solúvel é mais facilmente assimilado pelas plantas e organismos aquáticos. Tecnicamente, não existem padrões para lançamento de ortofosfato, e sim para o fósforo, que, para ambientes intermediários com tempo de residência entre dois e quarenta dias, é de 0,05mg/L. Mesmo em períodos anteriores, quando do início de funcionamento da ETE, os valores de fósforo total sempre se apresentaram elevados ($>5\text{mg P/L}$), denotando a poluição do ecossistema por este nutriente. Entre abril e julho de 2007, observou-se uma remoção de aproximadamente 33% na quantidade de fósforo pelo tratamento via lagoas de estabilização, valor que ainda não enquadra o efluente final, que se encontra mais de cem vezes acima do permitido nos padrões da legislação CONAMA para lançamento de efluentes.

Para a DQO, parâmetro utilizado como referência para verificação da remoção de carga orgânica, as eficiências de remoção, de abril a julho de 2007, em junho de 2009, em junho de 2010 e em dezembro de 2010, alcançaram valores de 62,9%; 39,3%, 16,3% e 49,1%, respectivamente 377mg O₂/L, 611,5mg O₂/L, 611,5mg O₂/L, 859,3mg O₂/L e 600,8mg O₂/L, as quais correspondem a concentrações residuais ainda muito elevadas de matéria orgânica no efluente doméstico, ultrapassando o limite estabelecido pela portaria 154 de 2002 da SEMACE (200mg O₂/L). Em tempo, até mesmo nos resultados de janeiro de 1995 a fevereiro de 1999, no início de funcionamento da ETE, a DQO final ainda se encontrava cerca de 65% superior, 331mg O₂/L, ao permitido para lançamento pela legislação SEMACE 154/02.

Jordão e Pessoa (2005) relatam em relação à Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que normalmente, em esgotos domésticos, o valor deve variar entre 100 e 400mg/L, de acordo com a condição do esgoto. O efluente doméstico do Conjunto Renascer, no período de abril a julho de 2007, após tratamento pelas lagoas de estabilização, apresentou uma remoção de DBO de 62,9%, 252,5mg O₂/L. Porém, esta concentração remanescente ainda é cerca de 4,2 vezes superior ao exigido pela portaria 154/02 da SEMACE (60mg O₂/L), que poderá se tornar mais permissiva que a resolução 430/11 do CONAMA, a qual, para efluentes diretamente no corpo receptor, exige um mínimo de 60% de remoção, o que poderá ser menor que 60mg de O₂/L. Além disso, a resolução 430/11 estabelece como padrão para lançamento de efluentes tratados por sistemas de esgotos sanitários, uma concentração limítrofe máxima de DBO₅ de 120mg/L.

Araújo (2000), no período de janeiro de 1995 a fevereiro de 1999, encontrou, para o efluente final das lagoas de estabilização, cerca de cinco vezes menos DBO que o exigido pela resolução 430/11 do CONAMA, a qual, no período de 2007, segundo dados de laudo técnico da própria estação de tratamento neste período, apresentou acréscimo de mais de duas vezes o permitido por esta mesma legislação. Tais alterações, possivelmente, estão relacionadas aos fatores degradantes de poluição associados ao excesso de lodo no sistema, que provoca crescimento nas concentrações de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo e maior aporte de material fecal ao meio aquático, o que favorece a proliferação microbiana.

Em relação à presença de coliformes termotolerantes (CTT), os resultados obtidos indicaram, na análise pontual realizada em dezembro de 2010, para o esgoto tratado um nível de CTT/100mL, quantidade bem acima do aceitável para lançamento de efluentes em corpos aquáticos de classe 2 (1000CTT/100mL).

Historicamente, os valores encontrados por Araújo (2000), entre janeiro de 1995 e fevereiro de 1999, estavam dentro dos limites estabelecidos pela legislação SEMACE para coliformes fecais. Porém, em 2007, para CTT, com base na resolução CONAMA 357/05, os valores encontrados foram cerca 6,7 vezes maiores do que o permitido pela legislação e, finalmente, em 2010, cerca de trinta vezes mais elevados ($3,84 \times 10^4$ CTT/100mL). As eficiências de remoção de CTT pelo sistema de lagoas em 2007 foram de 99,9%, enquanto que, em 2010, o valor correspondente foi apenas de 20,1%, bem abaixo do esperado para um sistema de lagoas de estabilização que, quando bem operado, alcança remoções de até 99,99% das bactérias presentes (VON SPERLING, 1986).

As fracas eficiências de remoção neste caso podem ser atribuídas ao acúmulo de lodo e à má operação do sistema. Estes dados mostram, de forma preliminar, a pouca capacidade de remoção de patógenos e outras formas microbianas pelo sistema de tratamento (lagoas) em estudo.

Os resultados globais encontrados no tratamento pelas lagoas de estabilização, como mostrados anteriormente, não permitem adequar o efluente final de forma satisfatória ao lançamento em corpo aquático superficial ou no solo, ou até mesmo ao reúso, sem causar maiores impactos ambientais e descumprir o exigido pela legislação. Devido a isso, foram escolhidos tratamentos físico-químicos e químicos complementares que pudessem adequar o efluente final das lagoas de estabilização ao exigido pelas legislações SEMACE e CONAMA. Oportunamente, observando as possíveis perdas de eficiência dos processo de oxidação avançada devido ao excesso de sólidos encontrados nas lagoas, escolheu-se, como pré-tratamento ao sistemas oxidativos, a aplicação de um processo de coagulação-floculação com produtos comerciais, contendo alumínio para remoção destes interferentes que encontram-se em níveis elevados (conforme a Tabela 4) no efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização.

5.2 Pré-Tratamento Físico-Químico: Estudos de Coagulação-Floculação

Nesta etapa do trabalho, inicialmente, avaliou-se uma forma de tratamento preliminar capaz de remover grande parte dos sólidos flutuantes contidos no efluente tratado pelas lagoas. Como já relatado, esta remoção se faz necessária pelo fato de que estes sólidos podem interferir diretamente nos processos oxidativos avançados (POAs), que serão empregados como pós-tratamento avançado final do efluente proveniente das lagoas de estabilização.

O processo de coagulação-floculação foi escolhido devido ao seu alto poder de remoção de partículas em suspensão, à simplicidade de execução e à sua significativa viabilidade econômica. Os experimentos de coagulação-floculação, no tocante às condições de velocidade, tempos de operação e concentrações de partida dos coagulantes, basearam-se nos estudos de Guimarães e Libânio (2007), Gohary *et al.* (2009) e Yonar *et al.* (2006).

Os testes preliminares para definição da faixas de concentração dos coagulantes estão apresentados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Ensaio preliminares de coagulação-floculação do esgoto doméstico proveniente da última lagoa de estabilização.

Experimento	Al ₂ (SO ₄) ₃ (ppm)	PAC (ppm)	pH	Remoção DQO (%)	Remoção Turbidez (%)
1	50	0	6,5	53,8	48,2
2	50	250	6,5	72,3	82,8
3	50	500	6,5	66,9	36,1
4	100	0	6,5	59,6	74,5

Esgoto bruto: T = 27 °C, DQO inicial = 859,3mg/L, Turbidez inicial = 42,0NTU. Condições operacionais de coagulação-floculação: fase rápida: 1min a 120rpm, fase lenta: 30min a 20rpm, fase de sedimentação: 60min sem agitação.

A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares, optou-se, conforme a tendência apresentada, por níveis de sulfato de alumínio de 50 e 100mg/L e de PAC 250 e 500mg/L, os quais serão utilizados como parâmetros de entrada na matriz experimental do planejamento fatorial proposto. Os menores valores de concentração adotados para cada coagulante corresponderão ao nível parametrizado (-1) e os maiores valores ao nível (+1), conforme a concepção do planejamento em execução.

Os resultados dos estudos finais de coagulação-floculação, segundo a metodologia de planejamento fatorial para seleção do coagulante, estão mostrados na Tabela 6 e foram realizados com o intuito de identificar a influência das espécies coagulantes selecionadas na eficiência de remoção de turbidez e DQO do esgoto doméstico impróprio ao lançamento ou disposição, conforme o que preceitua a legislação ambiental em vigência.

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de coagulação-floculação do efluente proveniente das lagoas de estabilização do segundo planejamento fatorial via metodologia da superfície de resposta (MSR).

Ensaio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (x_1 , mg/L)	PAC (x_2 , mg/L)	Turbidez/Remoção NTU/(Y_1 , %)	DQO/Remoção mgO ₂ /L/(Y_2 , %)
1	50	150	1,72 (95,9%)	143,50 (83,3%)
2	100	150	1,89 (95,5%)	235,45 (72,6%)
3	50	350	12,68 (69,8%)	286,15 (66,7%)
4	100	350	13,78 (67,2%)	317,08 (63,1%)
5	75	250	15,37 (63,4%)	450,27 (47,6%)
6	75	250	21,76 (48,2%)	592,06 (31,1%)
7	75	110	1,59 (96,2%)	92,80 (89,2%)
8	75	390	12,52 (70,2%)	243,18 (71,7%)
9	40	250	14,74 (64,9%)	358,33 (58,3%)
10	110	250	16,46 (60,8%)	500,97 (41,7%)

Esgoto bruto: T = 27 °C, pH = 6,5; DQO inicial = 859,3mg/L, Turbidez inicial = 42,0NTU.

Condições: fase rápida: 1min a 120rpm, fase lenta: 30min a 20rpm, fase de sedimentação: 60min sem agitação.

A Tabela 6 mostra resultados superiores a 95% para as remoções de turbidez (Y_1) e de DQO (Y_2) na condição de uso combinado dos coagulantes em concentrações entre 50 e 110mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (x_1) e 110 e 390mg/L de PAC (x_2). Nos ensaios 1, 2 e 7 observa-se a adequação direta do efluente tratado ao exigido pela resolução CONAMA N.º357 e portaria SEMACE 154 para os níveis iniciais de 42,0NTU de Turbidez e de 859,3mg O₂/L de DQO. A Figura 7, por sua vez, apresenta, o aspecto visual das amostras de esgoto doméstico após a coagulação com as espécies de alumínio em estudo. Em tempo, destaca-se o aspecto extremamente límpido apresentado pelo efluente nas combinações 1, 2 e 7 da matriz experimental descrita na Tabela 6. Neste caso, destaca-se a intensa eliminação da matéria orgânica coloidal e principalmente das algas (coloração esverdeada) em suspensão na água residuária doméstica.

A despeito deste comportamento os parâmetros dissolvidos de NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} e de coliformes não se encontram dentro dos limites legais preconizados para lançamento, o que sucinta a aplicação de processos químicos de tratamentos, em geral, de natureza oxidativa, que sejam capazes de reduzir o nível destes contaminantes e ainda possuírem uma ação desinfetante residual.

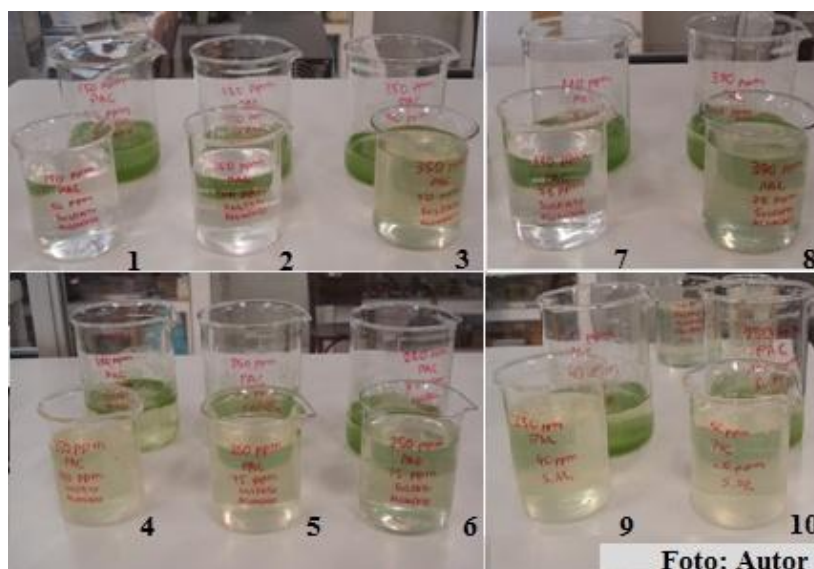


Figura 7 – Aspecto visual do efluente doméstico após o tratamento físico-químico de coagulação-floculação segundo a matriz experimental descrita na Tabela 6.

Os resultados da estimativa dos coeficientes do modelo para a modelagem estatística via superfície de resposta para as remoções (%) de turbidez (Y_1) e DQO (Y_2) estão apresentados nas Tabelas 7 e 8. A modelagem foi realizada com o auxílio do pacote estatístico-computacional STATISTICA 7.

Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) associada a modelagem via superfície de resposta para o parâmetro remoção (%) de turbidez no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. T = 27°C, pH = 6,5; Turbidez inicial = 42,0NTU.

<i>Factor</i>	<i>t(4)</i>	<i>P</i>	-95,%	+95,%	<i>Coeff.</i>	<i>Std.Err.</i>
			Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.
Mean/interc.	8,81038	0,000916	38,2029	73,360203	55,7816	6,331351
(VAR1) L	-0,34218	0,749435	-19,7451	15,41216	-1,0832	3,165675
(VAR1) Q	1,38601	0,238004	-11,6457	34,86304	5,8043	4,180795
(VAR2) L	-3,59400	0,022880	-40,3335	-5,17624	-11,3774	3,165675
(VAR2) Q	3,81609	0,018841	8,7076	55,21636	15,9810	4,180795
1Lby 2L	-0,12436	0,907030	-25,9735	23,74647	-0,5567	4,476941

Onde: (VAR 1): concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (mg/L) e (VAR 2): concentração de PAC (mg/L).

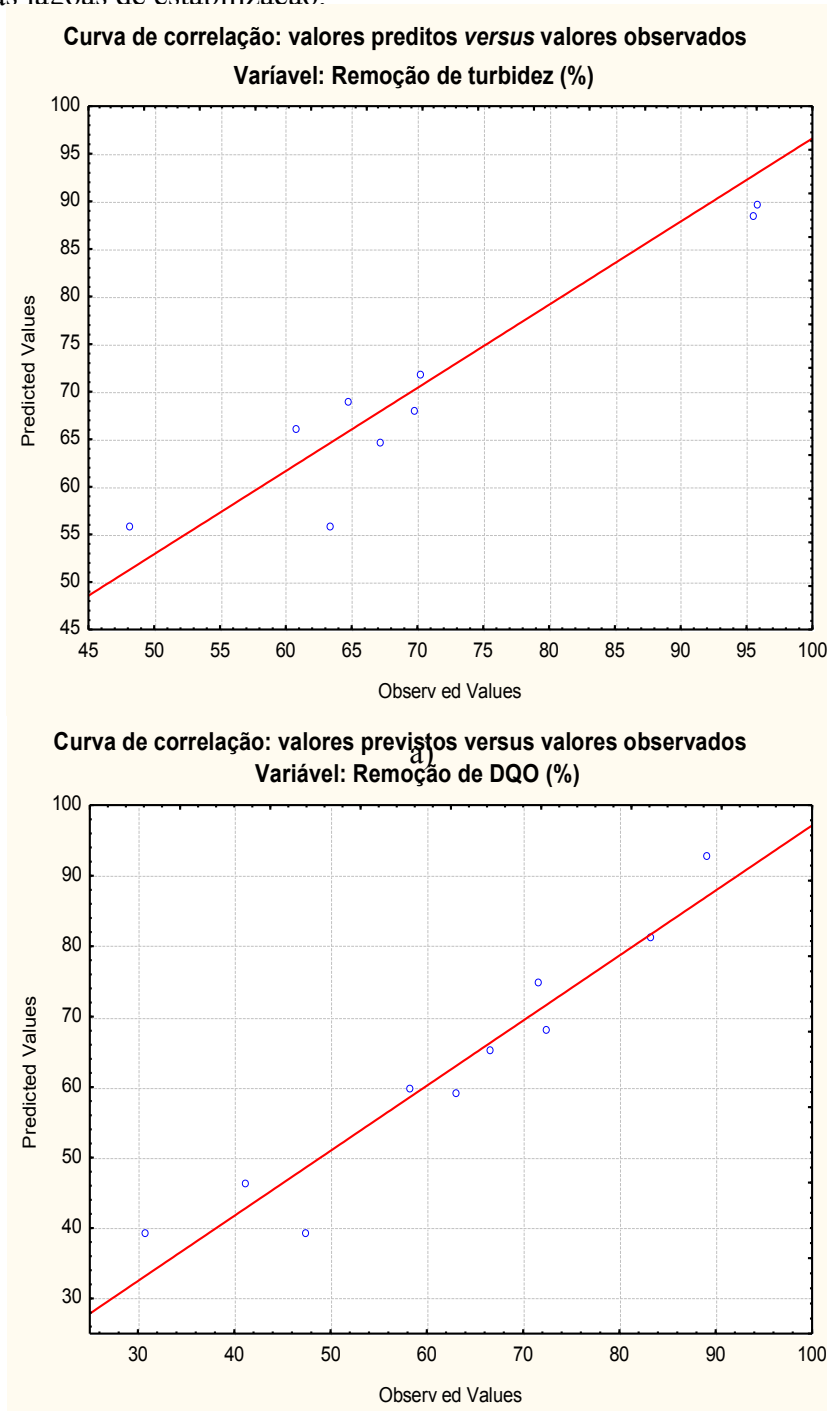
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) associada a modelagem via superfície de resposta para o parâmetro de remoção(%) de DQO no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. T = 27°C, pH = 6,5; DQO inicial = 859,3mg/L.

<i>Factor</i>	<i>t(4)</i>	<i>P</i>	-95,%	+95,%	<i>Coeff.</i>	<i>Std.Err.</i>
			Cnf.Limt	Cnf.Limt		Coeff.
Mean/interc.	7,28699	0,001885	24,2952	54,20480	39,25000	5,386314
(VAR1) L	-1,78615	0,148616	-24,5756	5,33404	-4,81038	2,693157
(VAR1) Q	1,91796	0,127571	-6,1171	33,44961	6,83313	3,562712
(VAR2) L	-2,35811	0,077823	-27,6563	2,25326	-6,35077	2,693157
(VAR2) Q	6,22436	0,003392	24,5679	64,13456	22,17560	3,562712
1Lby 2L	0,46604	0,665435	-17,5993	24,69929	1,77500	3,808699

Onde: (VAR 1): concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (mg/L) e (VAR 2): concentração de PAC (mg/L).

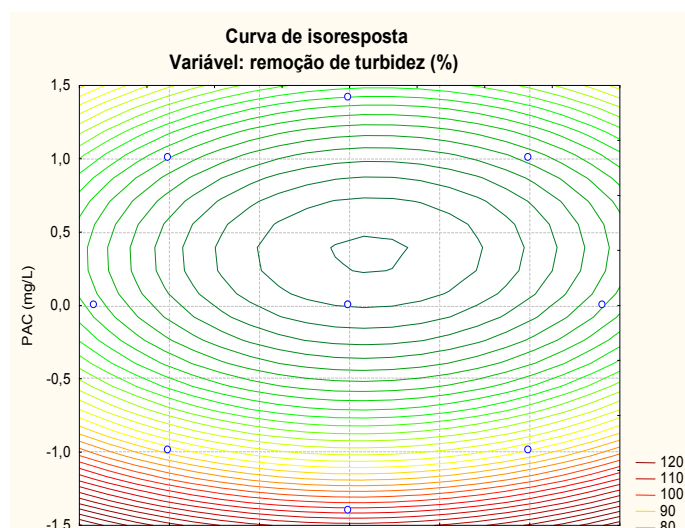
A análise das tabelas 7 e 8 mostra que somente o efeito principal x_2 e sua respectiva interação quadrática influenciaram a resposta experimental representada pela remoção % turbidez, enquanto somente o efeito quadrático da variável x_2 influencia a variável remoção % de DQO. Isto evidencia de forma prática a escolha do polieletrólito inorgânico PAC (hidroxicloreto de alumínio) como coagulante principal para o tratamento do esgoto proveniente do sistema de lagoas de estabilização em série, ficando a utilização do sulfato de alumínio restrita a níveis mais baixos de utilização (50 mg/L). A Figura 8 apresenta uma comparação entre os valores observados experimentalmente e aqueles previstos pelos

modelos estatísticos otimizados. Adicionalmente, as Figuras 9 e 10 apresentam as superfícies de resposta e as respectivas curvas de nível ou isoresposta para as respostas experimentais: remoção (%) de turbidez e remoção (%) de DQO no tratamento do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização.

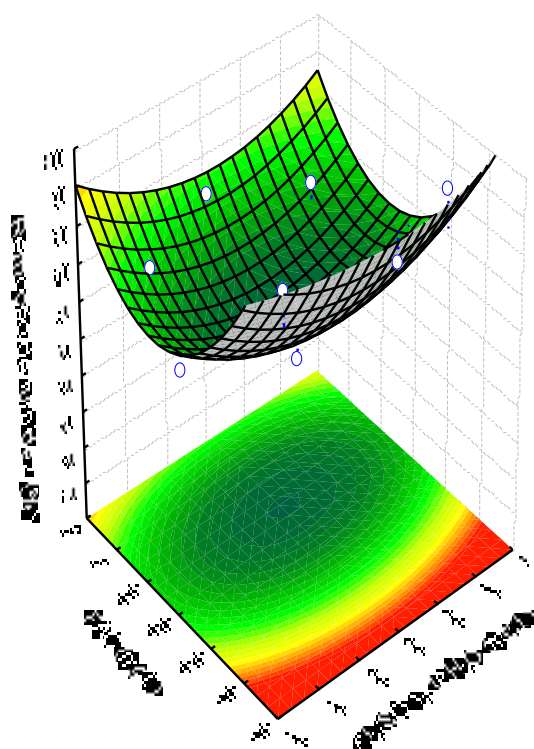


b)

Figura 8 – Comportamento comparativo entre os valores preditos e observados na modelagem estatística via superfície de resposta para o parâmetro de: a) remoção (%) de turbidez e b) remoção (%) de DQO no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. Esgoto bruto: T = 27°C, pH = 6,5; Turbidez inicial = 42,0NTU, DQO inicial = 859,3mg/L.

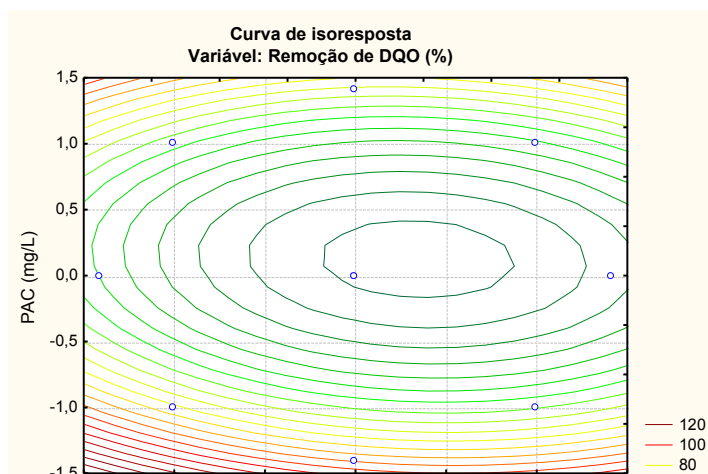


Superfície de resposta
Variável: Remoção de turbidez %

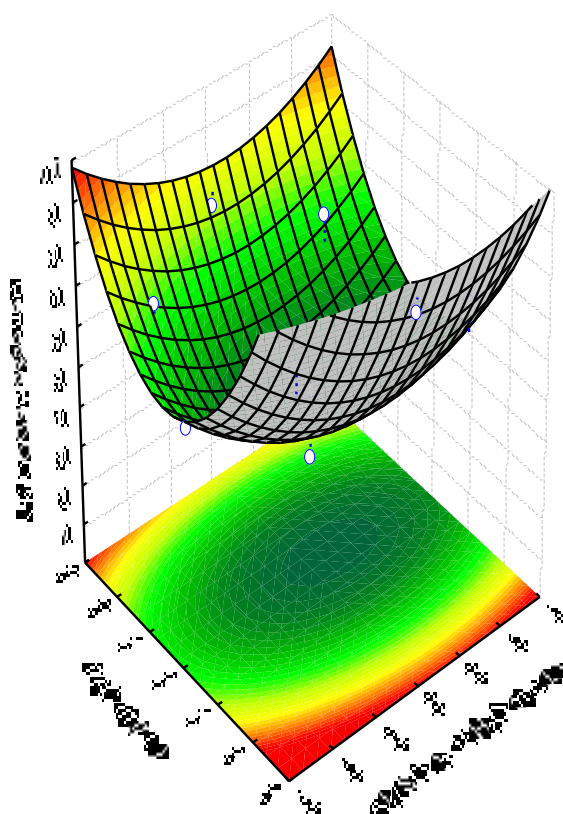


b)

Figura 9 – Curva de nível (a) e correspondente superfície de resposta (b) para a otimização da remoção (%) de turbidez no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. Esgoto bruto: $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$; Turbidez inicial = 42,0NTU.



Superfície de resposta
Variável: Remoção de DQO (%)



b)

Figura 10 – Curva de nível (a) e correspondente superfície de resposta (b) para a otimização da remoção (%) de DQO no tratamento do efluente doméstico do Conjunto Renascer. Esgoto bruto: $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$; DQO inicial = $859,3\text{mg/L}$.

A análise das Figuras 9 e 10 mostra que as maiores remoções (%) de turbidez e DQO ocorrem para os maiores níveis de concentração de PAC e são praticamente invariantes com as quantidades de sulfato de alumínio adicionadas, ratificando a maior eficiência de coagulação/floculação para o hidroxiclreto de alumínio (PAC).

Nas condições experimentais testadas correspondente aos ensaios 3, 4, 5, 6, 8, 9 e 10, as remoções (%) de DQO variaram entre 41 e 67% de DQO e o efluente apresentou elevado nível residual de matéria orgânica, impossibilitando sua disposição em condições apropriadas, conforme os requisitos legais. Tecnicamente, todos estes efluentes pós-coagulados demandam um tratamento complementar (polimento) que permita sua adequação. Assim, um novo efluente coletado em dezembro de 2010 foi pré-tratado por coagulação-floculação conforme as condições experimentais do ensaio 9 (40 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ e 250 mg/L de PAC) e caracterizado quimicamente para avaliação de sua eficiência físico-química. Neste ensaio espera-se uma matéria orgânica residual em níveis moderados (250 a 350 mg O_2 /L), valores plenamente passíveis de tratamento por sistemas oxidativos. O efluente tratado foi submetido a caracterização físico-química e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos de caracterização do efluente doméstico do Conjunto Renascer tratado via lagoa de estabilização em dezembro de 2010 e após tratamento por coagulação-floculação.

Parâmetro	Efluente tratado por lagoas de estabilização	Efluente das lagoas de estabilização após coagulação-floculação
pH	6,9	6,1
Turbidez (NTU)	82	5
Sólidos sedimentáveis	2	0
Nitrato (mg N-NO_3^- /L)	9,67	8,59
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH_3 /L)	2,98	1,71
Nitrito (mg N-NO_2^- /L)	0,155	0,045
Ortofosfato (mg P-PO_4^{3-} /L)	46,4	41,4
DQO (mg O_2 /L)	600,8	308,3
CTT/100mL	$3,07 \times 10^4$	$1,5 \times 10^3$

Parâmetros de coagulação-floculação: fase rápida: 1min a 120rpm, fase lenta: 30min a 20rpm, fase de sedimentação: 60min sem agitação. $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}] = 40 \text{ mg/L}$, $[\text{PAC}] = 250 \text{ mg/L}$.

Como observado acima, na caracterização do efluente coagulado, as concentrações de nitrato e nitrito encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05. Para o parâmetro nitrogênio amoniacal, se considerado os limites da resolução CONAMA 430/11, os resultados obtidos no estudo do parâmetro também se encontram dentro dos padrões de lançamento. Porém, a concentração de DQO encontra-se acima dos limites estabelecidos pela portaria 154/02 da SEMACE, de acordo com o artigo 4.º, sendo 54,17% superior ao valor permitido.

Com relação ao parâmetro CTT, a resolução CONAMA 357/05 para lançamento de efluentes (1000CTT/100mL), está o valor encontrado ainda 1,5 vezes acima do limite estabelecido por esta resolução.

A análise da Tabela 9 mostra ainda que, para o efluente doméstico proveniente da lagoas de estabilização nas condições investigadas, o pré-tratamento físico-químico produz, destacadamente, elevadas remoções de turbidez (93,9%), sólidos sedimentáveis (100%) e nitrito (70,9%) e apenas uma moderada remoção de DQO (38,7%), ainda insuficiente para adequação ao padrão de 200mg O₂/L recomendado na portaria 154/02 da SEMACE.

Este comportamento justifica, para a continuidade do trabalho, a aplicação de outros processos, particularmente processos oxidativos avançados como alternativa de tratamento (polimento) a efluentes domésticos não totalmente tratados por processos biológicos.

5.3 Tratamento do Efluente Doméstico Via Processos Oxidativos Avançados

5.3.1 Peroxidação (H₂O₂)

Os ensaios de oxidação com uso direto de H₂O₂ 30% (peroxidação) foram feitos sob agitação magnética constante, variando as concentrações de H₂O₂ em 150 e 250mg/L para uma DQO inicial (DQO₀) de 308,3mg O₂/L. O tempo de tratamento adotado foi de 60 minutos de reação. Os resultados de eficiência de degradação estão apresentados a seguir (Figura 11).

Nesta e nas demais etapas de tratamento considerar-se-á que a remoção de DQO ideal que atende a legislação estabelecida pela SEMACE, será de 35% (equivalente a 200 mg O₂/L), o que está indicado na linha pontilhada na Figura 11.

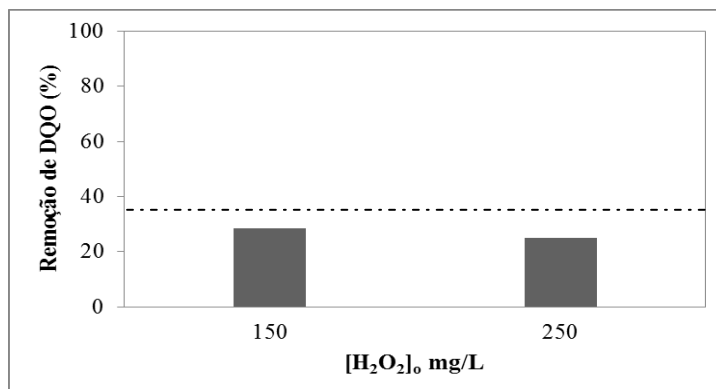


Figura 11 – Avaliação da remoção (%) de DQO via peroxidação direta com H₂O₂ 30% na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico (180mg/L PAC). T = 27 °C, DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 6,1. Linha tracejada: padrão de lançamento.

O tratamento oxidativo de peroxidação do efluente doméstico, após 60 minutos de reação, mostrou degradações da matéria orgânica de 28,6 e 25,1% para as concentrações de 150 e 250mg/L de H₂O₂, correspondentes a doses de 0,45 e 0,75mL oxidante/L efluente doméstico. Notadamente, a concentração mais elevada de oxidante empregada (250mg/L) apresentou efeito levemente negativo sobre a redução de DQO do efluente doméstico, provavelmente devido à formação de intermediários químicos mais resistentes nesta condição experimental. Os valores de redução de DQO podem ser considerados baixos, indicando que o efluente não é facilmente oxidado. Ksibi (2006) realizou experimentos com água residuária doméstica (DQO₀ = 322mg/L O₂) usando peróxido de hidrogênio (0,5 a 2,5mL) por litro de esgoto e obteve remoções de DQO superiores a 80% somente para dosagens acima de 1,5mL de H₂O₂/L de esgoto e remoções de 35% para o uso de 0,5mL de H₂O₂.

Finalmente, o efluente obtido após o processo de peroxidação com 150mg/L de H₂O₂ 30% foi submetido a caracterização físico-química e microbiológica. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e peroxidação com 150mg/L de H₂O₂.

Parâmetro	Efluente doméstico após coagulação	H ₂ O ₂ (150mg/L)
pH	6,1	5,0
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	8,59	6,18
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	1,71	1,53
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,045	0,015
Ortofosfato (mg P-PO ₄ ³⁻ /L)	41,4	32,5
DQO (mg O ₂ /L)	308,3	220,1
CTT/100mL	1,5 x 10 ³	1,02 x 10 ³

Os resultados obtidos com 150mg/L de H₂O₂ mostram que as remoções de nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrito foram de 28,1%; 10,5% e 66,7%, respectivamente. Para ortofosfato, a remoção foi apenas de 21,5%, permanecendo elevada a concentração deste íon, o que poderá implicar, dependendo do nível de degradação do corpo receptor, em danos ambientais maiores, associados a uma possível eutrofização. As remoções de DQO e CTT foram de 28,6% e 32%, valores que não enquadram o efluente ao exigido pelo arcabouço legal para lançamento em relação a tais parâmetros (35% para uma DQO original de 308,3mg O₂/L). Diferentemente do esperado, a ação desinfetante (remoção de CTT) por uso de uma espécie química fortemente oxidante foi pobre, mostrando a forte influência da atividade redutora da matéria orgânica e biológica originalmente presente no efluente.

5.3.2 Processo fotolítico (UV)

O estudo de degradação fotolítica do efluente doméstico pré-tratado por coagulação para uma intensidade luminosa constante de 38,3mW/cm² apresentou reduções de DQO da ordem de 38,1% em um tempo reacional de 60 minutos. A caracterização físico-química e microbiológica do efluente doméstico após a oxidação está relacionada na Tabela 11 a seguir.

Tabela 11 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e fotólise direta.

Parâmetro	Efluente doméstico após coagulação-floculação	UV $I_0 = 38,3\text{mW/cm}^2$
pH	6,1	5,5
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	8,59	5,98
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	1,71	1,41
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,045	0,002
Ortofosfato (mg P-PO ₄ ³⁻ /L)	41,4	31,6
DQO (mg O ₂ /L)	308,3	190,8
CTT/100mL	$1,5 \times 10^3$	$6,0 \times 10^1$

As remoções nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrito foram maiores do que as alcançadas pelo processo de peroxidação e correspondem a valores de 30,4%; 17,5% e 95,6%. Já para o parâmetro ortofosfato o comportamento foi bastante semelhante ao observado no processo com H₂O₂. Os parâmetros DQO e CTT apresentaram reduções de 38,1% e 96%, adequando o efluente ao exigido pelas legislações SEMACE e CONAMA. Embora dentro dos limites legais, a DQO encontra-se próximo ao limite exigido pela portaria SEMACE 154 de 2002. A ação desinfectante, neste caso, foi elevada, com redução de até 96% da carga inicial de coliformes termotolerantes.

5.3.3 Processo fotoquímico (UV/H₂O₂)

Neste processo, empregou-se como condições pré-definidas uma I_0 de 38,3mW/cm², um tempo reacional de 60 minutos e uma concentração de referência de 150mg/L de H₂O₂. Assim, foram conduzidos estudos de otimização para concentrações oxidantes de: 75, 150, 225 e 675mg/L. As degradações alcançadas estão apresentadas na Figura 12 a seguir.

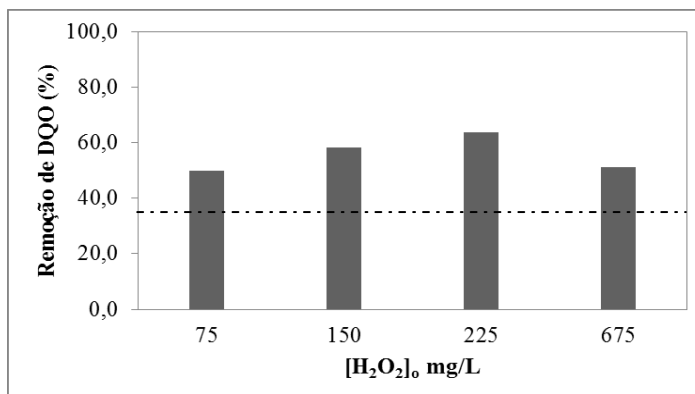


Figura 12 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo fotoquímico (UV/H₂O₂) em diferentes concentrações de peróxido: 75, 150, 225 e 675mg/L na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. T = 27°C, DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 6,1; I₀ = 38,3mW/cm². Linha tracejada: padrão de lançamento.

No tratamento fotoquímico, foram alcançadas degradações de 49,9%; 58,3%; 63,8 % e 51,3% da matéria orgânica para as concentrações testadas de 75, 150, 225 e 675mg/L de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), respectivamente, no intervalo de 60 minutos de reação. Nestes experimentos, houve uma melhora significativa em termos de remoção de DQO, demonstrando que a utilização do peróxido de hidrogênio, aliado à presença da radiação UV, com geração quantitativa de radicais •OH, acarreta em maiores eficiências oxidativas.

Segundo Daneshva *et al.*, (2007), na presença de níveis muito alto de peróxidos, os radicais •OH reagem paralelamente com o excesso H₂O₂ livre no meio reacional ou entre si, inibindo o mecanismo oxidativo, o que explica a perda de eficiência oxidativa quando do tratamento com 675mg/L de H₂O₂. Particularmente, observa-se que as degradações para concentrações de 150 e 225mg/L de oxidante são relativamente próximas (diferença máxima de 5%), justificando o uso da concentração de 150mg/L de H₂O₂, devido a prováveis reduções de custos no *scale-up* do tratamento. Os resultados da caracterização físico-química e microbiológica do processo fotoquímico otimizado, 150mg/L de H₂O₂ e radiação UV (I₀ = 38,3mW/cm²), estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e oxidação fotoquímica com 150mg/L de H₂O₂ e radiação UV ($I_0 = 38,3\text{mW/cm}^2$).

Parâmetro	Efluente doméstico após coagulação-floculação	UV/H ₂ O ₂
pH	6,1	5,0
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	8,59	4,24
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	1,71	1,09
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,045	0,009
Ortofosfato (mg P-PO ₄ ³⁻ /L)	41,4	28,2
DQO (mg O ₂ /L)	308,3	128,6
CTT/100mL	1,5 x 10 ³	6,0 x 10 ¹

No processo UV/H₂O₂, as remoções de nitrogênio amoniacal e nitrato encontradas foram de 50,6% e 36,3%, respectivamente. Estes valores são superiores à soma das remoções alcançadas nos tratamentos anteriores por peroxidação e fotólise direta. A remoção de nitrito obtida foi de 80%, cerca de 15% menor do que a obtida no tratamento por processo fotolítico. Quanto à remoção de ortofosfato solúvel, o valor obtido foi de 31,9%, superior à encontrada nos tratamentos individuais com UV e H₂O₂. As remoções de DQO e CTT foram de 58,3% e 96%, respectivamente, confirmando a aplicação promissora do tratamento combinado - coagulação-floculação e sistema UV/H₂O₂ na ações de degradação e desinfecção do efluente doméstico. Os resultados obtidos neste trabalho são inferiores aos relatados por Yonar *et al.* (2006), que encontrou remoções de DQO superiores a 90% tratando efluente doméstico coagulado com alumínio para uma sistema fotoquímico a pH = 3,0 composto de uma lâmpada UV de 15W (0,88mW/Cm²) e concentração de H₂O₂ de 50mg/L. Estes resultados apontam para uma natureza mais complexa e recalcitrante do efluente doméstico sob investigação.

5.3.4 Processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

Para o desenvolvimento do processo Fenton, foram conduzidos estudos de otimização para definição das concentrações de íons Fe²⁺ e de H₂O₂, que produzem maior degradação da matéria orgânica solúvel presente no efluente doméstico após pré-tratamento físico-químico por coagulação-floculação. A Figura 13 mostra as remoções de DQO para concentrações de

H_2O_2 de 75, 150 e 225mg/L em uma concentração fixa de Fe^{2+} de 10mg/L. A reação Fenton foi executada a $\text{pH} = 3$, como sugerido por Gogate e Pandit (2003), a fim de evitar a precipitação dos íons férricos.

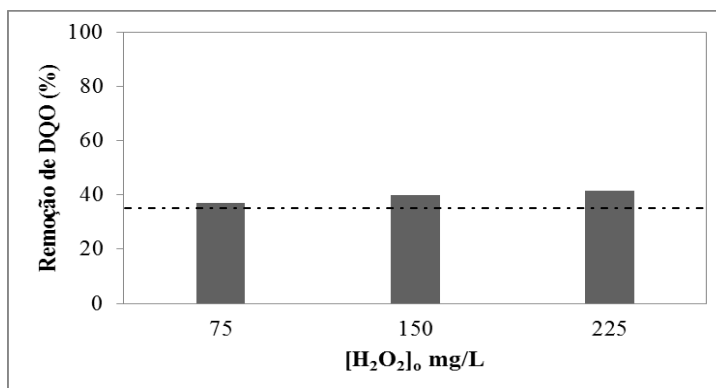


Figura 13 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) para diferentes concentrações de H_2O_2 : 75, 150 e 225mg/L na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. $T = 27^\circ\text{C}$, $\text{DQO}_0 = 308,3\text{mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 3,0$; $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{mg/L}$. Linha tracejada: padrão de lançamento.

Na otimização da concentração de oxidante, mantendo fixa a concentração de Fe^{2+} em 10mg/L foram alcançadas degradações de 36,9%, 39,8% e 41,4%, respectivamente, para as concentrações de peróxido de 75, 150 e 225mg/L (Figura 13). Efetivamente, o íon Fe^{2+} produz um desproporcionamento homogêneo do peróxido em radicais $\bullet\text{OH}$, o que produz remoções (%) de DQO muito próximas. O valor médio da concentração de H_2O_2 (150mg/L), como adotado no fotoquímico (UV/ H_2O_2) foi escolhido para otimização das concentrações de ferro no processo Fenton em desenvolvimento.

A Figura 14 mostra os resultados das remoções de DQO, mantida fixa a concentração de H_2O_2 em 150mg/L para concentrações de ferro em: 10, 20 e 30mg/L.

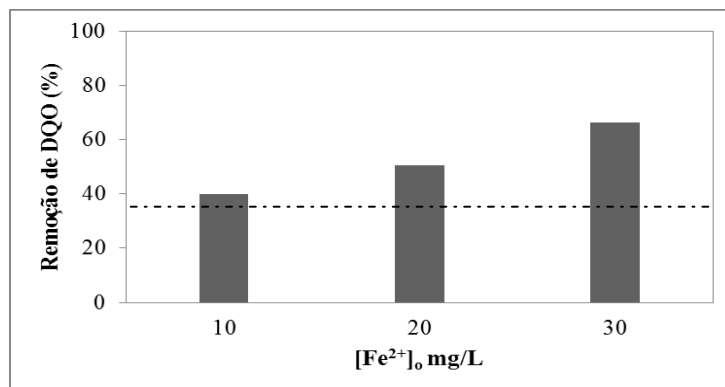


Figura 14 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) para diferentes concentrações de Fe^{2+} : 10, 20 e 30mg/L na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. $T = 27^\circ\text{C}$, $\text{DQO}_0 = 308,3\text{mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 3,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mg/L}$. Linha tracejada: padrão de lançamento.

De acordo com a Figura 14, as remoções de DQO, mantida fixa a concentração de H_2O_2 em 150mg/L, foram de 39,8%; 50,6% e 66,2% para as concentrações de Fe^{2+} de 10, 20 e 30mg/L, respectivamente. Com base nestes valores, optou-se, particularmente, pelo uso da concentração de íons ferrosos de 30mg/L, o que conduziu a maiores eficiências de degradação.

Finalmente, ao final dos processos Fenton, foi feita a regulação do pH, tornando-o básico, para que fosse possível a filtração em membrana de $0,45\mu\text{m}$ do ferro solúvel, eventualmente em excesso e que pode interferir nos resultados analíticos.

A caracterização físico-química e microbiológica do processo Fenton, executado para as concentrações ótimas de peróxido e íons ferrosos respectivamente de 150mg/L de H_2O_2 e 30mg/L de Fe^{2+} , está apresentada na Tabela 13 a seguir.

Tabela 13 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e processo Fenton com 150mg/L de H_2O_2 e 30mg/L de Fe^{2+} .

Parâmetro	Efluente doméstico após coagulação-floculação	Fe^{2+}/H_2O_2
pH	3,0	8,0
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	8,59	2,11
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	1,71	1,51
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,045	0,022
Ortofosfato (mg P-PO ₄ ³⁻ /L)	41,4	1,6
DQO (mg O ₂ /L)	308,3	104,2
CTT/100mL	1,5 x 10 ³	10

As remoções de nitrato e nitrito, 11,7% e 51,1%, respectivamente, para o efluente doméstico coagulado, foram inferiores aos outros tratamentos oxidativos empregados neste estudo, embora as remoções de nitrogênio amoniacal, ortofosfato solúvel, DQO e CTT, tenham sido as maiores obtidas dentre os tratamentos empregados, neste caso correspondentes a: 75,5%, 96,1%, 66,2% e 99,3%. Estes valores demonstram que o processo Fenton, frente aos sistemas de peroxidação (H_2O_2) e fotoassistidos (UV e UV/ H_2O_2), produziu os melhores resultados para enquadramento da água residuária ao exigido no arcabouço legal (normas governamentais) e, de forma global, conduziu à melhor qualidade possível do efluente a ser lançado no meio ambiente. A ação desinfetante foi extremamente promissora neste caso (99,3%).

5.3.5 Processo de ozonização (O_3)

O tratamento por ozonização (O_3) foi realizado no efluente coagulado-floculado para duas diferentes vazões de entrada de O_3 . Experimentalmente, foram aplicadas vazões de 0,3 e 0,6L/min de O_3 para 100mL do efluente doméstico coagulado (pH = 6,1). Os resultados preliminares de ozonização estão apresentados na Figura 15.

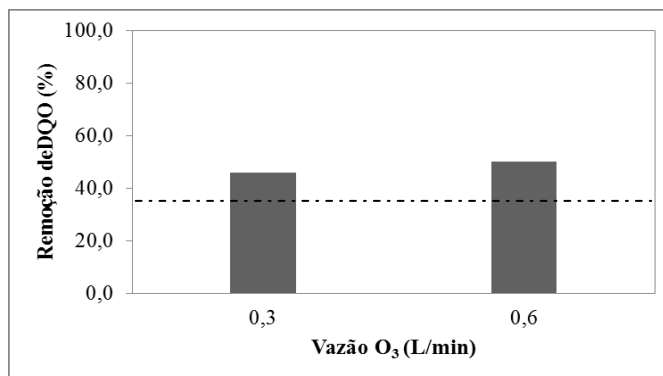


Figura 15 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo de ozonização para diferentes vazões de ozônio: 0,3 e 0,6L/min na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. T = 27 °C, DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 6,1. Linha tracejada: padrão de lançamento.

Os tratamentos com ozônio apresentaram remoções de DQO de 45,8% e 49,9%, para as vazões de ozônio de 0,3 e 0,6L/min, respectivamente, após 60 minutos de borbulhamento contínuo do gás oxidante. Posteriormente, foram realizados ensaios de oxidação avançada na vazão adotada de 0,6L/min, para se investigar o efeito do pH do efluente doméstico na eficiência de degradação da matéria orgânica por ozonização, haja vista a influência do íons H⁺ e ⁻OH no desproporcionamento do O₃ em radicais •OH, o qual ocorre quantitativamente na faixa de pH entre 6,0 e 8,0 (BELTRÁN *et al.*, 1997). Neste contexto, os estudos foram conduzidos para valores de pH de: 3,5; 5,0; 6,1; 8,0 e 9,5. A Figura 16 apresenta os resultados obtidos nesta etapa da pesquisa.

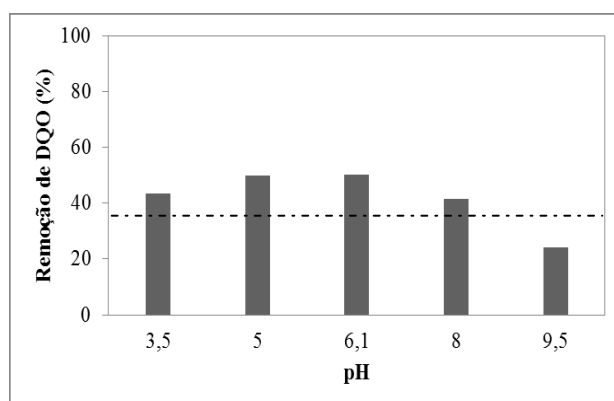


Figura 16 – Avaliação da remoção (%) de DQO via processo de ozonização para diferentes valores de pH: 3,5; 5,0; 6,1; 8,0 e 9,5 na degradação do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento físico-químico. T = 27 °C, DQO₀ = 308,3mgO₂/L, vazão de O₃ = 0,6L/min. Linha tracejada: padrão de lançamento.

Os ensaios de ozonização nos diferentes pHs aplicados apresentaram remoções de DQO de 43,4%; 49,9%; 50,1%; 41,6 e 24,3%, respectivamente. As maiores eficiências de degradação oxidativa foram alcançadas nos pHs 5,0 e 6,0, nas quais se manifestam sucessivamente os mecanismos de ozonização direta e de ataque por radicais $\bullet\text{OH}$. Diferente do esperado, em meio alcalino (pH 8,0 e 9,5) em que predominam as reações via radicais hidroxil, os resultados obtidos não foram favoráveis, provavelmente devido aos muitos interferentes químicos que, presentes no efluente, inibem ou bloqueiam a ação desproporcionante dos íons OH^- .

A caracterização físico-química e microbiológica do efluente coagulado, após a ozonização (0,6L/min O_3) em pH 6,1 está apresentada na Tabela 14 a seguir.

Tabela 14 – Comparação entre os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de caracterização do efluente das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer após tratamento combinado de coagulação-floculação e ozonização de 0,6L/min. pH = 6,1.

Parâmetro	Efluente doméstico após coagulação-floculação	O_3
pH	6,1	5,5
Nitrogênio amoniacal (mgN-NH ₃ /L)	8,59	7,14
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	1,71	0,85
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,045	0,015
Ortofosfato (mg P-PO ₄ ³⁻ /L)	41,4	19,6
DQO (mg O ₂ /L)	308,3	153,8
CTT/100mL	1,5 x 10 ³	40

Comparativamente, em relação a nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e ortofosfato, foram encontradas remoções de 16,9%, 50,3%; 66,7% e 52,7%. As remoções de DQO e CTT foram também promissoras e correspondentes a valores de 50,1% e 97,3%, respectivamente. Assim como verificado no processo Fenton, a ação desinfetante foi bastante promissora neste sistema oxidativo (>97%).

5.4 Análise dos co-produtos de oxidação do efluente doméstico após tratamento segundo processos oxidativos avançados

Para fins de identificação preliminar dos co-produtos de oxidação do efluente doméstico, foram levantados os espectros de absorção molecular dos efluentes finais aplicados dos tratamentos via coagulação-floculação com PAC e via processos de oxidação avançada (Figura 17).

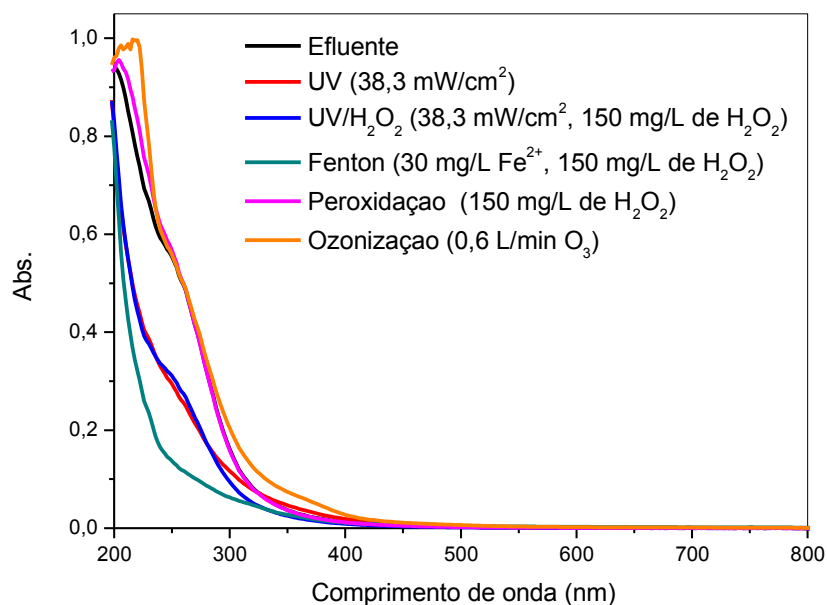


Figura 17 – Espectros de absorção molecular dos efluentes domésticos após tratamentos via processos de coagulação-floculação e de oxidação avançada.

A Figura 17 mostra que, dentre os processos de oxidação avançada empregados após coagulação com 180mg/L de PAC, os maiores decaimentos dos picos de absorbância, na região do UV (200 a 340nm), foram observados nos tratamentos Fenton, fotoquímico e fotolítico, respectivamente, o que indica degradação oxidativa da matéria orgânica se formação aparente de co-produtos reacionais. O processo Fenton, entre estes, mostrou-se o mais promissor quanto a eliminação da matéria orgânica, possuindo a menor absorção (área de banda) para os produtos residuais entre 200 e 250nm. Já para os processos de tratamento por peroxidação e ozonização, a intensidade dos picos de absorbância aumentou, denotando, possivelmente, a formação de subprodutos de maior complexidade e recalcitrância após a aplicação desses processos.

5.3.7 Estudos cinéticos

A modelagem cinética da degradação foi realizada para os modelos clássicos de 1.^a e 2.^a ordem e para o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chu (2003), conforme apresentados nas Figuras 19 a 24. Os parâmetros cinéticos característicos: k_1 , min^{-1} (constante cinética de 1.^a ordem), k_2 , $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (constante cinética de 2.^a ordem) e $1/\blacksquare$, min^{-1} (constante cinética de pseudo-primeira ordem) foram calculados a partir das formas lineares dos respectivos modelos e os resultados estimados estão apresentados a seguir.

Em relação ao processo de peroxidação, a Figura 18 e a Tabela 14, respectivamente, apresentam os resultados das modelagens cinéticas para os modelos aplicados de 1.^a e 2.^a ordem e pseudo-primeira ordem de Chan e Chu.

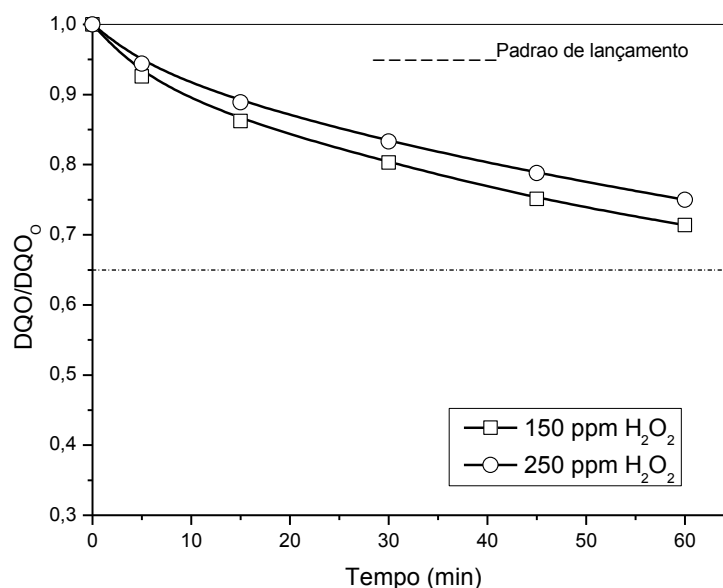


Figura 18 – Cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via peroxidação direta com H₂O₂ 30% após tratamento físico-químico. T = 27°C, DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 6,1. Linha tracejada: padrão de lançamento.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via peroxidação direta com H_2O_2 após tratamento físico-químico.

Processo (H_2O_2)	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$1/\rho$ (min^{-1})	R^2	Degradação (%)
150mg/L	0,0053	0,9573	0,00002	0,9767	0,9005	0,9969	28,6
250mg/L	0,0046	0,9701	0,00002	0,9821	0,9731	0,9977	25,1

Comparativamente, se percebe uma boa correlação dos dados experimentais aos três modelos cinéticos propostos (Tabela 15). Entre eles, o modelo de 1.^a ordem mostra a melhor adequação do valores de k_1 às eficiências de degradação encontradas, observando-se uma redução nos valores com o aumento da quantidade de peróxido no sistema, o que não se repete nos modelos de 2.^a ordem e de Chan e Chu.

As variações das constantes cinéticas, neste caso, são decorrentes de várias reações secundárias que ocorrem no meio em função dos co-produtos formados e particularmente devido a complexidade de interferentes reacionais existentes em um efluente real. Além disso, o excesso de peróxido no sistema pode estar reagir com os radicais hidroxil gerando radicais $HO_2\cdot$ (hidroperoxila), que são menos reativos (GOGATE e PANDIT, 2004), conforme a Equação 20:



Quanto a processo de fotólise direta, a Figura 19 e a Tabela 16, respectivamente, apresentam os resultados das modelagens cinéticas para os modelos aplicados.

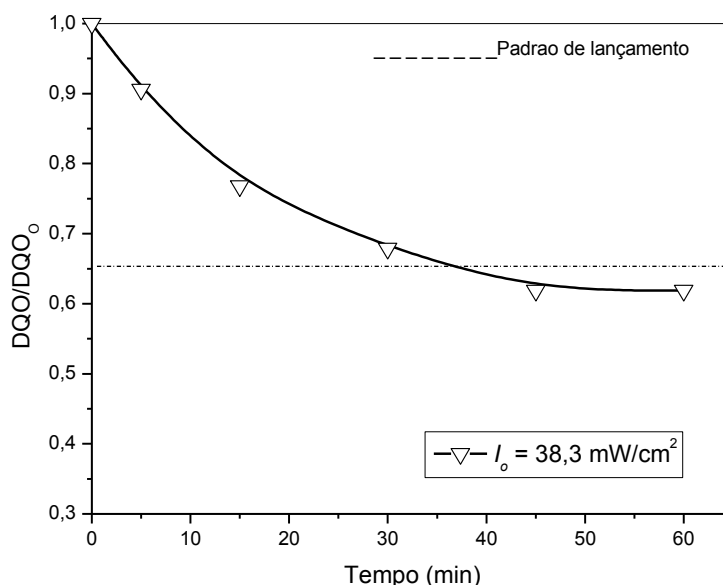


Figura 19 – Cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via fotólise direta (UV) após tratamento físico-químico. $T = 27$, $I_0 = 38,3 \text{ mW/cm}^2$, $\text{DQO}_0 = 308,3 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 6,1$. Linha tracejada: padrão de lançamento.

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos a 27°C para a degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via fotólise direta (UV) após tratamento físico-químico.

Processo (UV)	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$1/\rho$ (min^{-1})	R^2	Degradação (%)
$I_0 = 38,3 \text{ mW/cm}^2$	0,0080	0,8844	0,00003	0,9114	0,0434	0,9341	38,1

A Tabela 16 mostra maiores valores das constantes cinéticas de 1.^a ($0,0080 \text{ min}^{-1}$) e 2.^a ordem ($0,00003 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) para o processo de degradação com radiação UV em relação ao processo de peroxidação direta com 150 mg/L de H_2O_2 ($0,0053 \text{ min}^{-1}$ e $0,00002 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), o que corrobora com a maior eficiência de degradação encontrada. Os valores de R^2 são bem aproximados em todos os modelos, demonstrando a aplicabilidade dos mesmos aos dados experimentais nas condições estudadas. Os resultados cinéticos para a degradação via processo UV/ H_2O_2 do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização, após pré-tratamento físico-químico, estão apresentados na Figura 20 e Tabela 17 a seguir.

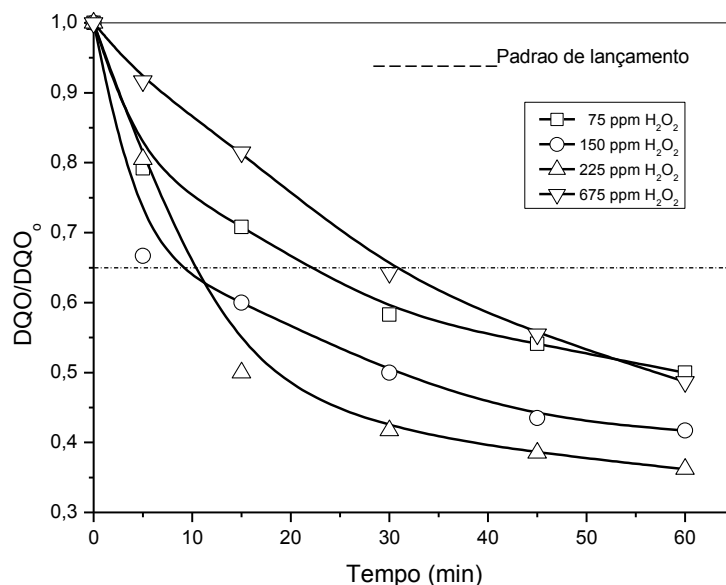


Figura 20 – Cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo fotoquímico (UV/H₂O₂) após tratamento físico-químico. T = 27 °C, I₀ = 38,3mW/cm², DQO₀ = 308,3mg O₂/L, pH₀ = 6,1. Linha tracejada: padrão de lançamento.

Tabela 17 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo fotoquímico (UV/H₂O₂) após tratamento físico-químico. I₀ = 38,3mW/cm².

Processo (UV/H ₂ O ₂)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	1/ρ (min ⁻¹)	R ²	Degradação (%)
75mg/L	0,0105	0,8941	0,00005	0,9445	0,082	0,9691	49,9
150mg/L	0,0125	0,8218	0,00007	0,9078	0,153	0,9864	58,3
225mg/L	0,0161	0,8114	0,00009	0,8814	0,115	0,9707	63,8
675mg/L	0,0122	0,9874	0,00006	0,9745	0,029	0,7375	51,3

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 17 e Figura 20, observa-se a partir dos modelos de 1.^a e 2.^a ordem, um incremento dos valores de k₁ e k₂, com o aumento da concentração até o limite de 225mg/L de H₂O₂, quando, então, verifica-se o efeito inibidor decorrente do excesso de peróxido livre no meio reacional, como relatado anteriormente. Os valores de R² para estes modelos são inferiores aos encontrados nos processos de peroxidação e fotólise, embora possam ainda ser considerados satisfatórios. Por outro lado, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, tipicamente caracterizado como um método de velocidades iniciais, correlaciona bem os dados experimentais nos primeiros instantes da

reação, indicando uma redução das taxas reacionais para concentrações de 150mg/L de H_2O_2 . Comparativamente, as maiores eficiências de degradação e valores de k_1 (min^{-1}) foram encontrados no processo UV/ H_2O_2 , correspondentes a 58,3% e 63,8% de redução de DQO e taxas de reação de 0,125 e 0,161 min^{-1} , respectivamente para adições de 150 e 225mg/L de oxidante ao meio. Em relação aos processos H_2O_2 e UV, estes valores denotam eficiências oxidativas cerca de 50 a 100% superiores e valores de k_1 1,5 a 3 vezes mais elevados.

Os comportamentos cinéticos para a degradação via processo Fenton do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização após pré-tratamento físico-químico estão apresentados nas Figuras 22 e 23 e Tabelas 18 e 19 a seguir.

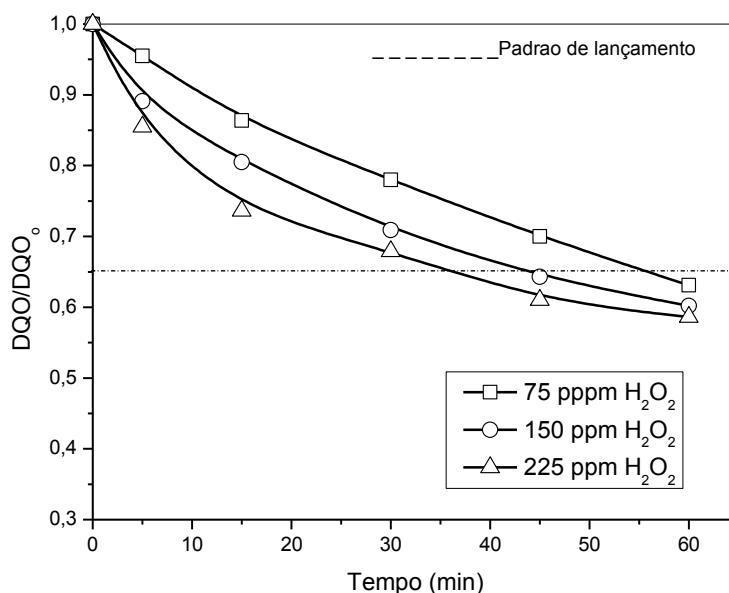


Figura 21 – Efeito da concentração de H_2O_2 na cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) após tratamento físico-químico. $T = 27^\circ C$, $DQO_0 = 308,3 \text{ mg } O_2/L$, $pH_0 = 3,0$; $[Fe^{2+}] = 10 \text{ mg/L}$. Linha tracejada: padrão de lançamento.

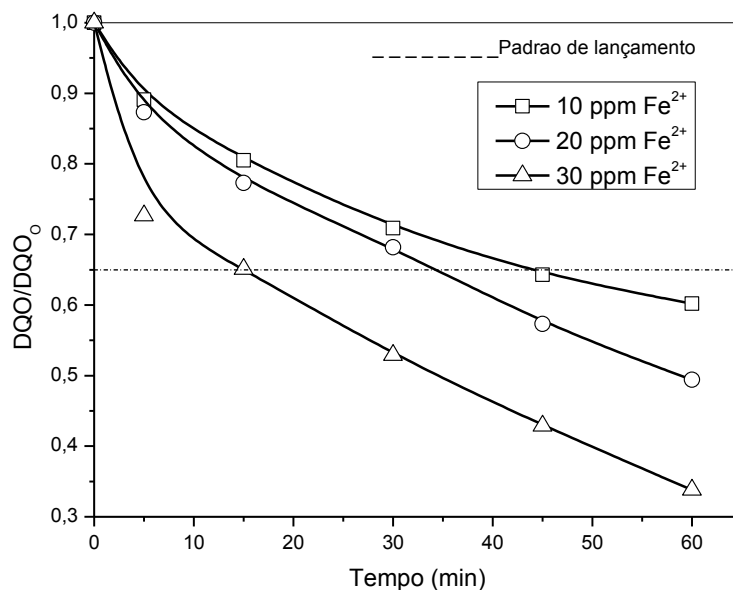


Figura 22 – Efeito da concentração de íons Fe^{2+} na cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) após tratamento físico-químico. $T = 27^\circ\text{C}$, $\text{DQO}_0 = 308,3\text{mg O}_2/\text{L}$, $\text{pH}_0 = 3,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mg/L}$. Linha tracejada: padrão de lançamento.

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos a 27°C para o efeito da concentração de H_2O_2 na cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer, via processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), após tratamento físico-químico. $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{mg/L}$.

Processo (H_2O_2)	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$1/\rho$ (min^{-1})	R^2	Degradação (%)
75mg/L	0,0076	0,9956	0,00003	0,9891	0,016	0,6108	36,9
150mg/L	0,0081	0,9549	0,00003	0,9745	0,039	0,9180	39,8
225mg/L	0,0082	0,8915	0,00004	0,9322	0,062	0,9655	41,4

Tabela 19 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para o efeito da concentração de íons Fe^{2+} na cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) após tratamento físico-químico. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mg/L}$.

Processo (Fe^{2+})	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$1/\rho$ (min^{-1})	R^2	Degradação (%)
10mg/L	0,0081	0,9549	0,00003	0,9745	0,039	0,9180	39,8
20mg/L	0,0111	0,9848	0,00005	0,9924	0,040	0,8722	50,6
30mg/L	0,0162	0,9576	0,00007	0,9734	0,093	0,9561	66,2

A Tabela 18 mostra um comportamento cinético e de redução da DQO muito semelhante para os ensaios Fenton, contendo a mesma concentração de íons Fe^{2+} (10mg/L), para os modelos de 1ª e 2ª ordem. Particularmente, neste caso, optou-se pelo nível de peróxido de 150mg/L por ter sido este o mesmo valor ótimo indicado nos processos de peroxidação e oxidação fotoquímica anteriormente investigados. O efeito da concentração de íons ferrosos sobre a cinética e eficiência de redução de DQO apresentado na Tabela 19 mostra um aumento dos valores das constantes cinéticas da redução de DQO com o incremento da concentração de Fe^{2+} entre 10 e 30mg/L. Em termos, para o sistema Fenton contendo 150mg/L de H_2O_2 e 30mg/L de Fe^{2+} , os valores de eficiência de degradação de 66,2% e de k_1 ($0,0162\text{min}^{-1}$) são os mais promissores de todo o estudo experimental.

Os resultados cinéticos para a degradação via processo de ozonização direta do efluente doméstico proveniente das lagoas de estabilização após pré-tratamento físico-químico estão apresentados na Figura 23 e Tabela 20 a seguir.

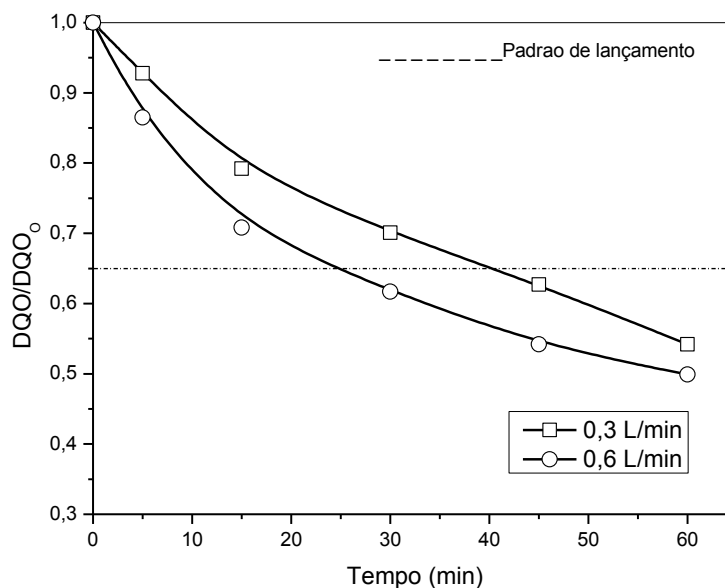


Figura 23 – Cinética de degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer via processo de ozonização (O_3) após tratamento físico-químico. $T = 27^\circ C$, $DQO_0 = 308,3 \text{ mg } O_2/L$, $pH_0 = 6,1$. Linha tracejada: padrão de lançamento.

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos a $27^\circ C$ para a degradação do efluente doméstico das lagoas de estabilização do Conjunto Renascer, via processo de ozonização (O_3), após tratamento físico-químico. $pH_0 = 6,1$.

Processo (O_3)	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($L \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	$1/\rho$ (min^{-1})	R^2	Degradação (%)
0,3L/min	0,0098	0,9826	0,00004	0,9666	0,028	0,8003	45,8
0,6L/min	0,0111	0,9353	0,00005	0,9733	0,056	0,9424	50,1

Por fim, a Tabela 20 mostra, nas condições estudadas, pouca influência da vazão de ozônio sobre a cinética e redução de DQO do efluente doméstico, embora os resultados na maior vazão sejam levemente superiores. O maior valor de k_1 encontrado ($0,0111 \text{ min}^{-1}$), via processo de ozonização com $0,6 \text{ LO}_3/\text{min}$, foi próximo àquele encontrado no processo otimizado tipo UV/H_2O_2 ($0,0125 \text{ min}^{-1}$), embora correspondente a uma menor eficiência oxidativa e, possivelmente, com maior formação de co-produtos.

6 CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho foi possível concluir que:

Os resultados encontrados na quantificação da matéria orgânica (DQO) de coliformes termotolerantes, sólidos em suspensão e fósforo, após tratamento pelas lagoas de estabilização em funcionamento no Conjunto Renascer, não permitem adequar de forma satisfatória o efluente final ao lançamento ou mesmo deixá-lo apto ao reúso.

As lagoas de estabilização do Conjunto Renascer apresentam excesso de sólidos sedimentados, problemas com o esgotamento sanitário afluente e cobertura, em grande parte do ano, por algas e plantas, principalmente as da família *Lemnaceae*, caracterizando degradação e mau funcionamento do sistema atual de tratamento.

Os valores de fósforo total e ortofosfato apresentaram-se elevados (para fósforo $>5\text{mg/L}$), denotando que o sistema de tratamento por Lagoas de Estabilização está poluído por este nutriente e indicando características de eutrofização do meio, o que poderá impactar o solo, devido ao lançamento do efluente no mesmo.

O teor de matéria orgânica, expresso em DQO, e de coliformes termotolerantes (CTT), no período de junho de 2009 a dezembro de 2010, mostrou-se muito acima do limite estabelecido pela legislação brasileira ($200\text{mgO}_2/\text{L}$ e $1000\text{ CTT}/100\text{mL}$), o que caracteriza um quadro preocupante de contaminação orgânica e biológica do efluente doméstico após tratamento pelas lagoas de estabilização, que causa impacto direto na região do entorno, bacia do riacho Uirapuru.

No tratamento físico-químico por coagulação-floculação, os modelos experimentais obtidos representaram satisfatoriamente as relações entre as variáveis (dosagens de coagulantes) e as respostas experimentais investigadas (remoções de turbidez e DQO). As maiores remoções % de turbidez e DQO ocorreram para os maiores concentrações de PAC e foram praticamente invariantes com as quantidades empregadas de sulfato de alumínio.

No tratamento físico-químico para o uso combinado dos coagulantes nas concentrações de 50 e 75mg/L de $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ e 110 e 150mg/L de PAC, conseguiu-se adequação direta do efluente tratado ao exigido pela resolução CONAMA N° 357 e pela portaria SEMACE 154. Nas demais condições testadas este comportamento não foi alcançado.

O tratamento com peróxido de hidrogênio apresentou remoções de DQO abaixo de 30% ($220,1\text{mg O}_2/\text{L}$) e desprezíveis reduções de CTT, ambas insuficientes para a adequação do efluente doméstico aos padrões legais de lançamento.

A aplicação dos sistemas fotoassistidos mostrou, para o processo fotolítico UV($I_0=38,3\text{mW/cm}^2$), remoções de até 38,1% da DQO inicial ($190,8\text{mg O}_2/\text{L}$), enquadrando o efluente doméstico aos padrões de lançamento previstos pela portaria SEMACE 154/02. De forma semelhante, no processo fotoquímico (UV/ H_2O_2), a remoção foi ainda mais promissora, correspondente a uma DQO final de $128,6\text{mg O}_2/\text{L}$.

- Em ambos os processos fotoassistidos (UV e UV/ H_2O_2), o efeito desinfectante, em termos de CTT, foi elevado, com reduções de 96% da carga microbiana, o que enquadra adequadamente os efluentes aos limites estabelecidos pelas resoluções CONAMA e SEMACE.

A reação Fenton com 150mg/L de H_2O_2 e 30mg/L de Fe^{2+} mostrou-se como o processo oxidativo mais promissor no tratamento do efluente doméstico pós-coagulado. Neste processo os valores finais de DQO de $104,2\text{mg O}_2/\text{L}$ e Coliformes termotolerantes de 10 CTT/100mL (99,3% de desinfecção) foram os maiores alcançados entre todos os processos aplicados.

O processo de ozonização apresentou valores de remoções de DQO e CTT de acordo com os limites recomendados pelas resoluções governamentais CONAMA e SEMACE, embora neste sistema oxidante tenha-se observado por espectroscopia UV-Vis uma apreciável formação de subprodutos de oxidação.

A modelagem cinética da degradação para os tratamentos realizados apresentou elevadas correlações ($R^2>0,90$) para os modelos aplicados de 1ª ordem, 2ª ordem e pseudo-primeira ordem de Chan e Chu. Entre estes, o modelo de 1.ª ordem mostrou-se mais adequado na interpretação dos fenômenos reacionais de degradação oxidativa do efluente doméstico.

- Os melhores modelos para aplicação dos sistemas estudados, em escala real seriam os do processo Fenton e fotolítico, visto à relevância dos resultados de eficiência de remoção dos parâmetros estudados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho sugere-se:

Realizar estudo toxicológico para avaliação dos efeitos nocivos aos organismos aquáticos no corpo receptor após tratamento com os processos oxidativos avançados.

Realizar estudos de identificação dos subprodutos gerados pelos sistemas de tratamento avançado no tratamento do esgoto doméstico.

Avaliar o *scale-up* dos processos desenvolvidos visando aplicações em escala real.

Desenvolver estudos de reúso agrícola ou de hidroponia de culturas como sorgo, capim e milho.

Desenvolver estudos de reúso com piscicultura de peixes, como por exemplo a tilápia.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, M. E. M.; BADAWY, M. I. **Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater.** Journal of Hazardous Materials B v. 136, p. 961–966, 2006.

AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; GUAN, C. T. **Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – A review.** Global Nest, v. 6, n. 3, p. 222-230, 2004.

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

ALVES, C. R.; LOT, E. F. **Química da Biosfera e Hidrosfera.** Fortaleza: Edições Demócrito Rocha, 112p., 2004.

ANDRADE, N. C. **Sistemas Simples para Tratamento de Esgotos Sanitários: Experiência Brasileira.** Rio de Janeiro: ABES, 1997.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th Ed., American Public Health Association, Washington, DC, USA, 2005.

ARAÚJO, L. F. P. **Reúso com Lagoas de Estabilização. Potencialidade no Ceará.** Fortaleza: Governo do Estado do Ceará, 132p., 2000.

BAIG, S.; LIECHTI, P. A. **Ozone treatment for biorefractory COD removal.** Water Science and Technology, v. 43, p. 197-204, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria.** 2.ed. Campinas: Unicamp, 401p., 2002.

BELTRÁN, F. J.; ENCINAR, J. S.; GONZALÉZ, J. F. **Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation.** Water Research, v. 31, p. 2415-2428, 1997.

BORDONALLI, A. C. O.; MENDES, C. G. N. **Estudo de tratabilidade de águas de lavagem de plásticos contaminados com óleo lubrificante, visando reúso.** In: Seminário de Acompanhamento de Pesquisa em Saneamento e Ambiente. Campinas: Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, p. 21-23, 2005.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J. S. **Statistic for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building**, New York: John Wiley & Sons, 1978.

BRASIL. **Lei 8.171 de 17 de janeiro de 1991. Dispõe sobre a política agrícola.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L8171.htm>. Acesso em: 03 de março de 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. **Resolução Nº 54, de 28 de novembro de 2005.** Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências. Disponível em: http://www.aesa.pb.gov.br/legislacao/resolucoes/cnrh/54_2005_criterios_gerais_uso_agua.pdf. Acesso: 24 de março de 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/res/res/05/res35705.pdf>. Acesso em: 03 de março de 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 21 de agosto de 2011.

CAMPOS, J. C.; MANNARINO, C.; FERREIRA, B.; MAIA, D.; FERREIRA, J. A.; YOKOYAMA, L. **Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos em estação de tratamento de esgoto: resultados preliminares**. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte: ABES, 2007.

CEARÁ. Superintendência Estadual do Meio Ambiente. **Portaria 154 de 01 de outubro de 2002, que dispõe sobre padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos**. Disponível em: http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95. Acesso em: 03 de março de 2010.

CHAN, K. H.; CHU, W. **Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine**. Chemosphere, v. 51, p. 305-311, 2003.

CHIN, W. H.; RODDICK, F. A.; HARRIS, J. L. **Greywater treatment by UVC/H₂O₂**. Water Research, v. 43, p. 3940–3947, 2009.

COELHO, M. G.; SANTOS, L. P.; SANTOS, C. L.; ANDRADE, S. M. A. **Utilização de processos oxidativos avançados (POAS) no tratamento de líquidos percolados provenientes de aterro sanitário de Uberlândia-MG/Brasil**. In: XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, 2002.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; ASGHAR, Y. Z. **Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NF) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism**. Journal of Hazardous Materials B, v. 139, p. 275-279, 2007.

GOHARY, F. EL.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. **Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater.** Desalination, v. 252, n. 1-3, p. 106-112, 2010.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia.** 2a ed., Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FABRETI, A. A.; LÉO, L. F. R.; PIVELI, R. P. **Pós tratamento de efluente de lagoas anaeróbias por meio de processo físico-químico utilizando sulfato de alumínio como coagulante.** Minerva, v. 3, n. 2, p. 151-158, 2007.

Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos – FUNCEME. **Série histórica: dados pluviométricos do posto Castelão – Fortaleza.** Disponível em: <<http://www.funceme.br/produtos/script/chuvas/downloadHistoricos/postos/362.txt>>. Acesso em 05 de abril de 2011.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions,** Advanced Environmental Research, v. 8, p. 501-551, 2004.

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

GUIMARÃES, L. F.; LIBÂNIO, M. **Avaliação do emprego da coagulação com cloreto de polialumínio na perspectiva de reúso de efluente de lagoa de estabilização.** Belo Horizonte: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

HESPAHOL, I. **Potencial de Reúso de Água no Brasil: Agricultura, Indústria, Municípios, Recarga de Aquíferos.** Análise e dados, v.13, n. especial, p. 411-437, 2003.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico PNSB2008.** IBGE: Rio de Janeiro, 2010.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. ABES, 4ª ed., 2005.

KSIBI, M. **Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment**. Chemical Engineering Journal, v. 119, p. 161-165, 2006.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v. 25, n.1, p. 78-82, 2002.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Practical Application of Ozone: Principle and Case Study**. Lewis Publishers, Chelsea, Mich. 1991.

MANDAL, T.; MAITY, S.; DASGUPTA, D.; DATTA, S. **Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment**. Desalination, v. 250, p. 87-94, 2010.

Manual de Saneamento. 3ª ed. rev. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 408p., 2004.

MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates**. Journal of Hazardous Materials B, v. 123, p. 181-186, 2005.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. **Nutrientes de Esgoto Sanitário: Utilização e Remoção**. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

NAVAL, L. P.; WANDERLEY, T. F. **Avaliação de sistemas de tratamento de esgotos através da aplicação de análise probabilística**. Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. San Juan, p.22-27, 2004.

NUVOLARI, A. **Esgoto Sanitário: Coleta, Transporte, Tratamento e Reúso Agrícola**. 1ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

OLIVEIRA, R. SILVA, S. A. Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residárias. ABES: Rio de Janeiro, 2006. 1ª ed., 266p.

PESSOA, C. A.; JORDÃO, E. P. **Tratamento de Esgotos Domésticos - Vol. 1 – Concepções Clássicas**. BNH/ABES/CETESB, Rio de Janeiro, 1995.

PFEIFFER, W. **Processos de oxidação por via úmida Ativada para eliminação de substâncias persistentes contidas na água e em efluentes**. Comunicado Técnico da FIGAWA, p.19, 1997.

PIOTTO, Z. C. **Regeneração do potencial de coagulação de lodos químicos de estações de tratamento de água para reutilização no tratamento físico-químico de diferentes tipos de águas residuárias**. Dissertação (Mestrado). Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 1995.

REYNOL, F. **Algas e plantas aquáticas são fontes promissoras de biocombustíveis e ainda limpam a água**. Disponível em: <<http://www.ecodebate.com.br/2010/08/12/algas-e-plantas-aquaticas-sao-fontes-promissoras-de-biocombustiveis-e-ainda-limpam-a-agua/>>. Acesso em: 26/01/2011.

ROCHA, M. L. A. F.; RIBEIRO, E. NO.; VERONEZ, F. A.; RORIZ, G. M.; GONÇALVES, R. F. **Polimento do efluente de lagoas facultativas através de coagulação/floculação/decantação**. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

SALGADO, B. C. B. **Descoloração de efluentes têxteis via processos oxidativos avançados Fenton e fotoassistidos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental, Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, 164p, 2009.

SILVA, J. C. C.; GOMES, R. B.; PIMENTEL, F. C. R.; JÚNIOR, A. O. S. B.; TORRES, I. M. M. **Estudo complementar de caso brasileiro – Conjunto Renascer – Fortaleza – Estado do Ceará**. Sistemas Integrados de Tratamento e Usos de Águas Residuárias na América Latina: Realidade e Potencial, Convênio IDRC – OPS, HEP, CEPIS, 2002.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados**. Cadernos Teóricos da UNICAMP-SP, v. 3, p. 1-84, 2004.

TESSARO, E. P. **Avaliação de processos oxidativos para o tratamento ambientalmente adequado de fluidos de corte**. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação do Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP, 2008.

VON SPERLING, M. **Lagoas de estabilização**. 2 ed. – Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1986.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 3ª ed., Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

WHO. World Health Organization. **Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture. Report of a Scientific Group Meeting**. Technical Report Series, n. 778, Geneva, 1989.

YETILMEZSOY, K.; SAKAR, S. **Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation**. Journal of Hazardous Materials v. 151, p. 547-558, 2008.

YONAR, T.; KESTIOGLU, K.; AZBAR, N. **Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 67, p. 223–228, 2006.