

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU**

**TRATAMENTO DE MANIPUEIRA DE FECULARIA UTILIZANDO
PROCESSOS OXIDATIVOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO,
OZÔNIO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

PAULO HENRIQUE MENDONÇA PINTO

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp - Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU-SP
Dezembro – 2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**TRATAMENTO DE MANIPUEIRA DE FECULARIA UTILIZANDO
PROCESSOS OXIDATIVOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO,
OZÔNIO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

PAULO HENRIQUE MENDONÇA PINTO

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Cabello

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da Unesp - Câmpus de Botucatu,
para obtenção do título de Doutor em
Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU-SP
Dezembro – 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

P659t Pinto, Paulo Henrique Mendonça, 1970-
Tratamento de manipueira de fecularia utilizando processos oxidativos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta / Paulo Henrique Mendonça Pinto. - Botucatu : [s.n.], 2013
xiv, 142 f. : ils. color., grafs., tabs., fots. color.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, 2013
Orientador: Cláudio Cabello
Inclui bibliografia

1. Manipueira. 2. Mandioca - Indústria. 3. Fertirrigação. 4. Biodigestão. I. Cabello, Cláudio. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônomicas. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CAMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: “TRATAMENTO DE MANIPUEIRA DE FECULARIA UTILIZANDO
PROCESSOS OXIDATIVOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO,
OZÔNIO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA”

ALUNO: PAULO HENRIQUE MENDONÇA PINTO

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO CABELLO

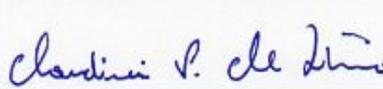
Aprovado pela Comissão Examinadora



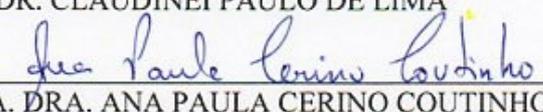
PROF. DR. CLAUDIO CABELLO



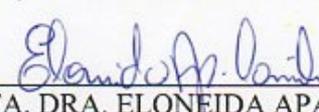
PROF. DR. MANOEL LIMA DE MENEZES



PROF. DR. CLAUDINEI PAULO DE LIMA



PROFA. DRA. ANA PAULA CERINO COUTINHO



PROFA. DRA. ELONEIDA APARECIDA CAMILI

Data da Realização: 18 de dezembro de 2013.

Aos meus pais Vanda e José Augusto;

À minha irmã Jaqueline e minha sobrinha Júlia;

À minha Esposa Ana Lúcia Fernandes Freire.

Aos meus amidos da FATEC de Ourinhos.

Pelo apoio, estímulo e compreensão, nos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e pelas oportunidades.

Os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho, e em especial:

À Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA), UNESP, Campus de Botucatu, pela oportunidade concedida para cursar e concluir o Doutorado.

Ao Prof^o Dr^o Cláudio Cabello, pela amizade, orientação e valiosa dedicação desde o mestrado.

Ao Centro de Raízes e Amidos Tropicais – CERAT pelo uso das estruturas durante a realização deste trabalho.

À Technoamido Indústria e Comércio de Amido e derivados Ltda, pelo fornecimento do substrato utilizado neste trabalho.

A Prof^a Dr^a Magali Leonel pelo auxílio na elaboração dos planejamentos experimentais.

Aos amigos do CERAT, Alessandra, Juliana, Danilo e Élder.

Ao Luís Henrique Urbano, pela imensa ajuda nas análises.

SUMÁRIO

	Páginas
LISTA DE TABELAS.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO.....	1
SUMMARY.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	5
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	7
2.1 A Cultura da mandioca.....	7
2.2 Composição das raízes de mandioca.....	8
2.3 Panorama nacional da produção de mandioca.....	10
2.4 O mercado consumidor de mandioca.....	12
2.5 Industrialização da mandioca.....	17
2.6 Processamento da fécula da mandioca.....	17
2.7 Subprodutos da produção de fécula.....	20
2.8 Caracterização do efluente líquido do processamento da mandioca.....	22
2.9 Alternativas para o tratamento dos efluentes líquidos de fecularia.....	25
2.9.1 Biodigestão anaeróbia.....	26
2.9.2 Fatores interferentes na digestão anaeróbia.....	29
2.9.2.1 Temperatura.....	29
2.9.2.2 pH.....	29
2.9.2.3 Acidez e alcalinidade.....	30
2.10 Pesquisas com biodigestão de efluentes líquidos de fecularia.....	30
2.11 Fertirrigação.....	33
2.12 Legislação sobre efluentes industriais.....	34
2.13 Processos oxidativos avançados.....	39
2.13.1 Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	40
2.13.1.1 Recomendação de segurança e saúde no trabalho com peróxido de hidrogênio.....	42
2.13.2 Ozônio.....	43
2.13.2.1 Recomendações de segurança e saúde no trabalho com ozônio.....	44
2.13.3 Radiação ultravioleta.....	45
2.13.3.1 Recomendações de segurança e saúde no trabalho com radiação ultravioleta.....	47
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	49
3.1 Local da pesquisa.....	49
3.2 Matéria-prima.....	49
3.3 Caracterização da manipueira de fecularia utilizada no experimento.....	51

3.4	Metodologia analítica.....	51
3.4.1	Determinação da temperatura.....	51
3.4.2	Determinação do potencial hidrogeniônico (pH).....	51
3.4.3	Demanda química de oxigênio (DQO).....	51
3.4.4	Determinação dos sólidos totais (ST).....	52
3.4.5	Determinação dos sólidos voláteis (SV).....	52
3.4.6	Determinação dos sólidos fixos (SF).....	53
3.4.7	Determinação dos sólidos sedimentáveis (SS).....	53
3.4.8	Determinação do carbono orgânico total (COT).....	53
3.4.9	Determinação da condutividade elétrica.....	53
3.4.10	Determinação da turbidez.....	54
3.4.11	Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio.....	54
3.4.12	Determinação da intensidade da radiação no fotoreator.....	55
3.4.13	Determinação da produção de ozônio.....	55
3.4.14	Determinação da eficiência de remoção de matéria orgânica.....	57
3.5	Análises estatísticas.....	57
3.6	Desenvolvimento do experimento.....	58
3.7	Fotoreator de radiação ultravioleta.....	58
3.8	Ensaio com ozônio.....	60
3.9	Primeiro ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, em meio alcalino.....	61
3.9.1	Delineamento experimental.....	62
3.10	Segundo ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato tratado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, em meio ácido.....	64
3.10.1	Delineamento experimental.....	64
3.11	Terceiro ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato tratado com ozônio, sem radiação ultravioleta e, em meio alcalino.....	66
3.11.1	Delineamento experimental.....	66
3.12	Quarto ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato, tratado com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	68
3.12.1	Delineamento experimental.....	69
3.13	Quinto ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato, tratado com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	71
3.13.1	Delineamento experimental.....	71
3.14	Sexto ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato, tratado com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	72

3.14.1	Delineamento experimental.....	73
3.15	Sétimo ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato, tratado com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	75
3.15.1	Delineamento experimental.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1	Caracterizações físico-químicas do substrato utilizado no experimento...	78
4.2	Condicionamento do substrato.....	79
4.3	Avaliação da potência das lâmpadas do fotoreator.....	82
4.4	Primeiro ensaio – Experimento com H ₂ O ₂ /UV – em meio alcalino.....	83
4.4.1	Caracterização física e química do substrato tratado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	87
4.5	Segundo ensaio – Experimentos com H ₂ O ₂ /UV – em meio ácido.....	89
4.5.1	Caracterização física e química do substrato tratado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	94
4.6	Ensaio de oxidação na presença de ozônio.....	96
4.6.1	Calibração do gerador de ozônio.....	96
4.6.2	Terceiro experimento - Ensaio com ozônio em meio alcalino.....	97
4.6.2.1	Caracterização física e química do substrato tratado com ozônio em meio alcalino.....	102
4.6.3	Quarto experimento – Ensaio com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	104
4.6.3.1	Caracterização física e química do substrato tratado com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	108
4.6.4	Quinto experimento – Ensaio com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	110
4.6.4.1	Caracterização física e química do substrato tratado com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino....	114
4.6.5	Sexto experimento - Ensaio com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	116
4.6.5.1	Caracterização física e química do substrato tratado com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	123
4.6.6	Sétimo experimento – Ensaio com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta, em meio alcalino.....	125
4.6.6.1	Caracterização física e química do substrato tratado com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	129
5	CONCLUSÕES.....	132
6	REFERÊNCIAS.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição média da raiz da mandioca.....	9
Tabela 2: Composição média dos produtos sólidos do cultivo e processamento da mandioca.....	21
Tabela 3: Composição da água de lavagem das raízes de mandioca.....	23
Tabela 4: Composição máxima e mínima de águas de processamento de mandioca.....	25
Tabela 5: Concentração máxima de elementos permitidos em água de irrigação.....	35
Tabela 6: Caracterização de solos tratados com manipueira.....	39
Tabela 7: Concentrações das soluções de peróxido de hidrogênio, riscos associados e possíveis aplicações.....	43
Tabela 8: Limites de exposição ocupacional ao ozônio em função da classificação do trabalho.....	45
Tabela 9: Duração máxima de exposição permitida à radiação ultravioleta em função de irradiância efetiva.....	47
Tabela 10: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia, tratadas em meio alcalino com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.....	62
Tabela 11: Planejamento experimental completo 2 ² com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, em meio alcalino com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.....	63
Tabela 12: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia, tratadas em meio ácido com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.....	65
Tabela 13: Planejamento experimental completo 2 ² com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, em meio ácido com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.....	65
Tabela 14: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia tratadas com ozônio em meio alcalino.....	67
Tabela 15: Planejamento experimental completo 2 ² com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com ozônio em meio alcalino.....	67
Tabela 16: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia tratadas com ozônio e radiação ultravioleta, em meio ácido.....	69

Tabela 17: Planejamento experimental completo 2^2 com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	70
Tabela 18: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia tratadas com ozônio e radiação ultravioleta, em meio alcalino.....	72
Tabela 19: Planejamento experimental completo 2^2 com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	72
Tabela 20: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia, tratadas com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	73
Tabela 21: Planejamento experimental completo 2^3 com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	74
Tabela 22: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia, tratadas em meio alcalino com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.....	75
Tabela 23: Planejamento experimental completo 2^3 com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	76
Tabela 24: Caracterização física e química de 20 amostras brutas de manipueira de fecularia, utilizadas no experimento.....	78
Tabela 25: Composição média de micro e macro nutrientes, de 20 amostras de substratos e, utilizados no experimento.....	79
Tabela 26: Caracterizações físicas e químicas dos substratos, após os processos de decantação e filtração, utilizados nos experimentos.....	79
Tabela 27: Valores médios de turbidez de amostras brutas de manipueira e amostras decantadas e filtradas, utilizadas nos experimentos.....	81
Tabela 28: Tabela dos percentuais de redução da carga orgânica dos experimentos realizados com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	83
Tabela 29: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	84
Tabela 30: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	85
Tabela 31: Caracterização física e química do substrato do tratado no ensaio com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3 e radiação ultravioleta em pH 7,0.....	88
Tabela 32: Composição de micro e macro nutrientes do substrato do tratado no ensaio com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3 e radiação ultravioleta em pH 7,0.....	89
Tabela 33: Tabela de percentuais de redução de carga orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, realizados em meio ácido, nos tempos avaliados.....	90

Tabela 34: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	91
Tabela 35: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	91
Tabela 36: Caracterização física e química do substrato tratado com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3 e radiação ultravioleta em pH 2,4.....	95
Tabela 37: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3 e radiação ultravioleta em pH 2,4.	96
Tabela 38: Produção de ozônio em função da vazão de saída de mistura gasosa.....	96
Tabela 39: Tabela dos percentuais de redução da carga orgânica, expressa em carbono orgânico total, dos experimentos realizados com ozonização em meio alcalino, nos tempos avaliados.....	98
Tabela 40: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com ozônio em meio alcalino.....	99
Tabela 41: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com ozônio em meio alcalino.....	100
Tabela 42: Caracterização física e química do substrato tratado com dosagem de ozônio de 1,49g O ₃ H ⁻¹ , em meio com pH igual a 11,0.....	103
Tabela 43: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com dosagem de ozônio igual a 1,49g O ₃ H ⁻¹ , em meio com pH corrigido para 11,0.....	103
Tabela 44: Tabela dos percentuais de redução de matéria orgânica expressa em carbono orgânico total, dos experimentos realizados com ozonização e radiação ultravioleta, em meio ácido.....	104
Tabela 45: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	105
Tabela 46: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	106
Tabela 47: Caracterização física e química do substrato tratado com dose de ozônio igual a 1,49g O ₃ H ⁻¹ , radiação ultravioleta e, com pH 6,6.....	109
Tabela 48: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com dose de ozônio igual a 1,49g O ₃ H ⁻¹ , radiação ultravioleta e, com pH 6,6.....	110
Tabela 49: Tabela dos percentuais de redução de carga orgânica expressa em carbono orgânico total, dos experimentos de ozonização e radiação ultravioleta, realizados em meio alcalino nos tempos avaliados.....	111
Tabela 50: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	112
Tabela 51: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	112
Tabela 52: Caracterização física e química do substrato tratado dose de ozônio igual à 1,98g O ₃ H ⁻¹ e radiação ultravioleta, em meio com pH igual a 10,5.....	115
Tabela 53: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado dose de ozônio igual à 1,98g O ₃ H ⁻¹ e radiação ultravioleta, com pH 10,5.....	115

Tabela 54: Tabela dos percentuais de redução de carga orgânica expressa em carbono orgânico total, dos experimentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta, realizados em meio ácido, nos tempos avaliados.....	117
Tabela 55: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	118
Tabela 56: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	119
Tabela 57: Caracterização física e química do substrato tratado com relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,9; dose de ozônio igual a 1,98g O ₃ H ⁻¹ e radiação ultravioleta, em pH 3,0.....	124
Tabela 58: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,9; dose de ozônio igual a 1,98g O ₃ H ⁻¹ e radiação ultravioleta, em pH 3,0.....	124
Tabela 59: Tabela dos percentuais de redução de carga orgânica expressa em carbono orgânico total, dos experimentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta, realizados em meio alcalino.....	125
Tabela 60: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	126
Tabela 61: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	127
Tabela 62: Caracterização física e química do substrato tratado com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 2,1; 1,0g H ⁻¹ de O ₃ , e radiação ultravioleta, em pH 7,5.	130
Tabela 63: Composição de micro e macro nutrientes do ensaio com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 2,1; 1,0g H ⁻¹ de O ₃ , e radiação ultravioleta, em pH 7,5.....	130
Tabela 64: Eficiências da redução de matéria orgânica, expressas em carbono orgânico total, para as amostras de efluentes condicionados, utilizados nos experimentos.....	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição das fecularias no Brasil.....	10
Figura 2: Produção Brasileira de raízes de mandioca - Período 2010/2012	11
Figura 3: Potencialidade do uso do amido no Brasil.....	13
Figura 4: Evolução da produção brasileira de amido de mandioca.....	14
Figura 5: Exportações Brasileiras de fécula de mandioca nos anos de 2011 e 2012.....	15
Figura 6: Exportações Brasileiras de dextrinas e amidos modificados nos anos de 2011 e 2012.....	16
Figura 7: Exportações e importações Brasileiras de dextrinas e amidos modificados no ano de 2012.....	16
Figura 8: Fluxograma de processamento da fécula de mandioca.....	18
Figura 9: Fluxograma da digestão anaeróbia.....	27
Figura 10: Fluxograma do processo de coleta e preparo do substrato utilizado nos experimentos.....	50
Figura 11: Representação da disposição dos equipamentos utilizados, para determinação da produção de ozônio.....	56
Figura 12: Fotoreator de radiação ultravioleta utilizado nos experimentos.....	58
Figura 13: Espectro de emissão de radiação das lâmpadas utilizados no fotoreator.....	59
Figura 14: Disposição dos equipamentos utilizados nos ensaios envolvendo radiação ultravioleta.....	59
Figura 15: Gerador de ozônio utilizado nos experimentos envolvendo ozonização.....	60
Figura 16: Representação da disposição dos equipamentos utilizados nos ensaios com ozônio.....	61
Figura 17: Gráficos de blocos referentes às concentrações de matéria orgânica expressa em DQO e COT do substrato bruto e após o processo de decantação e filtração.....	80
Figura 18: Gráfico de blocos com os valores de turbidez das amostras brutas e decantadas dos substratos utilizados no experimento.....	81
Figura 19: Gráfico de blocos com os valores dos sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) das amostras brutas e amostras decantadas.....	82
Figura 20: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	84

Figura 21: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	86
Figura 22: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	86
Figura 23: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manipueira, tratada com H ₂ O ₂ e radiação ultravioleta meio alcalino.....	87
Figura 24: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	88
Figura 25: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica nos tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, em meio ácido.....	90
Figura 26: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	92
Figura 27: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	93
Figura 28: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manipueira, tratada com H ₂ O ₂ e radiação ultravioleta em meio ácido.....	93
Figura 29: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	94
Figura 30: Amostras do substrato bruto, amostra do substrato decantado e filtrado e amostra do substrato tratado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.....	95
Figura 31: Gráfico da produção de ozônio em função da vazão de saída da mistura gasosa.....	97
Figura 32: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos realizados com ozônio, em meio alcalino.....	99
Figura 33: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com ozônio em meio alcalino.....	101
Figura 34: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com ozônio em meio alcalino.....	101
Figura 35: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com ozônio em meio alcalino.....	102
Figura 36: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	105
Figura 37: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	107
Figura 38: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	107

Figura 39: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em carbono orgânico total de manipueira, tratada com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	108
Figura 40: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	109
Figura 41: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	111
Figura 42: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	113
Figura 43: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	114
Figura 44: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	114
Figura 45: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	118
Figura 46: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para o tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	120
Figura 47: Gráfico com os valores observados e valores preditos para o tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	120
Figura 48: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manipueira, tratada com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido para as variáveis independentes, peróxido de hidrogênio e pH.....	121
Figura 49: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manipueira, tratada com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido para as variáveis independentes, ozônio e pH.....	122
Figura 50: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manipueira, tratada com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido para as variáveis independentes, ozônio e peróxido de hidrogênio.....	122
Figura 51: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.....	123
Figura 52: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino, nos tempos avaliados.....	126
Figura 53: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.....	128

- Figura 54:** Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino..... 128
- Figura 55:** Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino..... 128

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- COT – Carbono orgânico total.
- COT_f – Carbono orgânico total, final.
- COT_i – Carbono orgânico total, inicial.
- CV – Coeficiente de variação.
- DP – Desvio padrão.
- DQO – Demanda química de oxigênio.
- g h⁻¹ – Gramas por hora.
- HCl – Ácido Clorídrico.
- H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio.
- L h⁻¹ – Litros por hora.
- L min⁻¹ – Litros por minuto.
- mg L⁻¹ - Miligrama por litro
- mL L⁻¹ – mililitros por litro.
- mS – Mili Siemens
- N – Normalidade.
- NaOH – Hidróxido de sódio.
- OH - radical hidroxila.
- O₃ – Ozônio.
- pH – Potencial hidrogeniônico.
- POA's - Processos Oxidativos Avançados.
- SF – Sólidos fixos.
- SS – Sólidos sedimentáveis.
- ST – Sólidos totais.
- SV – Sólidos voláteis.
- UNT – Unidade nefelométrica de turbidez.
- UV - ultravioleta.

RESUMO

O crescente consumo de água somado às exigências legais para uso sustentável dos recursos hídricos é visto como preocupação universal. A produção de fécula de mandioca utiliza grandes volumes de água e conseqüentemente gera quantidades expressivas de efluentes líquidos que, necessitam de tratamentos adequados para seu reúso ou descarte no meio ambiente. A maioria das pesquisas para o tratamento dos efluentes de empresas processadoras de mandioca é baseada em biodigestão anaeróbia. O objetivo do presente trabalho foi propor e avaliar um processo inovador para redução de matéria orgânica do efluente líquido de fecularia, através de processos oxidativos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta. Para o desenvolvimento dos ensaios, o substrato utilizado foi coletado diretamente em empresa processadora de mandioca e, passou por processos de decantação e filtração antes dos ensaios. Foi utilizado um fotoreator com volume útil de 6,2 litros contendo duas lâmpadas ultravioleta com potência de 75W, um gerador de ozônio com capacidade de produção de $10\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$ e solução de peróxido de hidrogênio 50% (p/p). Os ensaios foram realizados em meios ácido e alcalino, com tempo de tratamento de 420 minutos.. Estes processos promoveram reduções de matéria orgânica superiores a 50%. A dosagem de peróxido de hidrogênio foi determinada em função da demanda química de oxigênio. O ensaio com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino promoveu redução de 50,1% de matéria orgânica (com pH igual a 7,0 e relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ igual a 3). Entretanto, meio ácido a eficiência foi

de 92,1% (pH igual 2,4 e relação H_2O_2/DQO igual a 3). O ensaio com ozônio sem radiação ultravioleta em meio alcalino promoveu redução de 66,0% (pH igual a 11,0 e dosagem de ozônio igual a $1,49g\ h^{-1}$). O ensaio com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido promoveu redução de 41,8% (pH igual a 6,6 e dosagem de ozônio igual a $1,49g\ h^{-1}$). O ensaio com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino promoveu redução de 80,8% (pH igual a 10,5 e dosagem de ozônio igual a $1,98g\ h^{-1}$). O ensaio com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido promoveu redução de 71,4% (pH igual a 3,0, relação H_2O_2/DQO igual a 3,9 e dosagem de ozônio igual a $1,98g\ h^{-1}$). O ensaio com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino, promoveu redução de 87,8%, com pH igual a 7,5; relação H_2O_2/DQO igual a 2,1 e dosagem de ozônio igual a $1,0g\ h^{-1}$).

Palavras chave: Manipueira, processos oxidativos, mandioca.

CASSAVA WASTEWATER TREATMENT BY OXIDATIVE PROCESS WITH HYDROGEN PEROXIDE, OZONE AND ULTRAVIOLET RADIATION. Botucatu, 2013. 142p.

Tese (Doutorado em Agronomia / Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: PAULO HENRIQUE MENDONÇA PINTO

Adviser: CLAUDIO CABELLO

SUMMARY

The increasing consumption of water and the legal requirements for sustainable use of water resources is seen as a universal concern. The production of cassava starch uses large volumes of water and consequently generates significant amounts of wastewater that require proper treatments for their reuse or discharge to the environment. Most of the research for the treatment of effluents from cassava processing companies is done with anaerobic digestion. The aim of this paper was to evaluate an innovative process for organic load reduction of cassava wastewater, through oxidation processes with hydrogen peroxide, ozone and ultraviolet radiation. For the development of the tests, we used a photoreactor with a volume of 6.2 liters with two UV lamps with 75W, an ozone generator with capacity of $10\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$ and hydrogen peroxide solution - 50 % (w/w). Assays were performed in acidic and alkaline medium, with a treatment time of 420 minutes. The substrate used was collected in cassava processing company and went through processes of sedimentation and filtration before the testing. These processes provided reduction of organic matter higher than 50%. The dosage of hydrogen peroxide was determined by the COD. The test with hydrogen peroxide and ultraviolet radiation in alkaline medium provided reduction of 50.1% organic matter (with pH 7.0 and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ ratio equal to 3). In an acidic medium, the efficiency was 92.1 % (pH 2.4 and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ ratio equal to 3). The ozone test with no ultraviolet radiation in alkaline promoted reduction of 66.0 % (pH 11.0 and ozone dosage equal to 1.49 g h^{-1}). The test with ozone and ultraviolet radiation in acid medium promoted reduction of 41.8 % (pH 6.6 to ozone dosage equal to 1.49 g h^{-1}). The test with ozone and ultraviolet radiation in alkaline medium promoted reduction of 80.8 % (pH 10.5 and ozone dosage equal to 1.98 g h^{-1}). The test with hydrogen peroxide, ozone and ultraviolet radiation in acid promoted reduction of 71.4 % (pH 3.0, compared $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ equal to 3.9 and ozone dosage equal to 1.98 g h^{-1}).

The test with hydrogen peroxide , ozone and ultraviolet radiation in alkaline medium, caused a reduction of 87.8 %, with pH 7.5; H₂O₂/COD ratio equal to 2.1 and ozone dosage equal to 1.0 g h⁻¹).

Keywords: Cassava wastewater, oxidative process, cassava.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional somado a intensa atividade industrial resulta em múltiplos impactos na qualidade da água superficial e subterrânea e o seu tratamento. Como consequência, nos últimos anos, a imposição de leis ambientais mais severas e a maior conscientização sobre os riscos iminentes à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais, têm motivado esforços para minimizar o risco de contaminação das águas, através de avanços tecnológicos no tratamento e gestão das águas, além de métodos de monitoramento mais avançados.

A contaminação de águas naturais tem sido apontado como um dos maiores problemas da sociedade moderna e, existe um grande interesse de ordem econômica, sanitária e social para que os efluentes domésticos e industriais sejam submetidos a tratamentos adequados antes do seu lançamento em corpos aquáticos (CORDI, et al, 2008).

O elevado consumo de água no processamento de mandioca, a geração de grandes volumes de efluentes somada às exigências legais tem obrigado as empresas a reavaliar seus processos produtivos de forma a melhorar a eficiência, maximizar o aproveitamento de recursos, tratar e dispor adequadamente seus resíduos.

O estudo de novas alternativas para o tratamento dos efluentes industriais tem aumentado, pois o preço da água utilizada tem aumentado

consideravelmente. Como consequência, tem-se a possibilidade do reuso do efluente tratado que poderá refletir em benefícios econômicos, ambientais e políticos (PERATHONER, CENTI, 2005).

Apesar dos grandes avanços tecnológicos para o tratamento de efluentes líquidos, a indústria da mandioca faz parte de um segmento que ainda não permite grandes investimentos em sistemas complexos para tratamento de seus efluentes entretanto, existe a preocupação com a reutilização dos efluentes tratados ou sua disposição no meio ambiente.

As pesquisas sobre tratamento de efluentes de agroindústrias têm mostrado que os processos biológicos são considerados uma alternativa para o tratamento de resíduos gerados pelas fecularias, porém sua grande dependência de fatores climáticos e as dificuldades de automação têm inviabilizado a implantação destes sistemas.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo utilizados como uma alternativa eficaz na mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos. Eles são capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas. O termo POA é usado para definir o processo em que radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência do tratamento de redução da carga orgânica da manipueira de fecularia, através de processos oxidativos, utilizando peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A exploração e o cultivo da mandioca no Brasil são mais antigos que a própria história do País. Conta a história que os indígenas que habitavam os países antes da colonização, ofereceram a seus colonizadores produtos de alimentação e bebidas feitos a partir de mandioca, provando que a cultura da raiz era uma atividade agrícola e meio de subsistência dos primeiros habitantes do Brasil (CONCEIÇÃO,1986).

A mandioca, devido à sua elevada adaptabilidade, é uma planta extremamente cultivada no Brasil sob condições climáticas diversas, desde a zona tropical úmida da Amazônia brasileira, passando pela região semiárida do Nordeste até o extremo sul do país, com clima subtropical e invernos frios, onde outras espécies amiláceas não se desenvolvem com a mesma desenvoltura. A mandioca, produto muito apreciado pela culinária brasileira, pode ser utilizada diretamente para o consumo ou, direcionada para as indústrias de fabricação de farinha de mandioca ou fécula.

2.1 A Cultura da mandioca

Originária da América do Sul, a mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) constitui um dos principais alimentos energéticos para cerca de 500 milhões de pessoas, sobretudo nos países em desenvolvimento, onde é cultivada em pequenas áreas com baixo nível tecnológico.

Mais de 80 países produzem mandioca, sendo que o Brasil participa com mais de 15 % da produção mundial. De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do País, em área cultivada. (IBGE, 2009).

A mandioca (*Manihot esculenta* Cranz) é uma raiz de origem ameríndia e brasileira, tendo se propagado por toda a América. Também foi levada para a África e Ásia pelos colonizadores portugueses e espanhóis (SILVA, 1996).

Segundo Olsen e Schaal (1999), a mandioca é a principal raiz colhida para milhões de pessoas que vivem entre os trópicos e também é a principal fonte de carboidratos para a África e a sexta no *ranking* mundial.

Apesar desta imensa importância, a mandioca tem recebido menos atenção pelos pesquisadores que outras raízes tropicais, recebendo o status de “raiz órfã” (OLSEN; SCHAAL, 1999).

Esta cultura desempenha um papel importante, não só como fonte de carboidratos para muitos povos, mas também como matéria-prima para diversos produtos, como os amidos modificados e recentemente a produção de etanol.

2.2 Composição das raízes de mandioca

As raízes de mandioca são compostas, basicamente, por água e carboidratos. Em termos nutricionais, é importante fonte de energia.

Um dos fatores que determina a forma de aproveitamento das raízes de mandioca é seu teor de compostos cianogênicos, variável para diferentes cultivares de mandioca. Estes compostos presentes em todas as partes da planta são potencialmente tóxicos. Assim, as raízes de cultivares que apresentam baixo teor de compostos cianogênicos, popularmente denominadas de mandiocas “mansas” ou “aipins”, podem ser consumidas cozidas ou fritas. As raízes de cultivares com alto teor de compostos cianogênicos, denominadas mandiocas “bravas”, são destinadas ao processamento industrial, principalmente na forma de farinha e fécula.

As raízes de mandioca possuem ainda compostos que, em presença de oxigênio, levam à formação de estrias escuras nas raízes (deterioração fisiológica). Assim, o processamento das raízes deve ocorrer no máximo até 2 ou 3 dias após a colheita conforme a variedade, o manuseio pós-colheita (ocorrência de danos mecânicos, exposição

à luz solar ou à temperaturas elevadas) e o produto a ser elaborado (FOLEGATTI e MATSUURA, 2007).

Vários fatores podem afetar o teor de amido da raiz e, conseqüentemente, a produtividade. Viégas (1976) indicou alguns deles, tais como a temperatura, a altitude, a umidade do ar e do solo, a ocorrência de chuvas, a luminosidade, a ação mecânica dos ventos, os tipos de solos e as diferentes variedades utilizadas. Podendo ainda ser acrescentada a esses fatores, a época do plantio, a época da colheita, a idade da planta e até mesmo a metodologia empregada nas análises químicas efetuadas (COCK, 1987).

Dentre os diferentes fatores que podem apoiar as ações que visem melhorar o desempenho do processo industrial, um dos mais importantes é o conhecimento das características da matéria-prima. Deste modo, Oke (1968), citado por Cereda (2001) detalha a composição das raízes de mandioca, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Composição média da raiz da mandioca.

Umidade (%)	71,50
MATÉRIA SECA (%)	
Proteína bruta	0,43
Carboidrato	94,10
Cinzas	2,40
MINERAIS DAS CINZAS (g kg ⁻¹ de matéria seca)	
Nitrogênio	0,84
Fósforo	0,15
Potássio	1,38
Cálcio	0,13
Magnésio	0,04
Sódio	56,00
(mg kg⁻¹ de matéria seca)	
Manganês	12,00
Ferro	18,00
Cobre	8,40
Boro	3,30
Zinco	24,00
Molibidênio	0,90
Alumínio	19,00
Outros	
Oxalato (%)	0,32
HCN (mg 100g ⁻¹)	38,00
Ácido fítico (%)	76,00

Fonte: OKE (1968), citado por CEREDA (2001)

2.3 Panorama nacional da produção de mandioca

A mandioca é uma cultura amplamente difundida no Brasil e sua utilização é feita de duas formas, sendo elas: o uso culinário doméstico ou como matéria-prima industrial, pelo qual se processa a farinha de mandioca, a extração da fécula e a produção do polvilho azedo.

A Figura 1 apresenta a distribuição das fecularias instaladas, por municípios no Brasil e, a produção de mandioca por região.

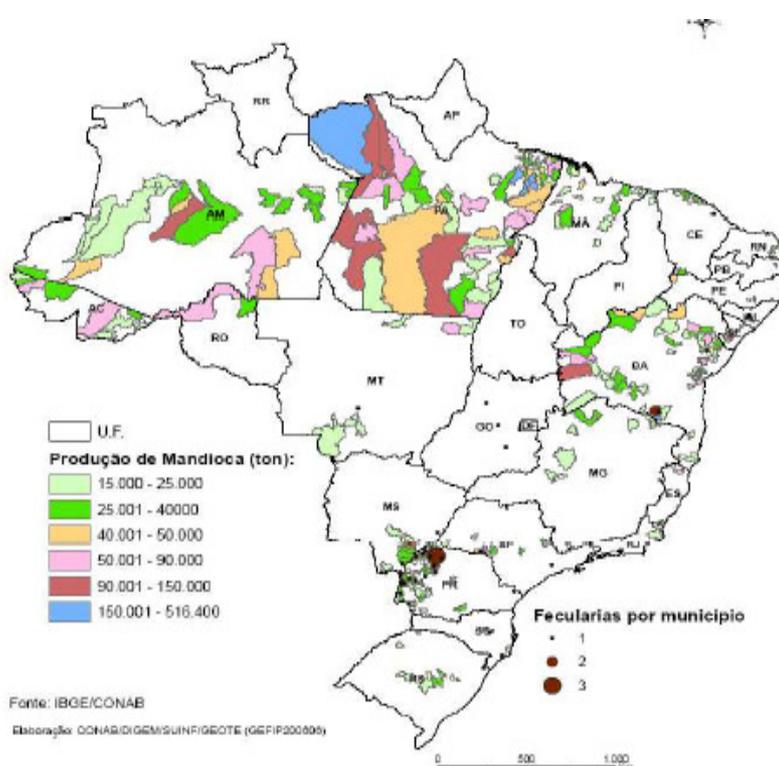


Figura 1: Distribuição das fecularias no Brasil

Fonte: IBGE/CONAB, (2006)

A posição atual do mercado nacional de mandioca, diferentemente da situação do mercado nas décadas de 70 e 80, vem obrigando o setor produtivo a buscar melhorias na produtividade, para ampliação na produção e oferta de raízes.

Segundo dados da FAO (2013), no ano de 2011 o Brasil ocupou a segunda posição na produção mundial de mandioca (10,1% do total).

Cultivada em todas as regiões, a mandioca tem papel importante na alimentação humana e animal, como matéria-prima para inúmeros produtos industriais e na geração de emprego e de renda.

Estima-se que, nas fases de produção primária e no processamento de farinha e fécula, são gerados um milhão de empregos diretos e que a atividade mandioqueira proporciona receita bruta anual equivalente a 2,5 bilhões de dólares e uma contribuição tributária de 150 milhões de dólares; a produção que é transformada em farinha e fécula gera, respectivamente, receitas equivalentes a 600 milhões e 150 milhões de dólares. (EMBRAPA, 2007).

Em função do tipo de raiz, a mandioca pode ser classificada em: 1) de “mesa” - é comercializada na forma *in natura*; e 2) para a indústria, transformada principalmente em farinha, que tem uso essencialmente alimentar, e fécula que, junto com seus produtos derivados, têm competitividade crescente no mercado de amiláceos para a alimentação humana, ou como insumos em diversos ramos industriais tais como o de alimentos embutidos, embalagens, colas, mineração, têxtil e farmacêutica (EMBRAPA, 2007).

A Figura 2 apresenta a produção nacional de raízes de mandioca nos anos de 2010 a 2012, onde se observa um ligeiro acréscimo apenas para a região Sudeste, comparando os últimos três anos e, conseqüentemente a redução produção nacional nas demais regiões pesquisadas, na relação das safras 2012/2011.

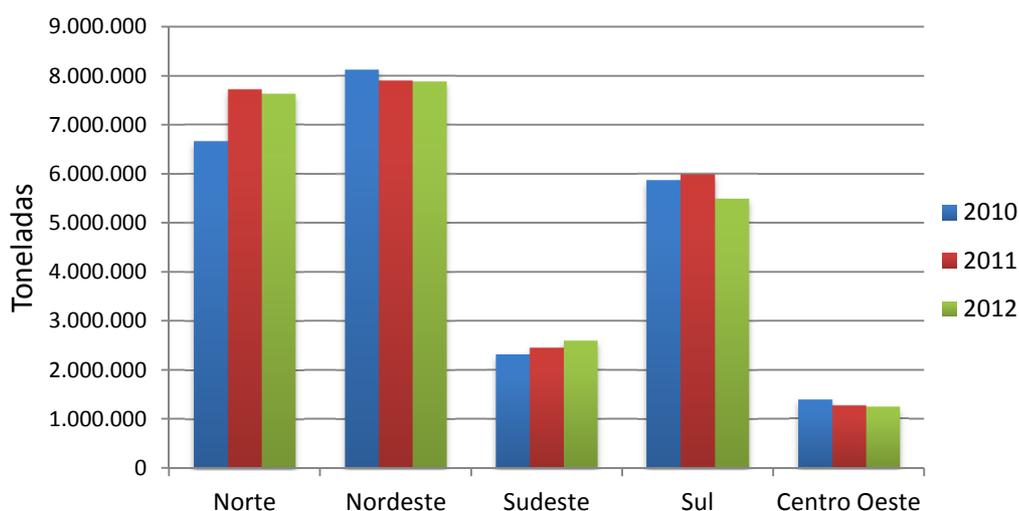


Figura 2 – Produção Brasileira de raízes de mandioca - Período 2010/2012
Fonte: Agriannual, (2013)

A produção brasileira de raízes de mandioca em 2012 foi de 24.313.883 toneladas e, segundo as estimativas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2013) em 2013 haverá elevação da produção da ordem de 0,6%, o que corresponde à produção de 24.445.717 toneladas.

No Estado de São Paulo, segundo dados do IEA - Instituto de Economia Agrícola (2013) a produção de mandioca de mesa do ano de 2012 foi de 188.006 toneladas, valor 1,10% menor que a safra do ano anterior e, as principais regiões produtoras: Mogi Mirim (40.640,0 toneladas – 8,20%), Sorocaba (12.870,0 toneladas – 2,60% e Jaboticabal (11.631,9 toneladas – 2,35%).

A produção de mandioca para uso industrial foi de 1.010.677 toneladas, valor 4,33% menor que a produção do ano de 2011. As principais regiões produtoras foram: Assis (350.350,0 toneladas – 33,17%), Ourinhos (185.050,0 – 17,52%) e Mogi Mirim (91.600,00 – 8,67%). Esta três regiões representam 59,36% da produção do Estado de São Paulo (IEA, 2013).

2.4 O mercado consumidor de mandioca

A grande importância da mandioca, como matéria-prima industrial, é a de ser excelente fonte de amido e seus derivados. O amido acumula-se nas raízes e funciona como uma reserva para os períodos de crescimento e dormência da planta.

O amido pode sofrer modificações físicas, químicas ou enzimáticas, dando-lhe características próprias para aplicações industriais específicas. Entre os mais utilizados podemos citar: Polvilho azedo, amido pré-gelatinizado, amido modificado por ácidos, amido fosfatado, amido oxidado por hipoclorito de sódio, amido inter cruzado ou amido com ligação cruzada, e xarope de glicose.

A cadeia de produção da fécula de mandioca é importante em virtude potencialidade de sua utilização em diversos processos industriais e aplicações.

A Figura 3 apresenta a potencialidade do uso da fécula de mandioca *in natura* ou, como matéria-prima para a indústria de polvilho azedo ou para as indústrias de amidos modificados.

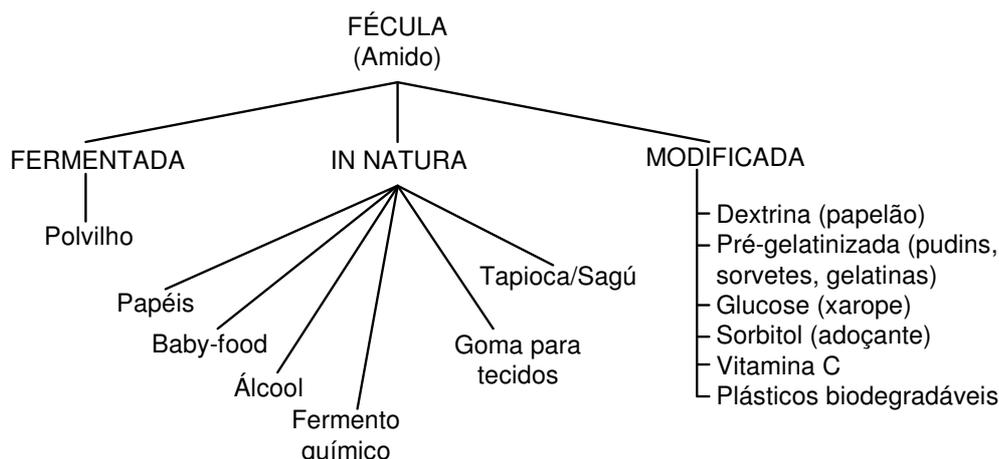


Figura 3: Potencialidade do uso do amido no Brasil.
Fonte: EMBRAPA – Mandioca e Fruticultura, (2003)

A utilização do amido para fins alimentícios se justifica pelas seguintes razões:

- 1) É provido de atributos funcionais que os amidos nativos, normalmente, não possuem. Na mistura para pudim, o amido provém à capacidade espessante, uma textura suave e capacidade de atuar de forma instantânea;
- 2) O amido é uma matéria-prima abundante e fácil e de baixo custo de obtenção;
- 3) A utilização do amido pode representar vantagem econômica quando comparado com outros polímeros como as gomas, que são de alto custo.

O amido de mandioca (fécula) natural possui um sabor suave e pasta clara. O amido, nativo ou modificado, pode ser usado para diversos fins industriais: na indústria de alimentos: como espessante, utiliza as propriedades de gelatinização em cremes, tortas, pudins, sopas, alimentos infantis, molhos, caldos, como recheio, aumento do teor de sólidos em sopas enlatadas, sorvetes, conservas de frutas, preparados farmacêuticos, como ligante, impede a perda de água durante o cozimento em salsichas, carne enlatada, como estabilizante, retenção de água em sorvetes, fermento em pó. É utilizado também para elaboração de produtos de panificação, biscoitos, extrusados e outros.

A Figura 4 apresenta a evolução da produção de fécula de mandioca no período de 1990 a 2009. Segundo a ABAM (2013), a produção de fécula de mandioca em 2009 foi de 583,9,4 mil toneladas, foi a segunda melhor dos últimos 19 anos, perdendo apenas para 2002 onde foram produzidos 667 mil toneladas.

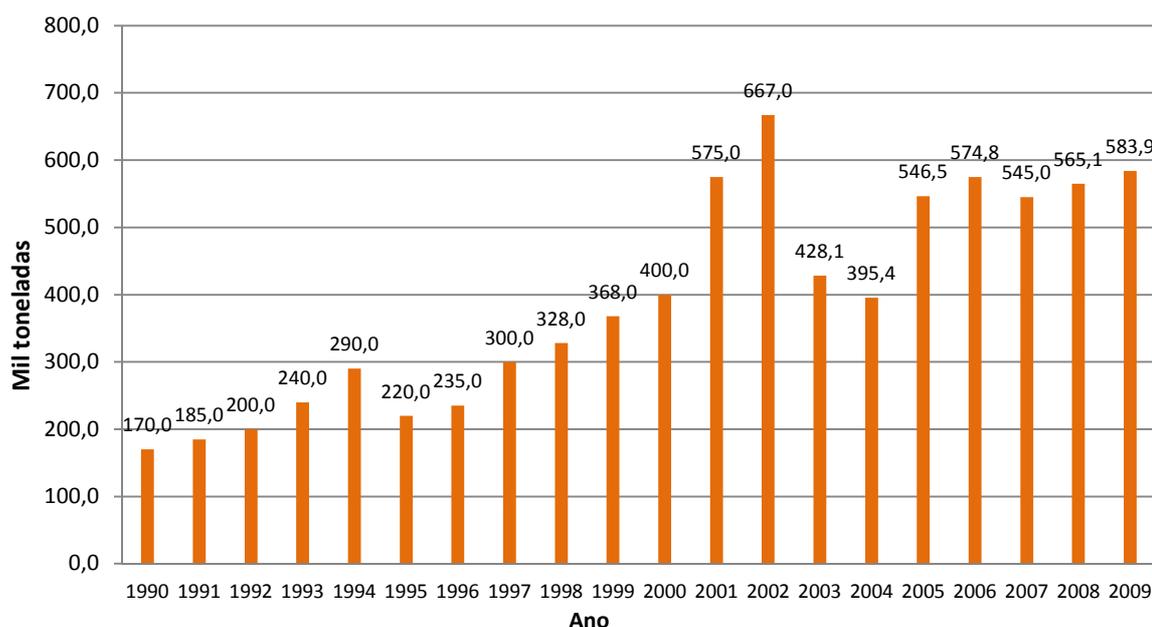


Figura 4: Evolução da produção brasileira de amido de mandioca
Fonte: ABAM, (2013)

Analisando os dados apresentados na Figura 4, a produção brasileira de fécula em 2009 apresentou pequeno crescimento quando comparada ao ano de 2008. Isso é reflexo das quedas dos preços da matéria-prima e consequentemente da fécula, que elevaram sua competitividade frente a amidos substitutos.

Segundo Cardoso (2003), o baixo desempenho da cadeia de fécula do Brasil no mercado de amido interno e externo pode estar associado a problemas de eficácia e eficiência na utilização dos fatores de produção, que necessitam ser analisados conjuntamente.

Phillips (1999) analisando as oportunidades para o setor da mandioca em nível mundial afirma que o aparecimento de novas indústrias, o crescimento das indústrias existentes, as quais podem usar os produtos derivados da mandioca e a possibilidade de substituir importações explicam as expectativas otimistas de crescimento da demanda do setor para os próximos anos.

A exportação Brasileira de fécula de mandioca (Figura 5) no ano de 2012 foi de 7.262,2 toneladas, valor 7,39% maior que o ano de 2011. As grandes oscilações das exportações podem ser justificadas pela elevação do preço interno e a concorrência com amidos de outras fontes, principalmente de milho.

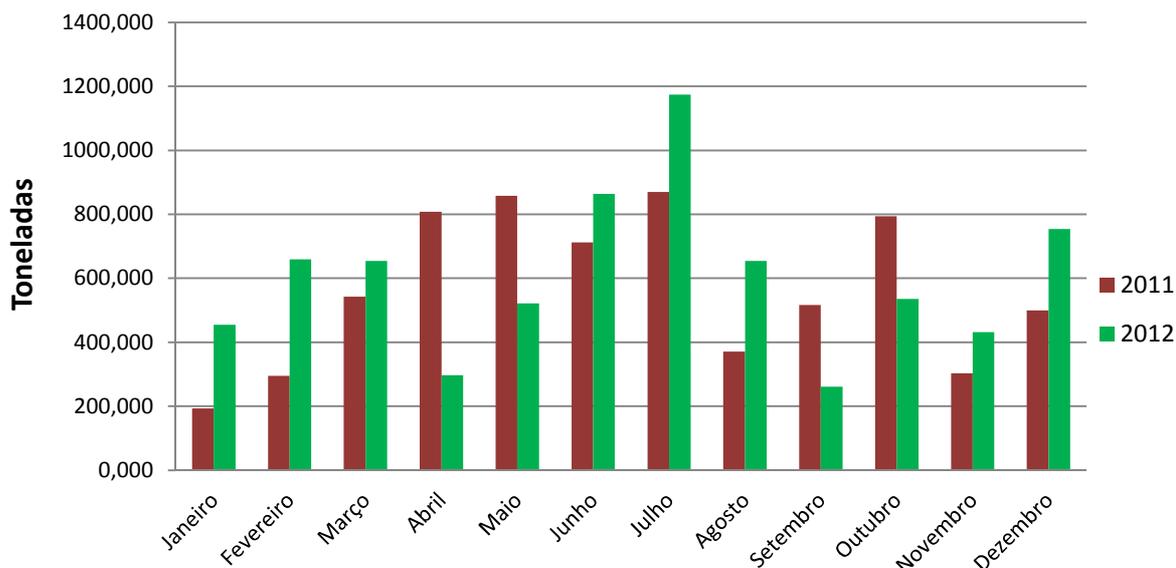


Figura 5: Exportações Brasileiras de fécula de mandioca nos anos de 2011 e 2012.
Fonte: SECEX, (2013)

Conforme dados apresentados na Figura 5, no ano de 2012, as exportações brasileiras de fécula de mandioca foram menores que o ano de 2011, apenas nos meses de abril, maio, setembro e outubro.

O Brasil, apesar de não ter participação significativa no mercado internacional, exporta alguns derivados de mandioca, notadamente a fécula e a farinha de mandioca.

Em dezembro de 2012, as exportações brasileiras de fécula de mandioca foram realizadas pelos estados: Paraná (39,8% do total), Mato Grosso do Sul (33,4%), Santa Catarina (23,6%) e São Paulo (3,1%) e teve como destinos: Bolívia (15,8%), Argentina (14,3%), Estados Unidos (13,6%), África do Sul (10,3%), Uruguai (7,3%), Reino Unido (7,3%), Canadá (6,6%) e Espanha (3,4%) outros países foram destino de 0,8% (CEPEA, 2013).

As exportações brasileiras de amidos modificados, do ano de 2011 e 2012 estão apresentadas na Figura 6.

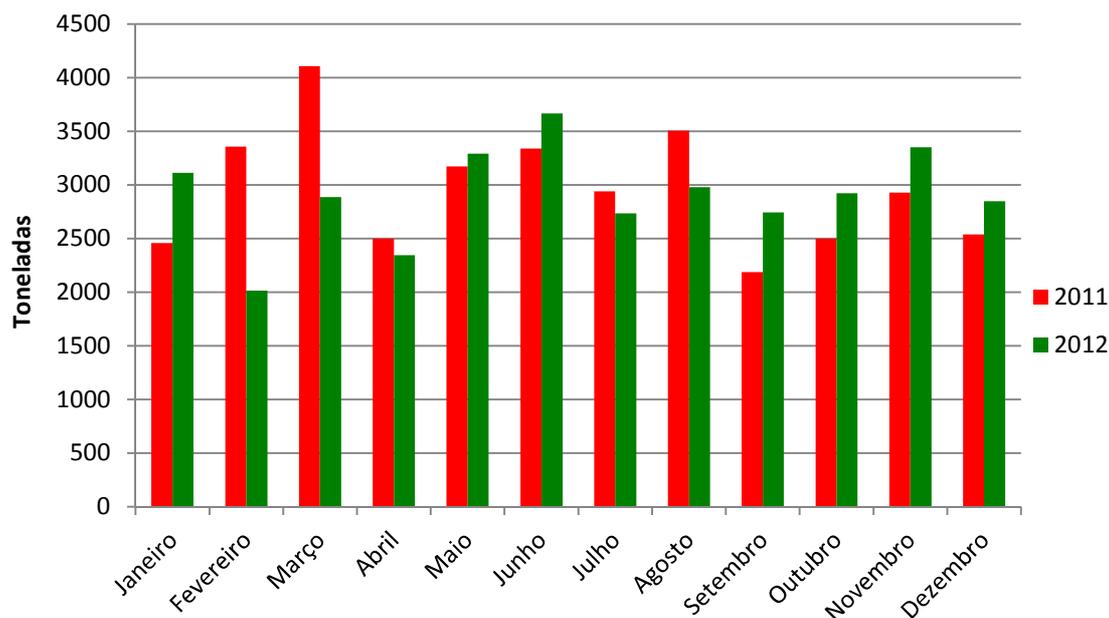


Figura 6: Exportações Brasileiras de dextrinas e amidos modificados nos anos de 2011 e 2012.

Fonte: SECEX, (2013)

As exportações de dextrina e outros amidos e fécula modificados somaram 34.887,7 toneladas no ano de 2012, para mesmo período, o Brasil importou 7.134,8 toneladas do mesmo produto, valor correspondente a 0,32% a mais que o ano de 2011, conforme ilustrado na Figura 7.

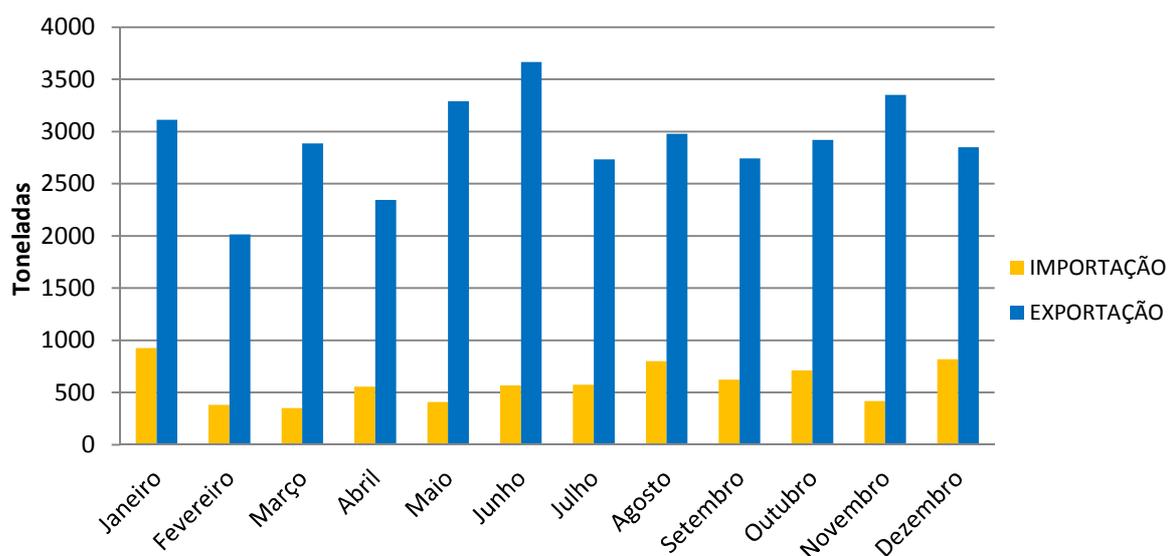


Figura 7: Exportações e importações Brasileiras de dextrinas e amidos modificados no ano de 2012

Fonte: SECEX, (2013)

Nos dois primeiros meses do ano de 2013, as importações de dextrinas e amidos modificados somaram 1.136,4 toneladas, o valor 15,0% menor que o mesmo período de 2012. As exportações para o mesmo período representaram 6.988,8 toneladas, valor 36,3% superior ao mesmo período avaliado no ano de 2012 (SECEX, 2013).

2.5 Industrialização da mandioca

As indústrias processadoras de mandioca no Brasil podem ser classificadas em: empresas artesanais, pequenas, médias e grandes, que processam mais de 15.000 t ano⁻¹ de raízes de mandioca (Vilpoux, 1998). Estas empresas tendem a se concentrar em locais geralmente próximos à matéria-prima (CEREDA, 1994).

Segundo Lavina (1993), a matéria-prima apresenta uma série de vantagens, se comparada a outras fontes de amido. Entre elas pode ser citada a eliminação da etapa de maceração (hidratação), muito comum nos cereais. A mandioca, devido a seu alto teor em umidade celular (70%), evita a reposição de água bem como etapas de purificação de componentes proteicos e ácidos graxos, devido às baixas quantidades existentes destes na sua composição química.

2.6 Processamento da fécula da mandioca

O processo de fabricação de fécula de mandioca caracteriza-se como atividade de elevado valor sócio econômico. No campo social, pela fixação do homem no campo devido à necessidade da mão de obra e, no campo econômico como fonte de matéria-prima para a produção de alimentos com elevado valor energético. Esta atividade produz também, durante as diversas etapas do processamento, uma quantidade considerável de materiais que são atualmente descartados como resíduos ou subprodutos (DEL BIANCHI, 1998).

A extração da fécula de mandioca é efetuada em instalações industriais conhecidas como fecularias.

O processo inicia-se com o recebimento e amostragem das raízes de mandioca e, posteriormente o processo de pesagem e, determinação do teor de amido em balança hidrostática, em seguida são encaminhadas para a moega de recebimento.

O processamento inicia-se com a identificação dos caminhões com sua posterior descarga das raízes em rampas inclináveis confeccionadas em aço carbono, que conduzem a um depósito receptor para encaminhamento do produto ao setor industrial para produção de fécula. O fluxograma do processo está apresentado na Figura 8 e, na sequência encontra-se a descrição do processo.

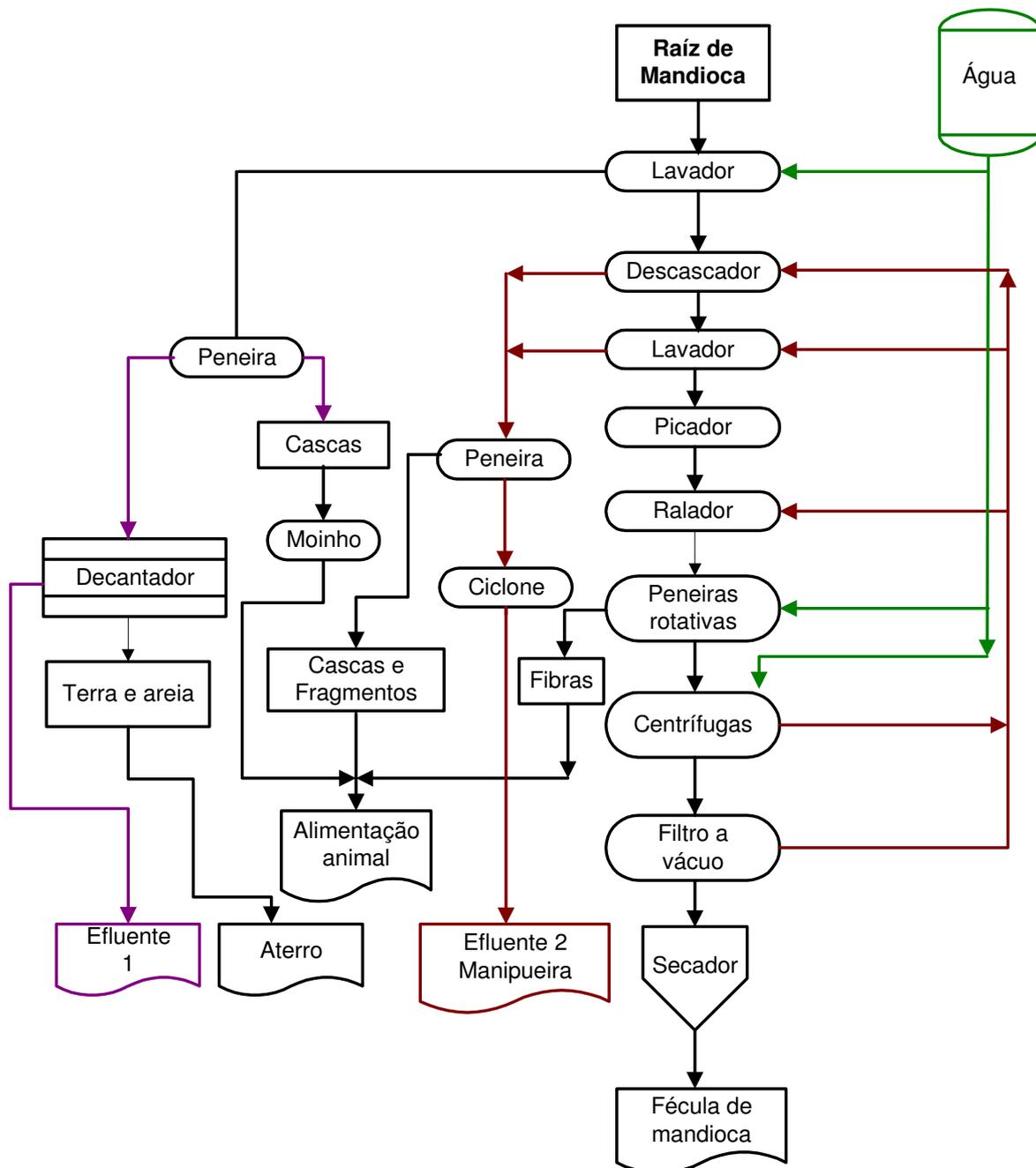


Figura 8: Fluxograma de processamento da fécula de mandioca.

Lavagem e descascamento - Do depósito, as raízes de mandioca são conduzidas aos lavadores através de transportadores helicoidais ou correias transportadoras. Equipamentos especialmente projetados possibilitam a lavagem e o descascamento das raízes simultaneamente. Com ação de esguichos de água, as pás raspadoras arrastam as raízes pela extensão do lavador, em velocidade regulável, efetuando o descascamento através da raspagem sobre grade. No processo é retirado somente o ténue, que constitui a pele (casca marrom), evitando perdas de teor de amido. Nesta etapa também é feita a classificação e inspeção, através de esteiras, que alimentam os trituradores e catador de pedras.

Trituração - Os trituradores têm função de padronizar o tamanho das raízes em 2 a 3 cm, para facilitar o processo de desintegração.

Desintegração - É feita através do contato entre as raízes trituradas e o cilindro rotativo, com lâminas serrilhadas na superfície que ralam a mandioca, causando rompimento celular e conseqüente liberação do amido. O material desintegrado é bombeado para as peneiras cônicas rotativas, denominadas de GL's, constituindo-se em uma mistura mandioca-água.

Extração – Processo unitário com a finalidade de separar o amido das fibras da mandioca. A extração é realizada nas peneiras cônicas rotativas onde a água entra em fluxo contracorrente para elevar a eficiência na separação do amido. Este líquido que vem da extração segue para a etapa de purificação. A polpa resultante é canalizada para a rede de tratamento de efluentes da fábrica, ou opcionalmente poderá seguir processo de secagem para fabricação de rações.

Purificação – A solução de amido obtido após a extração é purificada com a adição de água e centrifugada para a retirada dos amidos solúveis e partículas estranhas.

Classificação - Processo usado para eliminar a polpa fina, servindo como melhorador na qualidade do produto. São usadas peneiras vibratórias ou centrífugas com tela de *nylon*, malha 220 *Mesh*.

Concentração – Esta etapa é realizada por centrífugas, com a finalidade de concentrar a solução de amido até 20-22° Bé.

Desidratação – A solução concentrada de amido é bombeada do tanque pulmão para o desidratador a vácuo, também denominado de filtro a vácuo que é composto de uma tela cilíndrica, perfurada e coberta por tecidos, removíveis a cada oito horas. O desidratador reduz o teor de umidade do amido para 45%, para que seja posteriormente destinado a operação de secagem. Pode ser utilizado nesta etapa, em substituição do desidratador a vácuo, o desidratador centrífugo que apresenta o produto com umidade de 35 a 38%, o que representa uma redução de 22% em relação ao processo convencional.

Secagem - O amido desidratado a vácuo segue para o secador pneumático tipo *flash dryer*. O produto é conduzido e seco por corrente de ar quente. A separação do ar e amido é feita através de ciclones. Com a utilização de ar quente com temperatura de 150°C e obtêm-se um produto final com umidade entre 12 a 13%, em forma de pó e com temperatura média de 58°C. Em seguida, o produto é encaminhado para o silo de armazenagem onde ocorrerá o resfriamento do produto para posterior embalagem.

Envasamento - O amido resfriado é transportado por alimentadores helicoidais para a ensacadeira automática. O ensacamento é efetuado sem contato manual, em sacos de papel *Kraft* multifolhados de 25, 50 kg ou em *big bags* de 1.200kg.

2.7 Subprodutos da produção de fécula

Os subprodutos da industrialização da mandioca são partes constituintes da própria planta, gerados em função dos processos tecnológicos adequados. Por este conceito, seriam considerados subprodutos, inclusive, os restos de cultura.

A qualidade e a quantidade dos subprodutos são variáveis e dependem de diversos fatores como: cultivar, idade da planta, tempo após colheita, tipo e regulagem do equipamento industrial, entre outros (CEREDA, 2001).

Considerando-se os principais tipos de processamento das raízes de mandioca no Brasil, como a fabricação de farinha de mandioca e a extração a fécula, os subprodutos gerados são classificados em sólidos ou líquidos. Nos resíduos sólidos encontram-se basicamente a casca da mandioca, fibras e a massa. A utilização na

agricultura e na alimentação animal podem ser formas de aproveitamento destes resíduos (CEREDA, 1994).

A Tabela 2 apresenta a composição média de diversos subprodutos sólidos proveniente do cultivo e processamento da mandioca.

Tabela 2: Composição média dos produtos sólidos do cultivo e processamento da mandioca.

	Caule	Cepa	Farinhão	Farelo	Casca marrom	Entre casca	Folhas
Umidade %	65,00	53,28	11,70	85,00	48,28	65,60	77,20
% matéria seca							
Proteína	6,25	-	0,52	1,98	0,64	1,29	3,68
Carboidrato	31,92	-	-	0,94	-	-	42,00
Amido	-	71,40	68,48	73,78	0,00	58,00	0,00
Matéria graxa	1,78	-	1,74	0,83	3,00	2,00	7,15
Cinzas (500°C)	6,15	2,28	1,06	1,65	4,00	3,00	7,22
Fibras	52,55	-	-	16,08	41,00	6,00	43,15
Calorias cal g ⁻¹	4216	2035	3800	3775	-	-	4782
pH	-	7,02	5,39	5,70	-	-	5,50
Acidez (*)	-	-	3,70	5,16	-	-	-
HCN ^P (**)	-	12,40	0,00	0,00	0,00	320,0	0,00

(*) mL NaOH/100g ou mL de produto; (**) Potencial; - Dados não disponíveis

Fonte: Cereda, (2001)

Nos resíduos líquidos cita-se a manipueira que Gravatá (1946) citado por Cereda (1994) define pelo próprio significado da palavra, que em tupi-guarani traduz-se como “o que brota da mandioca”. São considerados também como efluentes de fecularia as águas utilizadas na lavagem das raízes que, muitas empresas utilizam o próprio efluente da extração como água de pré-lavagem, conseguindo com isso uma redução no volume de efluente gerado.

Os resíduos líquidos são mais preocupantes por serem gerados em grandes volumes, de elevado potencial poluente e de glicosídeos potencialmente hidrolisáveis a cianeto. Para viabilizar o uso destes resíduos líquidos, além de quantificá-los, é necessário caracterizá-los (CEREDA, 1994).

No processo de extração da fécula de mandioca, a massa de mandioca ralada é lavada exaustivamente para a extração do amido. O efluente originário

deste processo apresenta-se menos concentrado que do processamento da farinha, nem por isso apresenta baixa carga orgânica. (CEREDA, 1994).

2.8 Caracterização do efluente líquido do processamento da mandioca

Manipueira, vocabulário indígena incorporado à língua portuguesa, é o líquido de aspecto leitoso e cor amarelo-clara, que escorre das raízes amiláceas da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), por ocasião da prensagem da massa ralada das mesmas (MAGALHÃES, 1998).

A água de extração de fécula é mais diluída e apresenta maior volume em relação ao mesmo resíduo originário de farinheiras, porém com cargas orgânicas mais baixas. A umidade é muito alta, em torno de 95% e a demanda química de oxigênio em torno de 6000 mg O₂ L⁻¹ (CEREDA, 2001).

Sobrinho (1975) afirma que devido à elevada carga orgânica e de compostos poluentes contidos nos efluente industriais de fecularias, mesmo que as concentrações sejam inferiores, quando comparadas com as verificadas na manipueira das farinheiras, o esgotamento desta água residual pode trazer sérios problemas de poluição ambiental.

Segundo Lamo e Menezes (1979) a caracterização físico-química da manipueira é variável dependendo da forma de processamento das raízes, principalmente em relação à matéria orgânica e potencial tóxico. As características do efluente são altamente dependentes do nível de eficiência dos equipamentos utilizados nos processos de extração (COLIN *et al*, 2007).

A água de lavagem das raízes é originária dos lavadores e descascadores de mandioca e carrega em suspensão a terra e as cascas que podem ser separadas por decantação e peneiragem. Após estes processos físicos o efluente constitui-se basicamente da água captada pela indústria, contendo ainda em suspensão ou dissolução, baixo teor de matéria orgânica originária das raízes e carregada pela água devido à maceração ou quebra (CEREDA, 2001).

De acordo com Pawlosky *et al* (1991), em fecularias o volume de água gerado no lavador varia entre 2,5 a 5 m³ por tonelada de mandioca e, dependendo do tipo de equipamento utilizado, são gerados mais 2 a 3 m³ de água vegetal por tonelada.

A composição média da água de lavagem de raízes, obtida de dados experimentais em indústria de fabricação de farinha de mandioca encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3: Composição da água de lavagem das raízes de mandioca.

Componentes	Água de lavagem das raízes
Sólidos totais (%)	0,54
Sólidos voláteis (%)	0,51
pH	5,50
DQO (ppm)	500,00
Cianeto total (ppm)	20,00

Fonte: Cereda, (2001)

A diferença entre a manipueira e a água de extração da fécula é que aquela gerada pela farinheira apresenta, dentre outros fatores, uma carga orgânica de 7.000 a 100.000 mg DQO L⁻¹, enquanto a gerada em fecularias possui em média 6.200 mg DQO L⁻¹. Embora provenham da mesma matéria-prima, a última se apresenta diluída com água de extração da fécula (CETESB, 1994).

Nas fecularias, as águas servidas são provenientes da lavagem e descascamento das raízes de mandioca e também da separação do amido nas centrífugas e da passagem por filtros a vácuo. A água de lavagem e descascamento representa um volume de 3 a 6 m³ t⁻¹ de raiz.

Adotando-se o valor de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 360 mg L⁻¹, gera-se uma carga orgânica de 2,16kg DBO t⁻¹, o que representa o equivalente populacional de 40 habitantes. O volume de manipueira, proveniente do processo de centrifugação, é de 6m³ t⁻¹ de mandioca, com DBO média de 3.784 mg L⁻¹, resultando em 22,7kg DBO.t⁻¹, ou um equivalente populacional de 420 habitantes. Desta forma, tem-se para o processamento de uma tonelada de mandioca em fécula, um equivalente populacional de 460 habitantes. (FERNANDES JR, 1995).

Segundo Cereda (1994) em média são gerados 2,62m³ de água de lavagem das raízes e 3,68 m³ de água de extração de fécula, para cada tonelada de mandioca processada.

A reciclagem de água vegetal na lavagem das raízes, um recurso utilizado para diminuir o consumo de água por tonelada de mandioca processada, permitiu considerável economia nas indústrias (PARIZOTTO, 1999).

De acordo Fernandes (1995), a mandioca “in natura” apresenta cerca de 65% de umidade, sendo o amido o principal componente da matéria seca. Durante o processamento, além de outras substâncias e matéria orgânica, cerca de 5 a 7 % de amido é carregado para a manipueira, influenciando na DQO (demanda química de oxigênio) do resíduo.

Sobre a caracterização físico-química da manipueira de fecularia, Lamo e Menezes (1979) citados por Barana (1995) apontam para variações, dependendo da forma de processamento das raízes, principalmente em relação à matéria orgânica e potencial tóxico.

Fioretto (1994) afirma que a manipueira apresenta-se como material não esgotado, podendo ser utilizada como fertilizante de forma a aproveitar e reciclar os nutrientes no solo, evitando-se assim, os despejos em cursos d’água.

Devido à elevada carga orgânica e de compostos poluentes contidos nos efluentes líquidos de fecularias, mesmos que as concentrações sejam inferiores quando comparadas com as verificadas na manipueira das farinheiras, o esgotamento dessa água residual pode trazer sérios problemas de poluição ambiental (SOBRINHO, 1975).

Lima (2001) afirma que a DQO encontrada nas águas residuárias confirma a tese de vários autores de que as indústrias de fécula são produtoras de resíduos perigosos para o meio ambiente e, podem ser agravados pela falta de tratamento.

Um dos problemas do tratamento de águas residuárias do processamento da mandioca é a presença de glicosídeos cianogênicos tóxicos como a linamarina e lotaustralina. Estas substâncias são responsáveis pela geração de cianeto no resíduo tornando-o altamente tóxico aos organismos aeróbios (CEREDA, 1994).

Segundo Teles (1987) a linamarina é formada por ligações beta da glicose e hidroxinitrilos (cianoidrina), que é potencialmente hidrolisável por ação de enzimas endógenas, dando origem a glicose, acetona e ácido cianídrico.

De acordo com Rajbhandari e Annachhatre (2004), a linamarina e a lotaustralina são hidrolisadas pela enzima linamarase que se decompõem em ácido cianídrico. Os mesmos autores citam o processo de tratamento em bioreatores anaeróbios

como método eficiente para a remoção de ácido cianídrico de efluentes líquidos de empresas processadoras de mandioca.

A ingestão do ácido cianídrico ou mesmo a inalação de ar por ele poluído, constitui um sério problema para a saúde. Este composto inibe grande número de enzimas, particularmente a oxidase terminal, na cadeia respiratória (CEREDA, 1994).

A Tabela 4 apresenta a composição máxima e mínima dos efluentes de processamento da mandioca, onde se constata a grande variação das características físicas e químicas deste resíduo, principalmente nos parâmetros de DQB, DQO e matéria orgânica.

Tabela 4: Composição máxima e mínima de águas de processamento de mandioca.

Parâmetros	Mínimo	Máximo
pH	3,8	5,2
DQO (mg L ⁻¹)	6.280	51.200
DBO (mg L ⁻¹)	1.400	34.300
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	5.800	56.400
Sólidos solúveis (mg L ⁻¹)	4.900	20.460
Sólidos em suspensão (mg L ⁻¹)	950	1.600
Sólidos fixos (mg L ⁻¹)	1.800	20.460
Matéria orgânica (mg L ⁻¹)	1.500	30.000
Açúcares redutores totais (mg L ⁻¹)	2.800	8.200
Fosfato total (mg L ⁻¹)	155	598
Nitrogênio total (mg L ⁻¹)	140	1.150
Cinzas (mg L ⁻¹)	350	800
Sólidos sedimentáveis (mL L ⁻¹)	11	33
HCN (mg L ⁻¹)	22,0	27,1

Fonte: LAMO e MENEZES, (1979).

A grande variação entre valores mínimos e máximos de DQO e DBO apresentados na Tabela 4, pode ser justificada pela perda de água nos processos de extração e, pela eficiência baixa eficiência nos processos de separação do amido do amido.

2.9 Alternativas para o tratamento dos efluentes líquidos de fecularia

Diversos trabalhos tem sugerido o emprego de processos biológicos para o tratamento dos efluentes líquidos de fecularias.

Segundo Von Sperling (1995), no tratamento de resíduos líquidos podem ser utilizados três métodos principais: (1) métodos físicos nos quais são utilizados processos onde predominam forças físicas como gradeamento, mistura, floculação, flotação, centrifugação e filtração. São métodos mais simples e mais econômicos, geralmente são empregados como métodos primários. (2) métodos químicos, nos quais a remoção ou conversão dos contaminantes ocorre pela adição de produtos químicos ou devido a reações químicas com precipitações, coagulações, adsorção ou desinfecção; e (3) métodos biológicos, nos quais a remoção dos contaminantes ocorre com a remoção da matéria orgânica carbonácea e a desnitrificação.

A literatura mundial relata inúmeros processos de tratamento e/ou aproveitamento de resíduos orgânicos, destacando os processos biológicos, sejam os aeróbios (lodo ativado, lagoas de estabilização aeróbia, etc.), sejam os anaeróbios (biodigestores, lagoas de estabilização anaeróbia, entre outros.) para o tratamento de efluente (FERNANDES JR, 2001).

Motta (1985) faz referência a autores que confirmam que embora os açúcares e amido não sejam tóxicos ou particularmente difíceis de serem degradados, quando descarregados em cursos d'água, a elevadas vazões, exigem substancial demanda de oxigênio.

2.9.1 Biodigestão anaeróbia

A biodigestão anaeróbia é um processo fermentativo microbiano de flora mista onde a matéria orgânica, na ausência de oxigênio livre, é convertida a gases, compostos predominantemente de metano e dióxido de carbono (MASSEY; POHLAND, 1993).

Viñas *et al* (1993) citam que a decomposição anaeróbia da matéria orgânica a metano é um processo biológico conduzido em diferentes fases, por vários tipos de microorganismos que agem simbioticamente.

De acordo com Chernicharo (1997), a digestão anaeróbia de compostos orgânicos complexos é normalmente considerada um processo de dois estágios. No primeiro estágio, um grupo de bactérias facultativas e anaeróbias, denominadas formadoras de ácidos ou fermentativas, agem sobre os compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídios, onde são hidrolisados, fermentados e

biologicamente convertidos a compostos orgânicos mais simples, principalmente ácidos voláteis. Em uma segunda etapa, os ácidos orgânicos são convertidos em gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) através da ação de bactérias estritamente anaeróbias, denominadas formadoras de metano.

Para Oh e Martin (2007) o processo de digestão anaeróbia é um complexo sistema ecológico, no qual os microorganismos utilizam a energia química liberada pelo seu próprio catabolismo.

Dentre os processos de tratamento biológico, a digestão anaeróbia tem-se destacado com grande potencialidade de aplicação. A maioria dos resíduos sólidos e líquidos agrícolas, urbanos e industriais prestam-se como substrato à digestão anaeróbia, sendo facilmente adaptados para o tratamento produzindo mínimas quantidades de lodo residual e gerando gás combustível de significado valor comercial, muitas vezes passível de ser utilizado dentro do próprio processo fabril (MOTTA, 1985).

A Figura 9 ilustra o processo de digestão anaeróbia de compostos complexos e, as respectivas proporções de conversão dos compostos intermediários (aminoácidos, sais orgânicos e glicose entre outros) em gás carbônico (CO_2) e gás metano (CH_4).

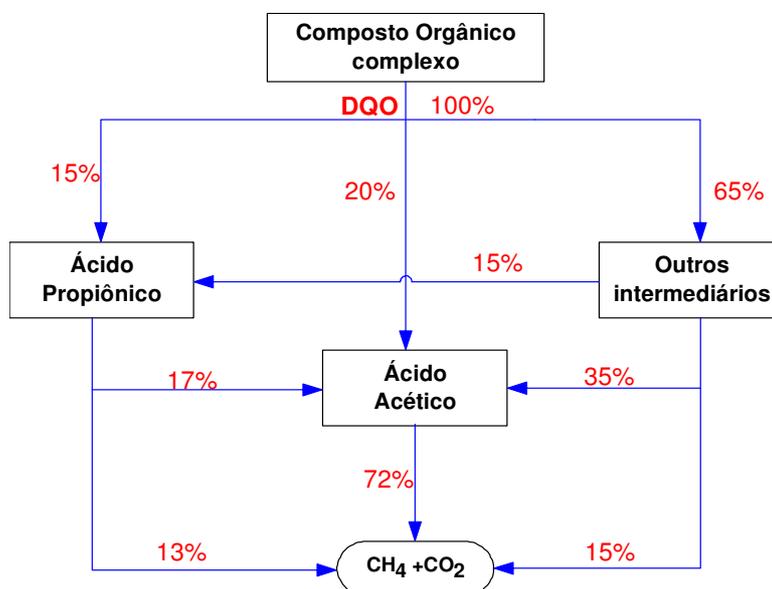


Figura 9: Fluxograma da digestão anaeróbia

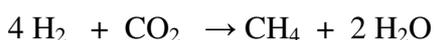
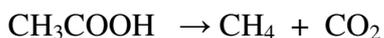
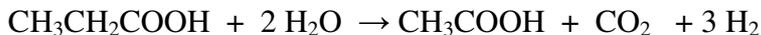
Fonte: Chernicharo, (1997)

O processo de digestão anaeróbia ocorre pela ação de quatro tipos de microorganismos: hidrolíticos, acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos (VEEKEN; HAMELERS, 1999).

Chernicharo (2000) define a metanogênese como processo biológico de formação de gás metano de grande importância para o fluxo de carbono, principalmente em ambientes anóxicos. O autor estima que a digestão anaeróbia com formação de metano seja responsável pela completa mineralização de 5 a 10% de toda a matéria orgânica decomponível no planeta.

As bactérias fermentativas hidrolisam os biopolímeros a monômeros e, por ação de enzimas extracelulares, são convertidos a hidrogênio, dióxido de carbono, ácidos orgânicos de cadeia curta, aminoácido e outros produtos como glicose. As bactérias acetogênicas são conhecidas como produtoras de hidrogênio e convertem os produtos gerados pelas fermentativas em gás metano e dióxido de carbono, além de hidrogênio (NOGUEIRA, 1986; CHERNICHARO, 2000).

Segundo Sachs et al. (2003), as principais reações para a formação de metano são descritas nas equações de I a IV. Aproximadamente 70% de todo o metano produzido no processo de digestão anaeróbia provém da equação III, onde o grupo metil é reduzido a metano e o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico (McCARTY; MOSEY, 1991).



As lagoas anaeróbias são particularmente eficientes no tratamento de efluentes líquidos com elevadas cargas orgânicas contendo sólidos biodegradáveis (RAJBHANDARI; ANNACHHATRE, 2004).

Segundo Motta (1985), no processo anaeróbio, a matéria orgânica final é volatilizada na forma de biogás, cuja composição predomina o gás metano (70%), dióxido de carbono (20%) e outros gases (1%) e foi possível obter um rendimento próximo a 0,58L gás g⁻¹SV adicionado ao reator, com um teor médio de metano em torno de 50-57%. Em termos práticos, cada m³ de gás metano equivale a 1,5kg de lenha ou 1,5 litro de gasolina comum. Através destes dados, poderia ser proposto ainda, o aproveitamento do gás metano como auxiliar de combustão em caldeiras, equipamento comum nas empresas processadoras de mandioca.

2.9.2 Fatores interferentes na digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um complexo processo de degradação da matéria orgânica pela ação de microorganismos, através da interação de atividades físicas, químicas e biológicas.

A digestão anaeróbia é suscetível a um controle rigoroso das condições ambientais, uma vez que o processo requer uma interação dos microorganismos fermentativos e metanogênicos. As arqueas metanogênicas se reproduzem mais lentamente e são mais sensíveis a condições adversas ou alterações das condições do ambiente, em relação às bactérias acidogênicas (SOUZA, 1984).

Devido a esta complexidade, algumas variáveis são utilizadas para monitoramento e avaliação do processo. As principais variáveis estão consideradas a seguir.

2.9.2.1 Temperatura

A temperatura é um fator ambiental de extrema importância em qualquer processo biológico, tendo influência nas propriedades metabólicas da produção microbiana, inibindo ou favorecendo seu crescimento (CARRASCO, 1992).

Segundo Vieira e Souza (1981), o processo anaeróbio é viável sob dois níveis distintos de temperatura. O mesofílico, cuja faixa de temperatura situa-se entre 10 e 42 °C e o termofílico, cuja faixa de temperaturas situa-se acima de 42 °C.

2.9.2.2 pH

O pH ótimo para as bactérias acidogênicas é entre 5,5 e 6,0 e para as metanogênicas entre 6,8 e 7,2. Se a taxa de hidrólise é mais alta que a metanogênica e a alcalinidade do sistema não é suficientemente elevada, pode ocorrer o acúmulo de ácidos graxos voláteis e hidrogênio e conseqüentemente acidificação do reator, conduzindo à falha no processo (METCALF e EDDY, 2003; MURTO *et al*, 2004; SOUZA, 1984; VEEKEN e HAMELERS, 1999).

2.9.2.3 Acidez e alcalinidade

Análises de acidez e alcalinidade são importantes para o controle dos reatores. Segundo Chernicharo (1997), o monitoramento da alcalinidade torna-se mais importante que a avaliação do pH; isso se deve à escala logarítmica do pH, significando que pequenos abaixamentos de pH implicam na elevada quantidade de alcalinidade consumida, diminuindo o tamponamento do meio.

Um parâmetro importante para determinar o desempenho de reatores é a relação AV/AT (acidez volátil/alcalinidade total), pois permite prever e evitar a queda de pH. No processo anaeróbico de duas fases, a AV/AT é supostamente maior que 1,0 na acidogênese, pois se obtém a maior concentração de ácidos graxos (SAMPAIO, 1996).

2.10 Pesquisas com biodigestão de efluentes líquidos de fecularia

A maioria das pesquisas realizadas para o tratamento da manipueira foram feitas a partir de processos biológicos sendo predominante a biodigestão anaeróbia.

Motta (1985) estudou a utilização de resíduos de indústria de farinhas de mandioca em digestão anaeróbia, misturando manipueira e casca de mandioca, nas proporções: 1:100; 50:50; 63:37 e 100:0. As misturas foram submetidas à digestão anaeróbia em reatores de mistura completa em batelada.

O experimento foi conduzido a temperatura de 35°C, carga orgânica de 1,6g SV L⁻¹ de reator por dia e TRH de 20 dias. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de manipueira na mistura de alimentação, elevou a alcalinidade e o pH do meio em digestão. As médias de conversão dos reatores variaram entre 0,43 e 0,65 L de gás por grama de sólidos voláteis adicionados na alimentação. O autor obteve o melhor rendimento na produção de metano quando utilizou 63% de manipueira e 37% de cascas de mandioca ou 100% de manipueira. Os valores médios de redução de DQO foram entre 42 e 68%.

Fernandes Jr. (1989) estudou a digestão anaeróbia da manipueira em biodigestor de mistura completa e, chegou à conclusão que este modelo de reator não é adequado para a digestão anaeróbia deste efluente. O autor cita que a instabilidade para este tipo de reator pode ser controlada pela adição de Na₂CO₃ ao lodo quando o pH estiver

abaixo de 6,5. O uso de suporte físico confeccionado com bambu atenuou as quedas bruscas nos valores de pH e, a dosagens de micronutrientes (Ni, Co e Fe), não controlaram as quedas de pH e proporcionaram uma redução da produção de biogás.

Lacerda (1991) avaliou a cinética da fase metanogênica da digestão anaeróbia da manipueira para definir o melhor tempo de residência hidráulica (TRH). A fase acidogênica foi estabilizada com solução de NaOH a pH entre 5,5 e 6,0. O efluente estabilizado foi utilizado como afluente da fase metanogênica com leito fixo de anéis de PVC de 1,27cm de diâmetro e 2 cm de comprimento, dispostos ao longo do reator. O autor concluiu que nestas condições, o tempo de residência hidráulica na fase metanogênica mais eficiente foi de 3 dias, com uma redução da carga orgânica de 80%, remoção de cianeto de 37,5%, produção de biogás de $0,68 \text{ L g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{destruída}}$ com 75,5% de metano. Foi constatado também que a eficiência do tratamento aumenta com TRH maiores e, o TRH crítico para o tratamento foi de 0,6193 dia.

Fernandes Jr (1995) analisou a cinética da fase acidogênica da digestão da manipueira e reator de mistura completa, ajustando o pH com solução de NaOH 30% para valores entre 5,5 e 6,0. Este experimento mostrou que a redução da carga orgânica é diretamente proporcional ao tempo de retenção hidráulico (TRH) sendo 48% para 5 dias e 10% para um dia e, que um dia era o tempo adequado para o resíduo ser encaminhado para a fase metanogênica devido ao maior valor da velocidade específica de formação de acidez volátil para o ácido acético que é o principal substrato para a metanogênese e, maior percentual de conversão de DQO do substrato para ácidos orgânicos.

Barana (1995) realizou ensaios com o comportamento da fase metanogênica em biodigestor tipo filtro anaeróbio de fluxo ascendente, para definir a melhor carga orgânica com TRH fixo de 3 dias. A fase acidogênica foi em batelada, sem adição de inóculo. O pH foi medido diariamente e, quando necessário, corrigido com solução de NaOH 50%. A estabilização do pH, caracterizando o fim da fermentação acidogênica levou 14 dias.

A autora obteve a maior taxa de redução de DQO de 88,89% e produção de gás metano de $0,69 \text{ L g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{destruída}} \text{ dia}^{-1}$, com carga orgânica de $2,25 \text{ g DQO L}_{\text{reator}}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. A máxima carga orgânica utilizada foi de $8,48 \text{ g DQO L}_{\text{reator}}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, obtendo redução da carga orgânica de 54,95%, com produção de gás metano na ordem de $1,04 \text{ L g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{destruída}} \text{ dia}^{-1}$.

Sampaio (1996) avaliou a viabilidade do processo de tratamento anaeróbio da manipueira em duas fases. A autora observou que, trabalhando separadamente com as etapas anaeróbias, pode-se ter controle sobre elas de forma que a otimização de uma das fases não necessariamente comprometa o desenvolvimento da outra.

Barana (2000) pesquisou o processo de digestão da manipueira em sistema de duas fases, separados fisicamente e atuando de maneira concomitante, ou seja, o efluente da fase acidogênica era o afluente da fase metanogênica. Observou que, sem a correção do pH no afluente do reator metanogênico, obteve-se um redução de DQO de até 75,24%, para a carga de entrada no reator metanogênico de 9,45 gDQO L⁻¹dia⁻¹. O maior rendimento de biogás foi de 2,76 L g⁻¹DQO_{destruída}⁻¹, com 52,77% de metano, com carga orgânica de entrada de 6,56 gDQO L⁻¹dia⁻¹. A autora também observou que a redução de macro e micro nutrientes da manipueira durante o processo de digestão anaeróbia é pequena, por isso, a manipueira após o tratamento pode ser utilizada em fertirrigação.

Feiden (2001) estudando o tratamento de águas residuárias de fecularia através de biodigestor anaeróbio com separação de fases em escala piloto, instalado em fecularia, concluiu que a biodigestão do efluente pode ser feita sem a correção prévia do pH nas fases acidogênica e metanogênica, porém o tempo de adaptação dos microorganismos do meio é mais lento em comparação quando se utiliza um agente de correção do pH como o NaOH. O sistema testado demonstrou uma capacidade de remoção de carbono orgânico total de 77% , para uma carga orgânica de 0,565 g COT L_{reator}⁻¹d⁻¹ (equivalente a 2,49 gDQO L⁻¹_{reator}d⁻¹), para TRH de 4,4 dias.

Ribas (2003) estudou a biodigestão da manipueira, com a estabilização do pH da fase acidogênica entre 5,5 e 6,0 com solução de NaOH 50% e calcário dolomítico e o uso do biofertilizante para fertirrigação. No presente trabalho foi concluído que a estabilização pode ser feita tanto com solução de NaOH quanto com calcário dolomítico, sendo a relação acidez volátil/alcalinidade de 1,29 e 1,25 respectivamente. Observou-se uma produção de ácido acético de 26,95 g L⁻¹ na estabilização com NaOH e de 29,23 g L⁻¹ com calcário dolomítico.

Cordeiro (2006) avaliou o tratamento da manipueira em biodigestor compartimentado de bancada obtendo valores de eficiências superiores aos encontrados na literatura chegando a 91% até 95% para TRH de 3,5 e 5 dias respectivamente. O

experimento também evidenciou a redução da acidez e consequente elevação do pH ao longo dos pontos amostrados e, uma redução considerável da turbidez.

Kuczman (2007) realizou ensaios com a digestão de manipueira de feccularia em reator horizontal de fase única, a temperatura de 33°C, obtendo uma redução de DQO de 99,22% para TRH de 12,96 dias e de 95,31% para TRH de 6,59 dias.

Pinto (2008) estudou a biodigestão anaeróbia de manipueira de feccularia em biodigestores de fluxo ascendente em duas fases, operando em temperatura ambiente e sem controle de pH, e obteve-se valores médios de redução da carga orgânica de 82,35% para TRH de 5,93 dias.

2.11 Fertirrigação

Os efluentes mais poluentes provém de indústrias que usam polissacarídeos como matéria-prima, por lançarem grandes quantidades de carboidratos solúveis em rios, sendo inclusive comparáveis aos esgotos domésticos quanto ao consumo de oxigênio nos cursos d'água, a infiltração no solo é o processo de tratamento mais natural que existe e, ao mesmo tempo, oferece proteção eficiente das águas contra os efeitos da poluição (Fioretto, 1994). O mesmo autor afirma que o solo pode absorver bem as águas servidas nos meses secos, período que se concentra a maior produção de mandioca industrial, coincidindo com uma época de menor precipitação pluviométrica, em que a baixa vazão dos cursos d'água acentua os efeitos da poluição.

A maioria das agroindústrias processadoras de mandioca utiliza conjuntos de lagoas para tratamento de seus efluentes líquidos e, como disposição final, praticam a infiltração direta no solo.

A prática de infiltração ou fertirrigação, ainda é comum em diversas regiões do estado de São Paulo, atualmente não é mais aprovada pelos órgãos ambientais para o licenciamento de novos projetos (PINTO, 2008).

2.12 Legislação sobre efluentes industriais

Os lançamentos de efluentes de qualquer natureza deverão atender à legislação federal e à legislação estadual, quando houver, e na ocorrência de divergência entre os valores especificados para uma determinada variável, deve-se considerar o valor mais restritivo.

A legislação federal e a legislação do Estado de São Paulo para o lançamento de efluentes, devem ser interpretadas de acordo com o local de lançamento:

Legislação Federal: Os Parâmetros para lançamento de efluentes são definidos pelo Artigo 34 da resolução CONAMA número 357 de 17/03/2005, complementada e alterada pela resolução CONAMA número 430, de 13 de maio de 2011.

A Resolução CONAMA 357 substituiu a Resolução CONAMA 20 de 1986 que trazia em seu Artigo 21 as limitações para o lançamento de efluentes em corpos hídricos (BRASIL, 2011).

Legislação Estadual: Os parâmetros para lançamento de efluentes são definidos pelo Artigo 18 do regulamento da Lei Estadual 997 de 31/05/1976, aprovada pelo decreto estadual 8468 de 08/09/1976, alterado pelo decreto estadual 15.425 de 23/07/1980.

A inexistência de uma legislação específica para a o uso de efluentes de fecularia em fertirrigação, tem levado os órgãos ambientais do Estado de São Paulo, usarem como referência a Norma Técnica CETESB P-4.231, elaborada para a fertirrigação de vinhaça de destilaria de álcool, para referenciar os planos de monitoramento do solo e do lençol freático para a fertirrigação.

A Secretaria Estadual de Meio Ambiente, emitiu Parecer Técnico favorável, mediante à consulta formalizada junto a este órgão referente ao processo de fertirrigação com efluente de fecularia. O documento utilizou como referência os dados da Tabela 5, publicados pela FAO (1994) (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*).

Tabela 5: Concentração máxima de elementos permitidos em água de irrigação.

Elemento	Concentração máxima permitida (mg L ⁻¹)
Al	5,0
As	0,10
Be	0,10
Cd	0,01
Co	0,05
Cr	0,10
Cu	0,20
F	1,0
Fe	5,0
Li	2,5
Mn	0,20
Mo	0,01
Ni	0,20
Pb	5,0
Se	0,02
Sn	-
Ti	-
W	-
V	0,10
Zn	2,0

Fonte: AYERS e WESTCOT (1994)

Embora a prática da infiltração de efluentes em lagoas e a fertirrigação sejam ainda fato comum no estado para empresas processadoras de mandioca, este procedimento não é aceito para novos projetos de licenciamento.

Para obter a autorização ou a licença para a fertirrigação, a empresa deverá solicitar um parecer técnico mediante a apresentação de projeto e as caracterizações da área de aplicação, do efluente e, apresentar plano de monitoramento ambiental.

Para a disposição de efluentes em corpos hídricos, a referência legal utilizada pela CETESB é o Decreto nº 8.468 de 8 de Setembro de 1976, juntamente com o Decreto 375 de 17 de março de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

O Decreto nº 8.468 de 8 de Setembro de 1976, que aprovou o Regulamento de Lei nº 997, de 31 de maio de 1976 que dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente é a referência legal utilizada para a caracterização e

a disposição direta ou indireta de efluentes líquidos em rios ou, em rede pública coletora de esgoto. O presente Decreto, em seu Capítulo I, Seção II, artigo 18 diz que: os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam às seguintes condições:

I - pH entre 5,0 e 9,0;

II - temperatura inferior a 40°C;

III - materiais sedimentáveis até 1,0 mL L⁻¹, em teste de uma hora em cone *Imhoff*;

IV - Substâncias solúveis em hexana até 100 mg L⁻¹;

V - DBO_{5,20°C} no máximo de 60 mg L⁻¹. Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluentes de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO_{5,20°C} do despejo em no mínimo 80%;

VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:

a) Arsênico - 0,2 mg L⁻¹;

b) Bário - 5,0 mg L⁻¹;

c) Boro - 5,0 mg L⁻¹;

d) Cádmio - 0,2 mg L⁻¹;

e) Chumbo - 0,5 mg L⁻¹;

f) Cianeto - 0,2 mg L⁻¹;

g) Cobre - 1,0 mg L⁻¹;

h) Cromo hexavalente - 0,1 mg L⁻¹;

i) Cromo total - 5,0 mg L⁻¹;

j) Estanho - 4,0 mg L⁻¹;

k) Fenol - 0,5 mg L⁻¹;

l) Ferro solúvel (Fe²⁺) - 15,0 mg L⁻¹;

m) Fluoretos - 10,0 mg L⁻¹;

n) Manganês solúvel (Mn²⁺) - 1,0 mg L⁻¹;

o) Mercúrio - 0,01 mg L⁻¹;

p) Níquel - 2,0 mg L⁻¹;

q) Prata - 0,02 mg L⁻¹;

r) Selênio - 0,02 mg L⁻¹;

s) Zinco - 5,0 mg L⁻¹;

Art.19 - Onde houver sistema público de esgotos, em condições de atendimento, os efluentes de qualquer fonte poluidora deverão ser nele lançado.

§ 1º - Caso haja impossibilidade técnica de ligação ao sistema público, o responsável pela fonte de poluição deverá comprová-la perante a CETESB, mediante a apresentação de atestado nesse sentido, expedido pela entidade responsável pela operação do sistema, não se constituindo esse atestado, condição definitiva para a não-ligação da fonte ao referido sistema.

§ 2º - Quando o sistema público de esgotos estiver em vias de ser disponível, a CETESB poderá estabelecer condições transitórias de lançamento em corpos de água, levando em consideração os planos e cronogramas aprovados pelo Governo Federal ou Estadual, eventualmente existentes.

§ 3º - Evidenciada a impossibilidade técnica do lançamento em sistema público de esgotos, os efluentes poderão, a critério da CETESB, ser lançados transitoriamente em corpos de águas, obedecidas às condições estabelecidas neste Regulamento.

§ 4º - A partir do momento em que o local onde estiver situada a fonte de poluição for provido de sistema público de coleta de esgotos, e houver possibilidade técnica de ligação a ele, o responsável pela fonte deverá providenciar o encaminhamento dos despejos líquidos à rede coletora.

Art. 19-A - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados em sistema de esgotos, provido de tratamento com capacidade e de tipo adequados, conforme previsto no 4º deste artigo se obedecerem às seguintes condições:

I - pH entre 6,0 e 10,0;

II - temperatura inferior a 40°C;

III - materiais sedimentáveis até 20 mg L⁻¹ em teste de 1 hora em cone *Imhoff*;

IV - ausência de óleo e graxas visíveis e concentração máxima de 150 mg L⁻¹ de substâncias solúveis em hexano;

V - ausência de solventes, gasolina, óleos leves e substâncias explosivas ou inflamáveis em geral;

VI - ausência de despejos que causem ou possam causar obstrução das canalizações ou qualquer interferência na operação do sistema de esgotos;

VII - ausência de qualquer substância em concentrações potencialmente tóxicas a processos biológicos de tratamento de esgotos;

VIII - concentrações máximas dos seguintes elementos, conjuntos de elementos ou substâncias:

- a) arsênico, cádmio, chumbo, cobre, cromo hexavalente, mercúrio, prata e selênio: 1,5 mg L⁻¹ de cada elemento;
- b) cromo total e zinco: 5,0 mg L⁻¹ de cada elemento;
- c) estanho: 4,0 mg L⁻¹ ;
- d) níquel: 2,0 mg L⁻¹;
- e) todos os elementos constantes das alíneas "a" a "d" deste inciso, excetuando o cromo hexavalente: Total de 5,0 mg L⁻¹.

O Decreto nº 15.425, de 23.07.80, acrescentou os seguintes elementos:

- f) cianeto: 0,2 mg L⁻¹;
- g) fenol: 5,0 mg L⁻¹;
- h) ferro solúvel (Fe²⁺): 15,0 mg L⁻¹;
- i) fluoreto: 10,0 mg L⁻¹;
- j) sulfeto: 1,0 mg L⁻¹;
- l) sulfato: 1000 mg L⁻¹.

Barana (2000) observou que a redução de macro e micro nutrientes da manipueira durante o processo de biodigestão anaeróbia foi pequena, por isso sugeriu que a manipueira biodigerida seja utilizada na fertirrigação.

Fioretto (2001) cita que é importante o monitoramento da fertilidade do solo antes e após a aplicação. O autor observou que para a dosagem de 80m³ha⁻¹ e precipitação acumulada de 333mm, o efeito residual desta aplicação foi observado até 60 dias e, para o dobro desta dose, este efeito interferiu por mais de 90 dias.

A Tabela 6 apresenta os valores médios referentes aos teores de hidrogênio, alumínio, potássio, fósforo, cálcio e magnésio, matéria orgânica e pH, em amostras de solo tratado com manipueira, coletados em uma mesma parcela em diferentes épocas, a duas profundidades.

Tabela 6: Caracterização de solos tratados com manipueira

Dias após a aplicação	Manipueira (m ³ ha ⁻¹)	PROFUNDIDADE															
		0 – 15 cm em g 100g ⁻¹ T.F.S.A								15 – 30 cm em g 100g ⁻¹ T.F.S.A							
		pH	MO%	H ⁺	Al ³⁺	K ⁺	PO ₄ ³⁻	Ca ⁺	Mg ⁺	pH	MO%	H ⁺	Al ³⁺	K ⁺	PO ₄ ³⁻	Ca ⁺	Mg ⁺
30	80	5,53	1,99	6,03	0,56	0,70	0,11	1,85	0,85	5,43	1,96	6,19	0,69	0,49	0,11	1,87	0,78
	160	5,57	1,79	5,65	0,67	0,89	0,15	1,22	0,79	5,23	1,58	6,61	1,01	0,60	0,13	1,12	0,61
	Test.	5,50	1,81	5,52	0,70	0,22	0,13	1,87	0,83	5,20	1,77	5,52	0,70	0,22	0,13	1,87	0,83
60	80	5,50	2,55	6,72	0,69	0,29	0,08	1,68	0,75	5,50	2,55	6,72	0,75	0,31	0,07	1,72	0,75
	160	5,40	2,30	6,88	0,93	0,42	0,11	1,08	0,66	5,40	2,37	6,77	0,99	0,32	0,09	1,08	0,61
	Test.	5,40	2,55	6,72	0,75	0,23	0,08	1,77	0,67	5,43	2,41	6,45	0,77	0,18	0,07	1,83	0,58
90	80	5,03	2,51	5,44	0,51	0,26	0,09	2,00	0,81	5,07	2,24	5,44	0,56	0,18	0,06	2,02	0,65
	160	4,93	2,34	5,71	0,83	0,36	0,11	1,31	0,61	4,77	2,13	5,55	0,93	0,20	0,07	1,45	0,51
	Test.	4,70	2,27	5,28	0,40	0,18	0,06	2,18	0,61	5,00	2,27	4,96	0,32	0,15	0,06	2,50	0,63
120	80	4,90	2,48	5,55	0,61	0,19	0,06	1,79	0,62	4,80	2,20	5,55	0,67	0,13	0,04	1,95	0,56
	160	4,90	2,24	5,49	0,72	0,27	0,10	1,52	0,68	4,90	2,10	5,55	0,80	0,16	0,07	1,50	0,49
	Test.	4,70	2,17	6,40	1,36	0,12	0,05	1,06	0,24	4,60	1,96	6,24	1,36	0,09	0,04	1,06	0,17

Fonte: Fioretto (2001)

Os resultados confirmam que a fertirrigação deve ser realizada com cuidado e, em solos apropriados, principalmente no que diz respeito ao balanço iônico, uma vez que os incrementos na adsorção de nutrientes em relação à testemunha não foram significativos para as condições de desequilíbrio em que se encontrava este solo (FIORETTO, 2001).

2.13 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se com alternativa para o tratamento de efluentes que possuem esse tipo de compostos, micropoluentes recalcitrantes. Esses processos podem ser usados em combinação com os tratamentos convencionais ou até mesmo para polimento de efluentes com a finalidade de alcançar os limites de descarte necessários.

Os processos oxidativos avançados (POA) surgiram como uma nova tendência para o tratamento de efluentes visando à degradação de compostos recalcitrantes, de difícil remoção por processos biológicos. Alguns processos são conhecidos há mais de um século, porém somente na década de 90 foram realizados estudos mais específicos para o tratamento de resíduos.

Os tratamentos de efluentes baseados em POA consistem na geração de intermediários fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que destrói inúmeros compostos orgânicos de maneira rápida e não seletiva conduzindo à

mineralização parcial ou completa do contaminante. Além disso, os radicais hidroxila podem modificar a estrutura química de compostos orgânicos recalcitrantes tornando-os compostos mais simples, de menor massa molar, menos tóxicos aos microrganismos e, conseqüentemente, com maior biodegradabilidade (GOGATE e PANDIT, 2004).

Conforme Teixeira e Jardim (2004), esses processos caracterizam-se por transformar a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais livres.

Segundo Stasinakis (2008), o principal mecanismo dos POA é a geração de radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos. Estes radicais são eficazes na destruição de produtos químicos orgânicos porque são eletrófilos e reativos.

Um dos processos oxidativos avançados extensamente estudado e muito empregado é o método UV/ H_2O_2 . Este processo é utilizado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais.

Segundo Shu e Chang (2005) e Bali *et al* (2004) o uso combinado do H_2O_2 e UV é mais eficiente do que os mesmo utilizados separadamente.

Tratamentos utilizando poderosos oxidantes estão cada vez mais sendo incorporados nas estações de tratamento de efluentes. Os POA's possibilitam que o composto não seja apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior), através de reações de degradações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxil (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

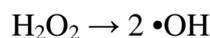
2.13.1 Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado durante muitos anos no tratamento de efluentes industriais e de águas de abastecimento, visando principalmente a remoção de compostos orgânicos (US Peroxide, 2013). O H_2O_2 é considerado um oxidante versátil, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio, podendo ser convertido em radicais hidroxila através da catálise, na presença ou ausência de irradiação.

O processo UV/ H_2O_2 , que combina a radiação ultravioleta (UV) com peróxido de hidrogênio H_2O_2 , é baseado em duas etapas principais: a formação de radicais

hidroxila pela fotólise direta de H_2O_2 e as reações de oxidação das moléculas orgânicas pelos radicais OH.

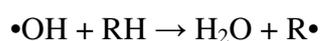
O mecanismo mais aceito atualmente para fotólise do H_2O_2 é a clivagem da molécula de H_2O_2 por fótons, com energia superior a da ligação O-O ($48,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) apresentado na equação a seguir.



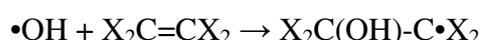
Este mecanismo tem um rendimento quântico quase unitário produzindo quase quantitativamente dois $\cdot\text{OH}$ por cada molécula de H_2O_2 .

Os passos seguintes do mecanismo de oxidação compreendem uma série de reações de propagação de radicais livres até a oxidação completa do poluente, que se traduz na conversão das moléculas a CO_2 e H_2O . As reações de oxidação das moléculas orgânicas pelos radicais, segundo Braun e Oliveiros (1997) podem ser descritas pelas equações:

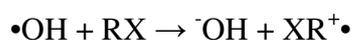
Abstração de Hidrogênio



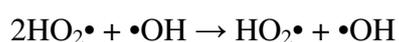
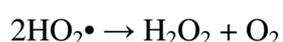
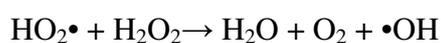
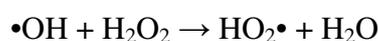
Adição a ligações insaturadas



Transferência de elétrons



Com o aumento da concentração de H_2O_2 há um aumento da taxa de degradação que pode ser explicado pela produção adicional de radicais OH. Porém com excesso de peróxido e altas concentrações de $\cdot\text{OH}$, reações competitivas podem inibir a degradação. Os radicais $\cdot\text{OH}$ são suscetíveis a recombinar-se ou reagir de acordo com as reações:



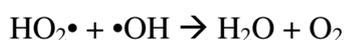
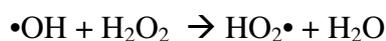
Este efeito sequestrante do radical $\cdot\text{OH}$, onde os radicais livres reagem com o peróxido de hidrogênio diminuindo assim a sua contribuição para a reação, pode levar a rendimentos mais baixos das taxas de degradação. Portanto, as reações com

peróxido necessitam de uma quantidade ótima, pois acima da mesma (um excesso) o rendimento pode decair devido a essas reações (DANESHVAR *et al*, 2005).

A estabilidade do H₂O₂ varia em função do pH e da temperatura. Maiores temperaturas e pH básico favorecem sua decomposição em H₂O e O₂ (LIRA, 2006; CHU *et al*, 2000).

O peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo (Neyens e Baeyens, 2003). Sua principal característica é de ser um oxidante enérgico e não contaminante, e é empregado para geração de radicais hidroxila. Entretanto, é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta, para produzir altas taxas de radicais requerida (BULL e ZEFF, 1991).

Para Domènech *et al* (2001), em um meio com excesso de peróxido e altas concentrações de •OH, há tendência de haver reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação. Os •OH são suscetíveis de recombinarem ou de reagirem de acordo com as equações:



2.13.1.1 Recomendação de segurança e saúde no trabalho com peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é uma substância classificada como A3, ou seja, é um carcinogênico animal confirmado com relevância desconhecida para seres humanos, ou seja o agente é considerado carcinogênico em experimentos com animais em doses relativamente elevadas, por vias de administração. Os estudo epidemiológicos disponíveis não confirmam a elevação do risco de câncer em seres humanos, exceto em condições excepcionais de via de ingresso no organismo ou níveis de exposição. O agente também é colocado como produto que causa irritação nos olhos, pele e trato respiratório superior. Conforme dados da ACGIH (2012) a concentração média ponderada (*TWA - Time Weighted Average*) para uma jornada normal de trabalho de 8 horas diárias e 40 horas

semanais é de 1 ppm. De acordo com a NR-15 (Portaria nº 3.214 de 8 de junho de 1978 – Ministério do Trabalho), não é considerado agente de risco (MTE, 2013).

A Tabela 7 apresenta os riscos para trabalhos com peróxido de hidrogênio, em função da sua concentração e suas aplicações.

Tabela 7: Concentrações das soluções de peróxido de hidrogênio, riscos associados e possíveis aplicações.

Concentração (m v ⁻¹)	Riscos	Aplicações
Solução < 8%	Irritação nos olhos.	Creme dental a 0,5%; detergentes para lentes de contato a 0,2%; detergente para branqueamento a 5%; loção para tratamento de cabelos a 7,5%.
Entre 8% e 27,5%	Dependendo das condições de armazenamento e manipulação apresenta risco de queima e explosão (Classe 1).	Fins industriais.
Entre 27,5% e 52%	Queimaduras na pele e tecido se forem colocadas em contato. Causa moderado incremento na taxa de queima de combustíveis (Classe 2).	Fins industriais.
Entre 52 e 91%	Podem levar a morte, são altamente corrosivas. Reação explosiva sob tratamentos a altas temperaturas (Classe 3).	Soluções empregadas em processos químicos especiais.
Solução > 91%	Reação explosiva. Podem causar ignição espontânea de combustíveis. Altamente reativas.	Empregadas como propulsores de foguetes.

Fonte: Adaptado de MATTOS *et al* (2003).

2.13.2 Ozônio

O ozônio é um gás incolor em temperatura ambiente com fórmula molecular O₃ e massa molar de 48 g mol⁻¹ e, em elevadas concentrações, é considerado gás tóxico. É instável em água, apresentando meia vida de minutos, devendo, portanto, ser produzido *in situ* (AZEVEDO, 2003).

O ozônio pode ser gerado a partir de descargas elétricas nas moléculas de O₂, este processo é denominado de Efeito Corona.

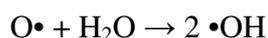
As reações mostram a formação do ozônio a partir da molécula de O₂.



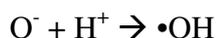
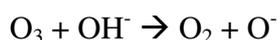
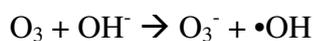
A necessidade teórica de energia específica, para separar as moléculas de oxigênio para produção do ozônio é $0,820 \text{ kWh kg}^{-1}$ de O_3 , porém o valor real é mais elevado, podendo chegar a 20 vezes o valor teórico, devido à baixa eficiência do processo (RAKNEES, 2005).

O ozônio é um poderoso oxidante e eficiente bactericida, aplicado há muitos anos como desinfetante em diversos países do mundo (Eiger *et al*, 1998; Doménech *et al* 2001). Porém, segundo Eiger *et al* (1998) no Brasil, seu uso se limita no tratamento de determinadas categorias de efluentes industriais e processos de tratamento de água visando aplicações específicas em processos industriais, não tendo sido reportado nenhuma aplicação direta no tratamento de águas de abastecimento. De acordo com Doménech *et al* (2001) seu uso melhora o sabor, cor e características de filtração.

A ozonização é um dos processos oxidativos onde o ozônio pode reagir tanto de forma direta com um substrato orgânico como a partir de uma reação via radical OH que é favorecida em meio alcalino. As Equações a seguir, apresentam a decomposição do ozônio gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$).



De acordo com Alaton *et al* (2002), aumento do pH do meio, acarreta o aumento da produção de $\cdot\text{OH}$, devido às seguintes reações:



Diversos fatores influenciam na decomposição do ozônio, incluindo parâmetros da água como força iônica, pH e temperatura. O ozônio molecular é um agente oxidante mais fraco e mais seletivo, que o radical livre ($\cdot\text{OH}$) (RICE, 1996; VON GUNTEN, 2003).

Os tratamentos utilizando ozônio vem sendo estudados como alternativa para tratamento de efluentes, nos últimos anos, por apresentar uma série de vantagens como por exemplo o alto potencial de oxidação do O₃ mesmo a baixas concentrações, a alta geração de radicais •OH em pH básico aumentando assim sua eficiência na decomposição da matéria orgânica e, possui também baixa sensibilidade a alterações de temperatura.

O ozônio reage com compostos orgânicos em meio aquoso, através do caminho direto pelo ozônio molecular ou através do método indireto, por meio de radicais hidroxil (BENITEZ, *et al*, 2002).

2.13.2.1 Recomendações de segurança e saúde no trabalho com ozônio

Segundo a ACGIH (2013), o ozônio possui classificação A4, que são agentes que acredita-se que possam ser carcinogênicos para os seres humanos mas, os dados existentes são insuficientes para formular conclusivamente esta afirmação. Ensaios em laboratório com animais, não fornecem indicações de carcinogenicidade suficientes para classificar este agente em outras categorias.

A Tabela 8 apresenta os limites de exposição ocupacional ao ozônio, em função da classificação do trabalho realizado.

Tabela 8: Limites de exposição ocupacional ao ozônio em função da classificação do trabalho.

Classificação do trabalho	TWA [ppm]
Pesado	0,05
Moderado	0,08
Leve	0,10
Trabalho pesado, moderado ou leve (≤ 2 horas)	0,20

Fonte: ACGIH, (2013).

A análise da Tabela 8, mostra de forma empírica a classificação do tipo de trabalho executado, com pequenas variações entre a classificação leve e pesada.

2.13.3 Radiação ultravioleta

A luz ultravioleta (UV) por meio da interação com as moléculas de uma substância, leva à ruptura nas ligações químicas, podendo conduzir a degradação de matérias orgânicas (DOMÈNECH *et al*, 2001).

A molécula que absorve a luz UV aumenta sua energia eletrônica, vibracional ou rotacional. Para retornar ao nível de energia original, a molécula pode liberar o excesso de energia em forma de calor ou radiação fluorescente. A perda de energia de interesse ocorre quando a molécula sofre dissociação homolítica ou ionização para liberar essa energia. Então, o fornecimento de energia de forma correta, ou seja, energia excedente à energia da ligação irá causar quebra de ligações moleculares favorecendo a formação de moléculas em estados mais estáveis (SAPACH, *et al.*, 1997).

A faixa do espectro utilizada em fotoquímica varia de 100 a 1000nm, com os fótons de comprimento de onda muito alto, possuindo baixa quantidade de energia e, os fótons com comprimento de onda baixos possuindo alta energia (BOLTON, 1999).

O espectro do UV é dividido em quatro bandas:

UV-A: 315 a 400 nm

UV-B: 280 a 315 nm

UV-C: 200 a 280 nm

UV-V: 15 a 200 nm

A dose de UV é produto da intensidade da luz e do tempo de exposição. Aumentando a dose, a extensão da oxidação também será aumentada. Duas maneiras de aumentar a dose são: aumentar o tempo de exposição e aumentar a intensidade da luz UV. Pode-se controlar a intensidade da luz UV e o espectro de emissão UV, através da seleção da lâmpada (SAPACH, *et al*, 1997).

De acordo com a EPA (1998), as lâmpadas de mercúrio de baixa pressão de pico de emissão a 254 nm são normalmente utilizadas para produzir a radiação UV, mas estas lâmpadas não são as mais eficientes, já que o processo de absorção máxima de radiação UV pelo H₂O₂ ocorre em aproximadamente 220 nm, porque o coeficiente de absorção molar do H₂O₂ a 254 nm é baixo, apenas 19,6 L.cm⁻¹.mol⁻¹. Se as lâmpadas de

baixa pressão de vapor de mercúrio forem utilizadas, uma alta concentração de H_2O_2 é necessária no meio para gerar $\bullet OH$, devido ao baixo coeficiente molar de absorção.

2.13.3.1 Recomendações de segurança e saúde no trabalho com radiação ultravioleta

A ACGIH (2013), apresenta valores limites de exposição (*Threshold Limit Values – TLV*) para radiações ultravioleta com comprimentos de onda entre 180 e 400nm, para indivíduos saudáveis.

A probabilidade de desenvolvimento de câncer de pele depende de uma variedade de fatores tais como: pigmentação da pele, o histórico de queimaduras solares caustificantes e a dose acumulada. Também depende da suscetibilidade genética e de fatores como a cor de pele e dos olhos e, o histórico familiar (ACGHI, 2013).

A Tabela 9 apresenta o tempo máximo permitido para exposição ocupacional a fontes de radiação ultravioleta.

Tabela 9: Duração máxima de exposição permitida à radiação ultravioleta em função de irradiância efetiva.

Duração de exposição por dia	Irradiância efetiva [$mW\ cm^{-2}$]
8 horas	0,0001
4 horas	0,0002
2 horas	0,0004
1 hora	0,0007
30 minutos	0,0017
15 minutos	0,0033
10 minutos	0,005
5 minutos	0,01
1 minuto	0,05
30 segundos	0,1
10 segundos	0,3
1 segundo	3
0,5 segundo	6
0,1 segundo	30

Fonte: ACGHI, (2013).

A Norma Regulamentadora 15 da Portaria MTb n.º 3.214, de 08 de junho de 1978, do Ministério do Trabalho e Emprego não apresenta limites de exposição mas cita que operações ou atividades que exponham os trabalhadores às radiações não-

ionizantes, sem a proteção adequada, serão consideradas insalubres, em decorrência de laudo de inspeção realizada no local de trabalho.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local da pesquisa

O experimento e as análises físico-químicas foram realizados nos laboratórios do Centro de Raízes e Amidos Tropicais – CERAT da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Botucatu - SP.

3.2 Matéria-prima

O substrato utilizado nos experimentos foi a manipueira de feccularia, coletada diretamente na calha de alimentação do descascador de mandioca, no setor de processo da empresa Technoamido Indústria e Comércio Amido e Derivados Ltda, localizada na cidade de São Pedro do Turvo, estado de São Paulo (22°44'42" S e 49°41'32" O).

A manipueira coletada passou por duas operações físicas, existentes no processo da empresa, para separação de materiais particulados, as operações foram: classificação em peneira de separação e ciclone.

No período de desenvolvimento do experimento, foram processados diversos cultivares de mandioca com idades diferenciadas, provenientes de diversas localidades. Estes dados não foram levados em consideração para o desenvolvimento do experimento, pois a empresa não realiza este controle.

O processo de coleta e preparo dos substratos utilizados no experimento foram realizados conforme fluxograma apresentado na Figura 10.

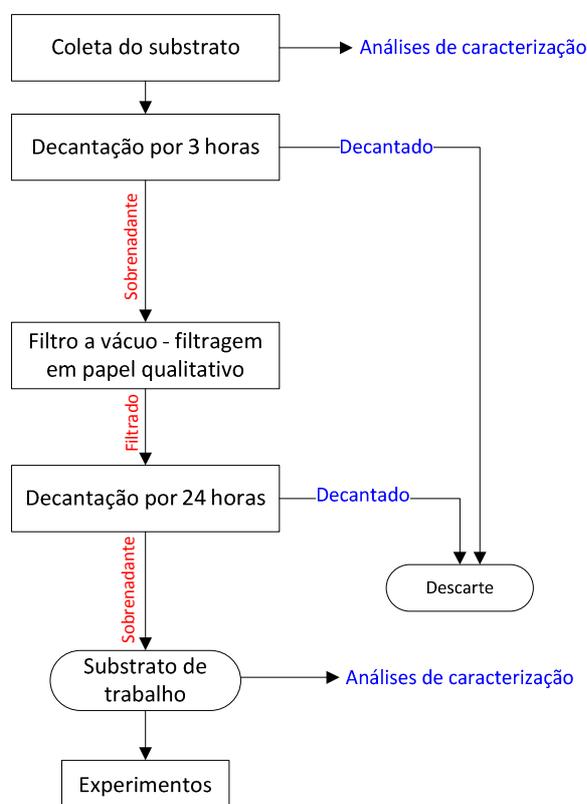


Figura 10: Fluxograma do processo de coleta e preparo do substrato utilizado nos experimentos.

A manipeira coletada permaneceu em repouso por aproximadamente 3 horas para decantação da areia e outros materiais indesejáveis, e o sobrenadante foi retirado através de sifão. O substrato foi armazenado em recipientes de polietileno com capacidade de 10 litros e, transportado para o Laboratório do CERAT em Botucatu-SP.

O substrato decantou por mais 24 horas de modo que se utilizasse apenas a matéria orgânica em suspensão e solubilizada. Em seguida, retirava-se o sobrenadante com uso de sifão, filtrava em filtro à vácuo com papel qualitativo. O papel de filtro qualitativo utilizado foi da marca Qualy, fabricante J. Prolab com as seguintes especificações técnicas: gramatura 80 g m^{-2} ; espessura $205 \text{ }\mu\text{m}$; 0,5% de cinzas; maioria de poros $14 \text{ }\mu\text{m}$ e permeabilidade ao ar igual a 14 L s m^{-2} . Em seguida, o substrato foi armazenado em câmara fria sob temperatura de 4°C .

3.3 Caracterização da manipueira de fecularia utilizada no experimento

As análises físicas e químicas de caracterização dos substratos utilizados e monitoramento dos ensaios foram realizadas nos laboratórios de análises do CERAT e, as análises de macro e micronutrientes foram realizadas no laboratório do Departamento de Solos da Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu.

As amostras de substratos foram caracterizadas quanto ao pH, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), condutividade elétrica, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, sólidos sedimentáveis. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.4 Metodologia analítica

3.4.1 Determinação da temperatura

A temperatura foi determinada através da leitura direta em termômetro de mercúrio com escala de 0°C a 50°C. As medidas foram efetuadas no ponto de coleta das amostras.

3.4.2 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

O pH foi determinado por pHmetro digital marca Chemcadet modelo 5948-50, através do método descrito pela APHA (2005), onde a leitura era feita diretamente no monitor do equipamento. O pH das amostras foi corrigido para a temperatura de 20°C, através de sensor de temperatura, acoplado ao equipamento.

3.4.3 Demanda química de oxigênio (DQO)

A metodologia utilizada foi baseada na proposta da CETESB (1985) como adaptação do método clássico, a matéria orgânica foi oxidada pelo dicromato de potássio, transformando-se em ácido crômico através de aquecimento.

O método de digestão do dicromato de potássio baseiou-se na reação de oxidação em meio fortemente ácido e elevada temperatura na presença de um catalisador (o sulfato de prata).

Neste método, a determinação foi realizada por espectrofotometria com leitura à 600nm, através da comparação com uma curva padronizada com solução de biftalato de potássio. Os resultados foram expressos em mg L⁻¹ de O₂.

3.4.4 Determinação dos sólidos totais (ST)

O teor de sólidos totais refere-se à porcentagem de material remanescente em uma amostra após sua completa evaporação e secagem e, foram determinados segundo APHA (2005).

Para a determinação dos ST, incinerou-se as cápsulas de porcelana previamente limpas à temperatura de 550°C. Depois de esfriadas em dessecador, pesou-se e anotou-se o peso (P₁). Foi adicionada alíquota de 5 mL na cápsula de porcelana e anotado o volume (V). Em seguida, as cápsulas de porcelana foram levadas à estufa de secagem por 8 horas com temperatura de 105°C. Em seguida, retirou-se as cápsulas, esfriaram-se em dessecador e em seguida, procedeu-se a pesagem (P₂). O cálculo foi efetuado de acordo com a equação:

$$ST = \frac{(P_2 - P_1)}{V} \quad (1)$$

3.4.5 Determinação dos sólidos voláteis (SV)

Sólidos voláteis referem-se à porção volatilizada após a incineração da amostra utilizada na determinação de sólidos totais (ST). O Teor de sólidos voláteis foi determinado segundo APHA (2005).

Neste procedimento, as cápsulas de porcelana utilizadas na determinação dos sólidos totais foram colocadas na mufla, à temperatura de 550°C por duas horas. Em seguida foram resfriadas em dessecador e, determinado o peso (P₃). O cálculo foi realizado segundo a equação:

$$ST = \frac{(P_2 - P_1) - (P_3 - P_1)}{V} \quad (2)$$

3.4.6 Determinação dos sólidos fixos (SF)

Sólidos fixos se referem ao resíduo restante após a incineração da amostra, em geral é designado como cinzas. Os teores de sólidos fixos foram determinados segundo APHA (2005), através da equação:

$$ST = \frac{(P_3 - P_1)}{V} \quad (3)$$

3.4.7 Determinação dos sólidos sedimentáveis (SS)

Os sólidos sedimentáveis foram determinados através do método volumétrico com Cone *Imhoff*, segundo APHA (2005). De acordo com esta metodologia, 1 litro de amostra após agitação foram colocados no cone de *Imhoff*, após 45 minutos de sedimentação, foi realizada uma pequena agitação para desprender os sólidos aderidos nas paredes. Após 15 minutos foi procedida a leitura na graduação do próprio cone, com valor expresso em mL L⁻¹h⁻¹.

3.4.8 Determinação dos carbono orgânico total (COT)

O carbono orgânico total foi determinado através de aparelho TOC 5000A – *Shimadzu*. As amostras foram incineradas à temperatura de 680°C, o volume injetado foi de 16 µL, o gás de arraste utilizado foi o ar sintético, com fluxo de 150 mL min⁻¹. Através da determinação em separado do carbono total e do carbono inorgânico, foi possível determinar o COT, por diferença.

3.4.9 Determinação da condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi determinada através de condutivímetro digital, marca ARAÇA PROLAB Modelo MCA 150, com temperatura corrigida para 20°C de acordo com o método descrito pela APHA (2005).

A amostra foi colocada em um béquer de 100 mL, a célula de leitura e o eletrodo de compensação de temperatura eram imersos na solução e, após a estabilização da temperatura, a leitura foi feita diretamente no monitor do equipamento. Os valores de condutividade elétrica foram expressos em mS cm^{-2} .

3.4.10 Determinação da turbidez

Para a determinação da turbidez utilizou-se o método nefelométrico, através do turbidímetro portátil microprocessado, fabricado pela Quimis – Modelo Q279P, a turbidez foi expressa em unidades nefelométricas de turbidez (UNT), conforme descrito em APHA (2005).

O equipamento foi aferido com soluções padronizadas de formazina: <0,1 UNT, 10 UNT, 100 UNT e 800 UNT.

Para a análise de amostras com turbidez superiores a 800 UNT, procedeu-se a diluição em água deionizada para a realização das medições.

3.4.11 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi realizada através de iodometria, conforme metodologia descrita por PERÓXIDOS DO BRASIL (2013).

A amostra foi transferida para um erlenmeyer com 100mL de solução ácida (dissolver 0,18g de molibdato de amônio em 750mL de água destilada e adicionar com resfriamento, 320mL de ácido sulfúrico, 36N). Adicionou-se 10mL da solução 1N de KI e homogeneizou-se. A solução permaneceu em repouso, em ambiente escuro por 10 minutos. Titulou-se com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N até mudança de cor da solução de castanho para amarelo palha. Em seguida, adicionaram-se algumas gotas de solução indicadora de amido e prosseguiu-se a titulação até que a solução fique incolor. Anotar o volume gasto de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N. Efetuou-se paralelamente a titulação de uma solução contendo 100mL de solução ácida e 10mL de solução de KI 1N. Foi anotado o volume gasto de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N. O teor de peróxido de hidrogênio foi determinado pela Equação (4).

$$X = \frac{(A-B).f.1,7}{V} \quad (4)$$

Onde:

X = Concentração de H₂O₂, expressa em g L⁻¹;

A = Volume em mL, de solução de Na₂S₂O₃ 0,1N utilizada na titulação da amostra;

B = Volume em mL, de solução de Na₂S₂O₃ 0,1N utilizada na titulação da prova em branco;

f= Fator de correção da solução de Na₂S₂O₃ 0,1N;

V=Volume da amostra em mL.

Também foi utilizado o método colorimétrico através do uso do *Peroxid Test* fornecido pela Merk Millipori, com faixa de detecção de 0,5 a 25mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, para confirmação da ausência de peróxido nas amostras utilizadas para a determinação de DQO.

3.4.12 – Determinação da intensidade da radiação no fotoreator.

Para a determinação da intensidade média das lâmpadas utilizadas no fotoreator, foi utilizado um radiômetro da marca Instrutherm, modelo MRUR-203, com sonda foto sensora para UVC, calibrado para leitura em UVC na faixa de 254 nm.

Para medição, as lâmpadas foram colocadas em um suporte com 7 cm de altura. As medições foram realizadas após o tempo de 10 minutos que as lâmpadas eram ligadas. Os resultados representavam a média de 3 pontos de medição e, foram expressos em mW cm⁻².

3.4.13 Determinação da produção de ozônio

Para determinação da produção de ozônio, foi utilizado o método iodométrico descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Este método utiliza o princípio em que o ozônio libera iodo em solução de iodeto de potássio (KI).

Para a execução do procedimento de análise, a coluna de ozonização foi preenchida com solução de KI a 2% (m/v), e na saída de gás, foram

conectados em série de dois frascos lavadores de gás, com capacidades de 500 mL e 250 mL, respectivamente.

O ozonizador era ligado e, após 10 minutos de funcionamento, o ozônio era direcionado para a coluna de ozonização, ligada aos frascos lavadores de gases.

A Figura 11 apresenta a montagem dos equipamentos para a determinação da produção de ozônio.

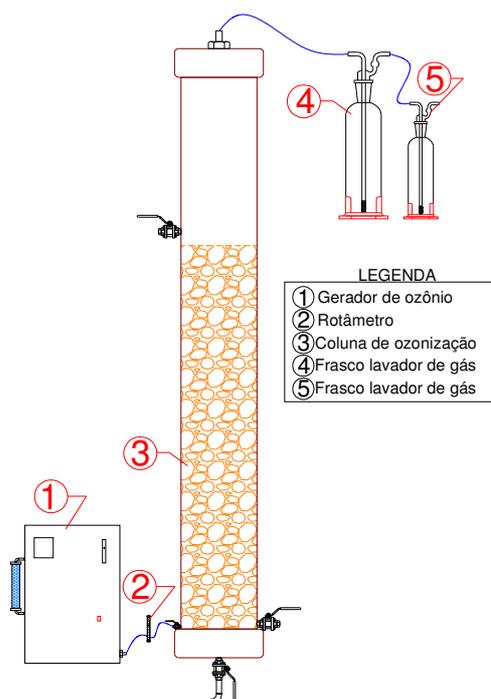


Figura 11: Representação da disposição dos equipamentos utilizados, para determinação da produção de ozônio.

A ozonização das amostras foi realizada com tempo de 3 a 5 minutos e, após este tempo, foram coletadas amostras na coluna de ozonização e nos frascos lavadores. As amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 36N).

As amostras foram tituladas com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,025N, até atingir a coloração amarelo palha. Em seguida, era adicionada a solução indicadora de amido, que tornava a solução azul. Prosseguia-se a titulação até que a solução apresentou-se incolor, o que indicou o término da titulação. A produção de ozônio foi determinada através da Equação 5.

$$P = \frac{N \cdot (V_t - V_b) \cdot V_{KI} \cdot 1440}{V_a \cdot t} \quad (5)$$

P – produção de ozônio (g O₃ h⁻¹);

N – Normalidade da solução de Na₂S₂O₃;

V_t – Volume da solução de Na₂S₂O₃ gasto na titulação da amostra;

V_a – Volume da amostra;

V_b – Volume da solução de Na₂S₂O₃ gasto na titulação do branco;

V_{KI} – Volume da solução de KI adicionado na coluna de ozonização e nos frascos lavadores de gases;

t – Tempo de ozonização em minutos;

1440 – Fator de conversão.

O cálculo da produção total de ozônio é dado pela soma das produções individuais obtidas na coluna de ozonização e dos frascos lavadores de gás, conforme Equação 6.

$$P_{Total} = P_{coluna} + P_{Frasco A} + P_{Frasco B} \quad (6)$$

3.4.14 Determinação da eficiência de remoção de matéria orgânica

As taxas de remoção de matéria orgânica, expressas em carbono orgânico total - COT, demanda química de oxigênio - DQO, foram determinados através da equação:

$$Remoção = \frac{(Valor_{inicial} - Valor_{final})}{Valor_{inicial}} \times 100 \quad (7)$$

3.5 Análises estatísticas

Os resultados obtidos no experimento foram analisados através de análises de regressão, análise de variância, gráficos de superfícies de resposta e curvas de contorno, elaborados através do programa computacional *Statistica*, versão 8.0.

3.6 Desenvolvimento do experimento

O experimento teve seu início em 17 de novembro de 2012 e consistiu em implantar e operar um sistema de tratamento de manipueira de fecularia em escala piloto, constituído de um fotoreator de radiação ultravioleta, com adição de peróxido de hidrogênio com concentração de 50% (p/p) e, um gerador de gás ozônio.

3.7 Fotoreator de radiação ultravioleta

Para o desenvolvimento deste experimento foi utilizado um reator confeccionado em aço inoxidável com capacidade útil de 6,2 litros. Internamente o reator possuía duas lâmpadas de fabricação PHILIPS, modelo TUV 75W HO 1SL com potência de 75Watts e potência em UVC de 25,5 W. As lâmpadas foram protegidas por bulbo de quartzo.

A Figura 12 apresenta o fotoreator utilizado nos experimentos com radiação ultravioleta.



Figura 12: Fotoreator de radiação ultravioleta utilizado nos experimentos.

A Figura 13 apresenta os dados fotométricos da lâmpada utilizada no fotoreator.

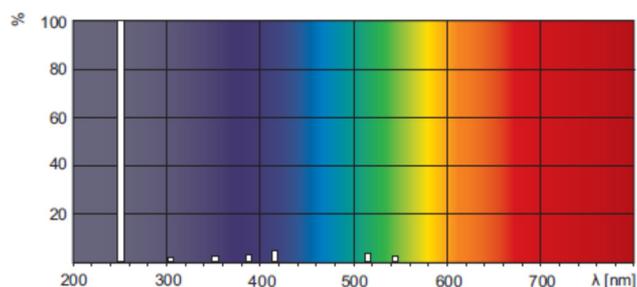


Figura 13: Espectro de emissão de radiação das lâmpadas utilizados no fotoreator.
Fonte: PHILIPS (2013)

Como se pode observar na Figura 13, através de uma linha branca vertical, a lâmpada emite pico de radiação na faixa compreendida entre: 200 e 280 nm, que é a faixa favorável para sua utilização em processos oxidativos avançados com peróxido de hidrogênio e ozônio.

A Figura 14 apresenta a disposição dos equipamentos utilizados para os experimentos envolvendo a radiação ultravioleta.

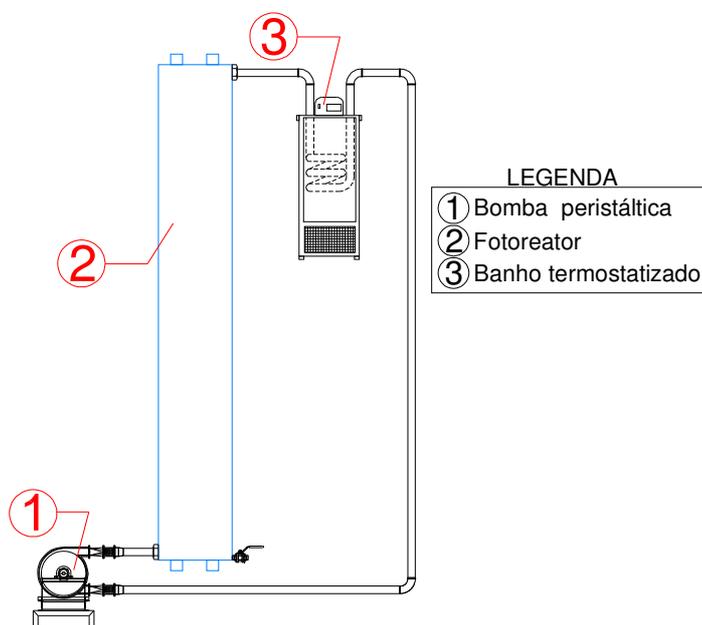


Figura 14: Disposição dos equipamentos utilizados nos ensaios envolvendo radiação ultravioleta.

O sistema foi alimentado por uma bomba peristáltica, fabricação Randolph, modelo 610, operando com vazão de $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, para promover a homogeneização do meio e a exposição uniforme a radiação ultravioleta. A temperatura foi mantida em 32°C através de um banho termostaticado.

3.8 Ensaios com ozônio

Os ensaios com ozonização foram realizados, utilizando um ozonizador fabricado pela empresa Ozonic modelo C10, com capacidade de produção de até 10g de ozônio por hora, através de ar atmosférico.

A Figura 15 apresenta o gerador de ozônio, utilizado nos ensaios.



Figura 15: Gerador de ozônio utilizado nos experimentos envolvendo ozonização.

O sistema foi montado em conjunto com uma coluna de ozonização, confeccionada com tubo de PVC, com diâmetro de 5 cm e altura e 150 cm de altura.

A coluna foi preenchida com anéis de recheio para otimizar o processo de ozonização das amostras e, seu volume útil foi de 1,5 litros.

A Figura 16, apresenta a disposição dos equipamentos utilizados nos ensaios envolvendo o ozônio.

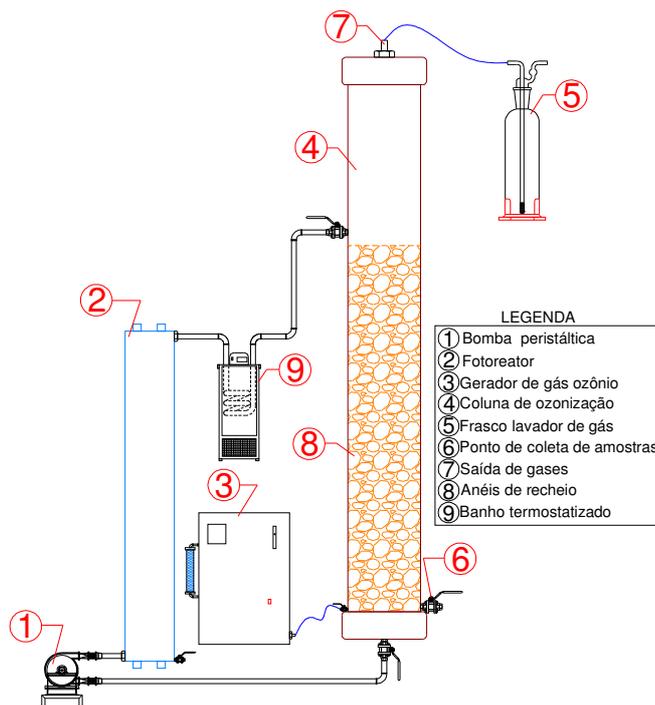


Figura 16: Representação da disposição dos equipamentos utilizados nos ensaios com ozônio.

3.9 Primeiro ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, em meio alcalino.

Este ensaio foi efetuado com o objetivo de se avaliar a eficiência do tratamento da manipueira de fecularia, previamente decantada e filtrada, com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, em meio alcalino.

A correção do pH do meio foi realizado utilizando solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 50% (p/p).

A dosagem de peróxido de hidrogênio foi determinada seguindo as recomendações da US Peroxide (2013), são necessários 2,1 gramas de H_2O_2 por grama de matéria orgânica expressa em DQO (demanda química de oxigênio).

Para o monitoramento do processo foram retiradas alíquotas de 5mL nos tempos 0 e 30 e posteriormente, a cada 60 minutos, até o consumo total do peróxido de hidrogênio ou, estabilização da redução de matéria orgânica, monitorado através de análises de carbono orgânico total. O tempo máximo de avaliação dos ensaios foi de 420 minutos.

3.9.1 Delineamento experimental

O processo foi avaliado segundo o modelo estatístico que simulou o tratamento, utilizando um planejamento experimental completo 2^2 , com pontos axiais e centrais.

Os pontos axiais (α) são utilizados para ampliação do modelo linear, transformando-o em modelo quadrático. O valor de α é a função do número de variáveis independentes (k), sendo calculado segundo a equação (BARROS NETO; SACARMÍNIO; BRUNS, 2003):

$$\alpha = (F)^{1/4} \quad (8)$$

Sendo $F = 2^k$ e, $k=2$

Logo, $\alpha = (2^2)^{1/4} = 1,41$

A Tabela 10 apresenta os níveis das variáveis do planejamento experimental para os ensaios com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino para determinação da eficiência de remoção da matéria orgânica contida nas amostras de manipueira, utilizadas no experimento.

Tabela 10: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia, tratadas em meio alcalino com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

Variáveis	$-\alpha (-1,41)$	-1	0	$+1$	$+\alpha (+1,41)$
pH	7,0	7,5	9,0	10,5	11,0
[H ₂ O ₂]/DQO	1,8	2,1	3,0	3,9	4,2

A Tabela 11 apresenta a planilha do planejamento experimental para o tratamento da manipueira, em meio alcalino com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

Tabela 11: Planejamento experimental completo 2^2 com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, em meio alcalino com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

Tratamento	Variáveis codificadas		Variáveis Reais	
	X ₁	X ₂	pH	[H ₂ O ₂]/DQO
1	-1	-1	7,5	2,1
2	+1	-1	10,5	2,1
3	-1	+1	7,5	3,9
4	+1	+1	10,5	3,9
5	$-\alpha$ (-1,41)	0	7,0	3,0
6	$+\alpha$ (+1,41)	0	11,0	3,0
7	0	$-\alpha$ (-1,41)	9,0	1,8
8	0	$+\alpha$ (+1,41)	9,0	4,2
9	0	0	9,0	3,0
10	0	0	9,0	3,0
11	0	0	9,0	3,0

Através das análises dos resultados obtidos no presente estudo, foi possível elaborar modelos estatísticos capazes de prever o comportamento das variáveis dependentes (respostas) em função das variáveis independentes, estipuladas.

A análise de regressão obtida nos experimentos pode ser ajustada para cada resposta (ϵ) através de um polinômio de segunda ordem. A expressão utilizada para prever o comportamento de cada resposta avaliada pode ser representada pela seguinte equação:

$$\varphi = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \epsilon \quad (9)$$

Onde:

φ – Função resposta;

β_0 – Coeficiente relativo à interceptação do plano com o eixo de resposta;

β_1 e β_2 – Coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;

β_{11} e β_{22} – Coeficientes das variáveis quadráticas;

β_{12} – Coeficiente de interação entre as variáveis independentes;

X_1 e X_2 – Valores das variáveis independentes;

ϵ – Erro experimental.

O processamento dos dados e as análises estatísticas foram realizados com o auxílio do programa computacional *Statistica* 8.0 da empresa *Statsoft*. A significância do modelo foi testada pela análise de variância (ANOVA) com significância de 5% ($\alpha=0,05$).

3.10 Segundo ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato tratado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, em meio ácido.

Este ensaio foi efetuado com o objetivo de avaliar a eficiência do tratamento da manipueira de fecularia, previamente decantada e filtrada, com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, em meio ácido. O processo foi avaliado de acordo com o modelo estatístico que simulou o tratamento, utilizando um planejamento experimental completo 2^2 , com pontos axiais e centrais.

A correção do pH do meio foi realizado com uso de ácido clorídrico concentrado (HCl) e solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

A dosagem de peróxido de hidrogênio foi determinada seguindo as recomendações da US Peroxide (2013), que cita que são necessários 2,1 gramas de H_2O_2 por grama de matéria orgânica, expressa em DQO (demanda química de oxigênio).

3.10.1 Delineamento experimental

O processo foi avaliado segundo o modelo estatístico que simulou o tratamento, utilizando um planejamento experimental completo 2^2 , com pontos axiais e centrais.

Os pontos axiais (α) são utilizados para ampliação do modelo linear, transformando-o em modelo quadrático. O valor de α é a função do número de variáveis independentes (k), sendo calculado segundo a equação (BARROS NETO; SACARMÍNIO; BRUNS, 2003):

$$\alpha = (F)^{1/4} \quad (10)$$

Sendo $F = 2^k$ e, $k=2$

$$\text{Logo, } \alpha = (2^2)^{1/4} = 1,41$$

A Tabela 12 apresenta os níveis das variáveis do planejamento experimental para os ensaios com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido para determinação da eficiência de remoção da matéria orgânica contida nas amostras de manipueira, utilizadas no experimento.

Tabela 12: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de feccularia, tratadas em meio ácido com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

Variáveis	- α (-1,41)	-1	0	+1	+ α (+1,41)
pH	2,4	3,0	4,5	6,0	6,6
[H ₂ O ₂]/DQO	1,8	2,1	3,0	3,9	4,2

Para o monitoramento do processo foram retiradas alíquotas de 5mL nos tempos 0; 30; 60; 120; 180; 240; 300; 360 e 420 minutos, até o consumo total do peróxido de hidrogênio ou, estabilização da redução de matéria orgânica, monitorado através de análises de carbono orgânico total.

A Tabela 13 apresenta a planilha do planejamento experimental para o tratamento da manipueira, em meio ácido com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

Tabela 13: Planejamento experimental completo 2² com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, em meio ácido com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

Tratamento	Variáveis codificadas		Variáveis Reais	
	X ₁	X ₂	pH	[H ₂ O ₂]/DQO
1	-1	-1	3,0	2,1
2	+1	-1	6,0	2,1
3	-1	+1	3,0	3,9
4	+1	+1	6,0	3,9
5	- α (-1,41)	0	2,4	3,0
6	+ α (+1,41)	0	6,6	3,0
7	0	- α (-1,41)	4,5	1,8
8	0	+ α (+1,41)	4,5	4,2
9	0	0	4,5	3,0
10	0	0	4,5	3,0
11	0	0	4,5	3,0

Com os dados obtidos no presente estudo, foi possível elaborar modelos estatísticos capazes de prever o comportamento das variáveis dependentes (respostas) em função das variáveis independentes, estipuladas.

A análise de regressão obtida nos experimentos pode ser ajustada para cada resposta (ϵ) através de um polinômio de segunda ordem. A expressão utilizada para prever o comportamento de cada resposta avaliada pode ser representada pela seguinte equação:

$$\varphi = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \quad (11)$$

Onde:

φ – Função resposta;

β_0 – Coeficiente relativo à interceptação do plano com o eixo de resposta;

β_1 e β_2 – Coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;

β_{11} e β_{22} – Coeficientes das variáveis quadráticas;

β_{12} – Coeficiente de interação entre as variáveis independentes;

X_1 e X_2 – Valores das variáveis independentes;

ε – Erro experimental.

O processamento dos dados e as análises estatísticas foram realizados com o auxílio do programa computacional *Statistica* 8.0 da empresa *Statsoft*. A significância do modelo foi testada pela análise de variância (ANOVA) com significância de 5% ($\alpha=0,05$).

3.11 Terceiro ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato tratado com ozônio, sem radiação ultravioleta e, em meio alcalino.

Este ensaio teve como objetivo, determinar a eficiência da redução da matéria orgânica, nas amostras do substrato, quando tratado com ozônio, em meio alcalino, sem a exposição à radiação ultravioleta.

3.11.1 Delineamento experimental

O processo foi avaliado segundo o modelo estatístico que simulou o tratamento, utilizando um planejamento experimental completo 2^2 , com pontos axiais e centrais.

Os pontos axiais (α) são utilizados para ampliação do modelo linear, transformando-o em modelo quadrático. O valor de α é a função do número de variáveis independentes (k), sendo calculado segundo a equação (BARROS NETO; SACARMÍNIO; BRUNS, 2003):

$$\alpha = (F)^{1/4} \quad (12)$$

Sendo $F = 2^k$ e, $k=2$

Logo, $\alpha = (2^2)^{1/4} = 1,41$

A Tabela 14 apresenta os níveis das variáveis do planejamento experimental para os ensaios com ozônio em meio alcalino para determinação da eficiência de remoção da matéria orgânica contida nas amostras de manipueira, utilizadas no experimento.

Tabela 14: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de feccularia tratadas com ozônio em meio alcalino.

Variáveis	- α (-1,41)	-1	0	+1	+ α (+1,41)
pH	7,0	7,5	9,0	10,5	11,0
O ₃ g h ⁻¹	1,8	2,1	3,0	3,9	4,2

Para o monitoramento do processo foram retiradas alíquotas de 5mL nos tempos 0; 30; 60; 120; 180; 240; 300; 360 e 420 minutos, até o consumo total do peróxido de hidrogênio ou, estabilização da redução de matéria orgânica, monitorado através de análises de carbono orgânico total.

A Tabela 15 apresenta a planilha do planejamento experimental para o tratamento da manipueira, com ozônio em meio alcalino.

Tabela 15: Planejamento experimental completo 2² com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com ozônio em meio alcalino.

Tratamento	Variáveis codificadas		Variáveis Reais	
	X ₁	X ₂	pH	O ₃ g h ⁻¹
1	-1	-1	7,5	2,1
2	+1	-1	10,5	2,1
3	-1	+1	7,5	3,9
4	+1	+1	10,5	3,9
5	- α (-1,41)	0	7,0	3,0
6	+ α (+1,41)	0	11,0	3,0
7	0	- α (-1,41)	9,0	1,8
8	0	+ α (+1,41)	9,0	4,2
9	0	0	9,0	3,0
10	0	0	9,0	3,0
11	0	0	9,0	3,0

Através das análises dos resultados obtidos no presente estudo, foi possível elaborar modelos estatísticos capazes de prever o comportamento das variáveis dependentes (respostas) em função das variáveis independentes, estipuladas.

A análise de regressão obtida nos experimentos pode ser ajustada para cada resposta (ε) através de um polinômio de segunda ordem. A expressão utilizada para prever o comportamento de cada resposta avaliada pode ser representada pela seguinte equação:

$$\varphi = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \quad (13)$$

Onde:

φ – Função resposta;

β_0 – Coeficiente relativo à interceptação do plano com o eixo de resposta;

β_1 e β_2 – Coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;

β_{11} e β_{22} – Coeficientes das variáveis quadráticas;

β_{12} – Coeficiente de interação entre as variáveis independentes;

X_1 e X_2 – Valores das variáveis independentes;

ε – Erro experimental.

O processamento dos dados e as análises estatísticas foram realizados com o auxílio do programa computacional *Statistica* 8.0 da empresa *Statsoft*. A significância do modelo foi testada pela análise de variância (ANOVA) com significância de 5% ($\alpha=0,05$).

3.12 Quarto ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato, tratado com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Este ensaio teve como objetivo, determinar a eficiência da redução da matéria orgânica, nas amostras do substrato, quando tratado com ozônio, em meio ácido, sem a exposição à radiação ultravioleta.

O pH do meio foi corrigido com uso de ácido clorídrico concentrado e solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

3.12.1 Delineamento experimental

O processo foi avaliado segundo o modelo estatístico que simulou o tratamento, utilizando um planejamento experimental completo 2^2 , com pontos axiais e centrais.

Os pontos axiais (α) são utilizados para ampliação do modelo linear, transformando-o em modelo quadrático. O valor de α é a função do número de variáveis independentes (k), sendo calculado segundo a equação (BARROS NETO; SACARMÍNIO; BRUNS, 2003):

$$\alpha = (F)^{1/4} \quad (14)$$

Sendo $F = 2^k$ e, $k=2$

Logo, $\alpha = (2^2)^{1/4} = 1,41$

A Tabela 16 apresenta os níveis das variáveis do planejamento experimental para os ensaios com ozônio e radiação ultravioleta, em meio ácido para determinação da eficiência de remoção da matéria orgânica contida nas amostras de manipueira, utilizadas no experimento.

Tabela 16: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia tratadas com ozônio e radiação ultravioleta, em meio ácido.

Variáveis	$-\alpha$ (-1,41)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,41)
pH	2,4	3,0	4,5	6,0	6,6
O_3 g h ⁻¹	0,78	1,00	1,49	1,98	2,20

A Tabela 17 apresenta a planilha do planejamento experimental para o tratamento da manipueira, com ozônio e radiação ultravioleta, em meio ácido.

Tabela 17: Planejamento experimental completo 2^2 com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Tratamento	Variáveis codificadas		Variáveis Reais	
	X_1	X_2	pH	$O_3 \text{ g h}^{-1}$
1	-1	-1	3,0	1,00
2	+1	-1	6,0	1,00
3	-1	+1	3,0	1,98
4	+1	+1	6,0	1,98
5	$-\alpha (-1,41)$	0	2,4	1,49
6	$+\alpha (+1,41)$	0	6,6	1,49
7	0	$-\alpha (-1,41)$	4,5	0,78
8	0	$+\alpha (+1,41)$	4,5	2,20
9	0	0	4,5	1,49
10	0	0	4,5	1,49
11	0	0	4,5	1,49

Através das análises dos resultados obtidos no presente estudo, foi possível elaborar modelos estatísticos capazes de prever o comportamento das variáveis dependentes (respostas) em função das variáveis independentes, estipuladas.

A análise de regressão obtida nos experimentos pode ser ajustada para cada resposta (ϵ) através de um polinômio de segunda ordem. A expressão utilizada para prever o comportamento de cada resposta avaliada pode ser representada pela seguinte equação:

$$\varphi = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \epsilon \quad (15)$$

Onde:

φ – Função resposta;

β_0 – Coeficiente relativo à interceptação do plano com o eixo de resposta;

β_1 e β_2 – Coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;

β_{11} e β_{22} – Coeficientes das variáveis quadráticas;

β_{12} – Coeficiente de interação entre as variáveis independentes;

X_1 e X_2 – Valores das variáveis independentes;

ϵ – Erro experimental.

O processamento dos dados e as análises estatísticas foram realizados com o auxílio do programa computacional *Statistica* 8.0 da empresa *Statsoft*. A

significância do modelo foi testada pela análise de variância (ANOVA) com significância de 5% ($\alpha=0,05$).

3.13 Quinto ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato, tratado com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência da radiação ultravioleta, na eficiência no tratamento do substrato tratado com ozônio em meio alcalino.

O pH do meio foi corrigido com uso de solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

3.13.1 Delineamento experimental

O processo foi avaliado segundo o modelo estatístico que simulou o tratamento, utilizando um planejamento experimental completo 2^2 , com pontos axiais e centrais.

Os pontos axiais (α) são utilizados para ampliação do modelo linear, transformando-o em modelo quadrático. O valor de α é função do número de variáveis independentes (k), sendo calculado segundo a equação (BARROS NETO; SACARMÍNIO; BRUNS, 2003):

$$\alpha = (F)^{1/4} \quad (16)$$

Sendo $F=2^k$ e, $k=2$

$$\text{Logo, } \alpha = (2^2)^{1/4} = 1,41$$

A Tabela 18 apresenta os níveis das variáveis do planejamento experimental para os ensaios com ozônio e radiação ultravioleta, em meio alcalino para determinação da eficiência de remoção da matéria orgânica contida nas amostras de manipueira, utilizadas no experimento.

Tabela 18: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de feccularia tratadas com ozônio e radiação ultravioleta, em meio alcalino.

Variáveis	- α (-1,41)	-1	0	+1	+ α (+1,41)
pH	7,0	7,5	9,0	10,5	11,0
O ₃ g h ⁻¹	0,78	1,00	1,49	1,98	2,20

A Tabela 19 apresenta a planilha do planejamento experimental para o tratamento da manipueira, com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Tabela 19: Planejamento experimental completo 2² com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Tratamento	Variáveis codificadas		Variáveis Reais	
	X ₁	X ₂	pH	O ₃ g h ⁻¹
1	-1	-1	7,5	1,00
2	+1	-1	10,5	1,00
3	-1	+1	7,5	1,98
4	+1	+1	10,5	1,98
5	- α (-1,41)	0	7,0	1,49
6	+ α (+1,41)	0	11,0	1,49
7	0	- α (-1,41)	9,0	0,78
8	0	+ α (+1,41)	9,0	2,20
9	0	0	9,0	1,49
10	0	0	9,0	1,49
11	0	0	9,0	1,49

3.14 Sexto ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato, tratado com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência da radiação ultravioleta, na eficiência no tratamento do substrato tratado com ozônio e peróxido de hidrogênio em meio ácido.

O pH do meio foi corrigido com ácido clorídrico concentrado e solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

3.14.1 Delineamento experimental

O processo foi avaliado segundo o modelo estatístico que simulou o tratamento, utilizando um planejamento experimental completo 2^3 , com 6 pontos axiais e 6 pontos centrais, totalizando 20 ensaios.

Os pontos axiais (α) são utilizados para ampliação do modelo linear, transformando-o em modelo quadrático. O valor de α é a função do número de variáveis independentes (k), sendo calculado segundo a equação (BARROS NETO; SACARMÍNIO; BRUNS, 2003):

$$\alpha = (F)^{1/4} \quad (17)$$

Sendo $F = 2^k$ e, $k=3$

Logo, $\alpha = (2^3)^{1/4} = 1,68$

A Tabela 20 apresenta os níveis das variáveis do planejamento experimental para os ensaios com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido para determinação da eficiência de remoção da matéria orgânica contida nas amostras de manipueira, utilizadas no experimento.

Tabela 20: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia, tratadas com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Variáveis	$-\alpha$ (-1,68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,68)
pH	2,0	3,0	4,5	6,0	7,0
[H ₂ O ₂]/DQO	1,5	2,1	3,0	3,9	4,5
O ₃ g h ⁻¹	0,68	1,0	1,49	1,98	2,30

A Tabela 21 apresenta a planilha do planejamento experimental para o tratamento da manipueira, com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Tabela 21: Planejamento experimental completo 2^3 com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Tratamento	Variáveis codificadas			Variáveis Reais		
	X_1	X_2	X_3	pH	H_2O_2/DQO	$O_3 \text{ g h}^{-1}$
1	-1	-1	-1	3,0	2,1	1,0
2	+1	-1	-1	6,0	2,1	1,0
3	-1	+1	-1	3,0	3,9	1,0
4	+1	+1	-1	6,0	3,9	1,0
5	-1	-1	+1	3,0	2,1	1,98
6	+1	-1	+1	6,0	2,1	1,98
7	-1	+1	+1	3,0	3,9	1,98
8	+1	+1	+1	6,0	3,9	1,98
9	$-\alpha(-1,68)$	0	0	2,0	3,0	1,49
10	$+\alpha(+1,68)$	0	0	7,0	3,0	1,49
11	0	$-\alpha(-1,68)$	0	4,5	1,5	1,49
12	0	$+\alpha(+1,68)$	0	4,5	4,5	1,49
13	0	0	$-\alpha(-1,68)$	4,5	3,0	0,68
14	0	0	$+\alpha(+1,68)$	4,5	3,0	2,30
15	0	0	0	4,5	3,0	1,49
16	0	0	0	4,5	3,0	1,49
17	0	0	0	4,5	3,0	1,49
18	0	0	0	4,5	3,0	1,49
19	0	0	0	4,5	3,0	1,49
20	0	0	0	4,5	3,0	1,49

A análise de regressão obtida nos experimentos pode ser ajustada para cada resposta (ε) através de um polinômio de segunda ordem. A expressão utilizada para prever o comportamento de cada resposta avaliada pode ser representada pela seguinte equação:

$$\varphi = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \varepsilon \quad (18)$$

Onde:

φ – Função resposta;

β_0 – Coeficiente relativo à interceptação do plano com o eixo de resposta;

β_1 , β_2 e β_3 – Coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;

β_{11} ; β_{22} e β_{33} – Coeficientes das variáveis quadráticas;

β_{12} ; β_{23} ; β_{13} e β_{123} – Coeficiente de interação entre as variáveis independentes;

X_1 , X_2 e X_3 – Valores das variáveis independentes;

ε – Erro experimental.

3.15 Sétimo ensaio – Avaliação da eficiência da redução da matéria orgânica do substrato, tratado com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência da radiação ultravioleta, na eficiência no tratamento do substrato tratado com ozônio e peróxido de hidrogênio em meio ácido.

O pH do meio foi corrigido com ácido clorídrico concentrado e solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

3.15.1 Delineamento experimental

O processo foi avaliado segundo o modelo estatístico que simulou o tratamento, utilizando um planejamento experimental completo 2^3 , com 6 pontos axiais e 6 pontos centrais, totalizando 20 ensaios. Os pontos axiais (α) são utilizados para ampliação do modelo linear, transformando-o em modelo quadrático. O valor de α é a função do número de variáveis independentes (k), sendo calculado segundo a equação (BARROS NETO; SACARMÍNIO; BRUNS, 2003):

$$\alpha = (F)^{1/4} \quad (19)$$

Sendo $F = 2^k$ e, $k=3$

Logo, $\alpha = (2^3)^{1/4} = 1,68$

A Tabela 22 apresenta os níveis das variáveis do planejamento experimental para os ensaios com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino para determinação da eficiência de remoção da matéria orgânica contida nas amostras de manipueira, utilizadas no experimento.

Tabela 22: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental para avaliação da eficiência de redução de matéria orgânica nas amostras de manipueira de fecularia, tratadas em meio alcalino com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

Variáveis	- α (-1,68)	-1	0	+1	+ α (+1,68)
pH	6,5	7,5	9,0	10,5	11,5
[H ₂ O ₂]/DQO	1,5	2,1	3,0	3,9	4,5
O ₃ gh ⁻¹	0,68	1,0	1,49	1,98	2,30

A Tabela 23 apresenta a planilha do planejamento experimental para o tratamento da manipueira, com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Tabela 23: Planejamento experimental completo 2^3 com pontos centrais e axiais para o tratamento da manipueira, com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Tratamento	Variáveis codificadas			Variáveis Reais		
	X_1	X_2	X_3	pH	H_2O_2/DQO	$O_3 \text{ g h}^{-1}$
1	-1	-1	-1	7,5	2,1	1,0
2	+1	-1	-1	10,5	2,1	1,0
3	-1	+1	-1	7,5	3,9	1,0
4	+1	+1	-1	10,5	3,9	1,0
5	-1	-1	+1	7,5	2,1	1,98
6	+1	-1	+1	10,5	2,1	1,98
7	-1	+1	+1	7,5	3,9	1,98
8	+1	+1	+1	10,5	3,9	1,98
9	$-\alpha(-1,68)$	0	0	6,5	3,0	1,49
10	$+\alpha(+1,68)$	0	0	11,5	3,0	1,49
11	0	$-\alpha(-1,68)$	0	9,0	1,5	1,49
12	0	$+\alpha(+1,68)$	0	9,0	4,5	1,49
13	0	0	$-\alpha(-1,68)$	9,0	3,0	0,68
14	0	0	$+\alpha(+1,68)$	9,0	3,0	2,30
15	0	0	0	9,0	3,0	1,49
16	0	0	0	9,0	3,0	1,49
17	0	0	0	9,0	3,0	1,49
18	0	0	0	9,0	3,0	1,49
19	0	0	0	9,0	3,0	1,49
20	0	0	0	9,0	3,0	1,49

A análise de regressão obtida nos experimentos pode ser ajustada para cada resposta (ϵ) através de um polinômio de segunda ordem. A expressão utilizada para prever o comportamento de cada resposta avaliada pode ser representada pela seguinte equação:

$$\varphi = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \epsilon \quad (20)$$

Onde:

φ – Função resposta;

β_0 – Coeficiente relativo à interceptação do plano com o eixo de resposta;

β_1 , β_2 e β_3 – Coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;

β_{11} ; β_{22} e β_{33} – Coeficientes das variáveis quadráticas;

β_{12} ; β_{23} ; β_{13} e β_{123} – Coeficiente de interação entre as variáveis independentes;

X_1 , X_2 e X_3 – Valores das variáveis independentes;

ε – Erro experimental.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações físico-químicas da manipueira utilizada no experimento

A Tabela 24 apresenta a caracterização física e química média, de 20 amostras de manipueira bruta de feccularia, utilizadas nos experimentos.

Tabela 24: Caracterização física e química de 20 amostras brutas de manipueira de feccularia, utilizadas no experimento.

Variáveis	Unidade	Valores médios
DQO	mg L ⁻¹	7055 ± 1669
COT	mg L ⁻¹	3013 ± 412
pH	-	6,6 ± 0,2
Turbidez	UNT	1039 ± 284
Sólidos totais	mg L ⁻¹	13,40 ± 3,20
Sólidos fixos	mg L ⁻¹	4,20 ± 1,30
Sólidos voláteis	mg L ⁻¹	9,20 ± 1,90
Sólidos sedimentáveis	mL L ⁻¹	15 ± 2
Condutividade elétrica	mS	1,474 ± 0,267

A Tabela 25 apresenta a composição média de micros e macros nutrientes de 20 amostras de manipueira bruta de feccularia, utilizadas nos experimentos.

Tabela 25: Composição média de micro e macro nutrientes, de 20 amostras de manipueira bruta de feccularia, utilizadas nos experimentos.

	N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg L ⁻¹										
Média	13,41	46,5	313	13	50	32	14	0,06	0,13	0,14	0,29
DP	5,95	12,2	68	4	15	7	4	0,03	0,10	0,06	0,09
CV (%)	44,4	26,3	21,6	32,2	30,1	21,2	26,2	39,3	81,0	40,9	31,3

Onde: DP – Desvio Padrão e CV coeficiente de variação.

Os resultados apresentados na Tabela 24 e Tabela 25, comprovam a grande variação das caracterizações físico-químicas de manipueira encontradas na literatura. Estas variações são justificadas pelas diversidades de cultivares de raízes de mandioca processados na indústria e, as dificuldades de padronização e controles das diversas operações unitárias envolvidas no processo industrial.

4.2 Condicionamento do substrato

O substrato passou por processo de decantação e filtração, previamente a sua utilização nos ensaios.

A Tabela 26 apresenta as caracterizações físicas e químicas médias, dos substratos após o processo de decantação e filtração.

Tabela 26: Caracterizações físicas e químicas dos substratos, após os processos de decantação e filtração, utilizados nos experimentos.

Variáveis	Unidade	Valores médios
DQO	mg L ⁻¹	3506 ± 1340
COT	mg L ⁻¹	1399 ± 352
pH	-	3,8 ± 0,2
Turbidez	UNT	138 ± 41
Sólidos totais	mg L ⁻¹	4,50 ± 0,60
Sólidos fixos	mg L ⁻¹	1,44 ± 0,05
Sólidos voláteis	mg L ⁻¹	3,06 ± 0,55
Sólidos sedimentáveis	mL L ⁻¹	<0,1
Condutividade elétrica	mS	1,274 ± 0,105

Conforme os dados apresentados na Tabela 26, o processo natural de decantação e posterior filtração, promoveu redução média superior à 50% da concentração de matéria orgânica da amostra original porém, o processo propiciou a acidificação das amostras, devido a fermentação de açúcares contidos nas amostras.

A Figura 17 apresenta os gráficos de blocos com as concentrações de matéria orgânica, expressas em DQO e COT, das amostras brutas e decantadas, dos substratos utilizados no experimento.

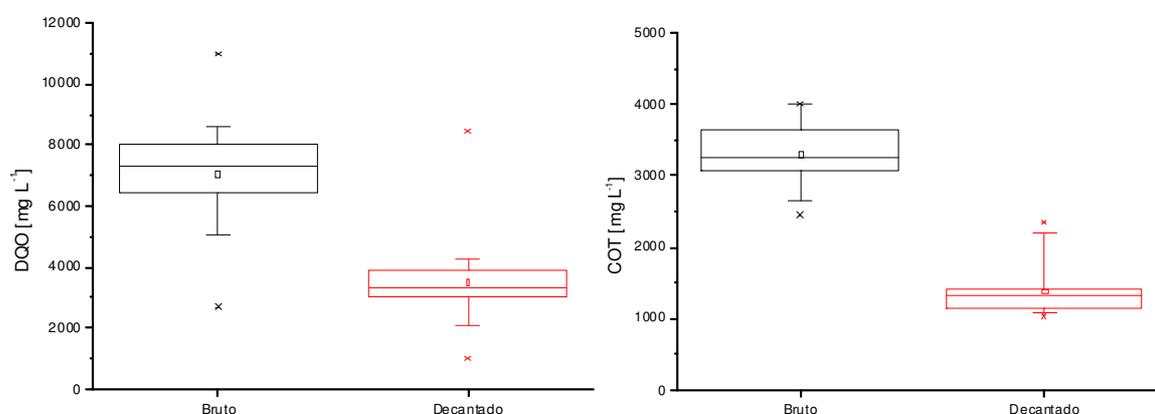


Figura 17: Gráficos de blocos referentes às concentrações de matéria orgânica expressa em DQO (lado esquerdo) e COT (lado direito) do substrato bruto e após o processo de decantação e filtração.

Conforme ilustrado na Figura 17, o substrato decantado e filtrado, apresentou grande variações nos valores de DQO e COT, conforme caracterizado nas amostras de efluente bruto.

O processo de decantação pode ser catalisado através do mecanismo de floculação. A floculação de partículas em suspensão é um mecanismo de agregação amplamente utilizado em diversos seguimentos industriais e, no tratamento de águas e efluentes líquidos. A floculação visa principalmente elevar a eficiência de processos de separação de sólidos-líquidos, líquidos-sólidos-óleos ou água-óleo, com posterior remoção por processos unitários de filtração, sedimentação ou flotação. (BOLTO; GREGORY; 2007; BRATBY, 2008).

Lima *et al* (2009) obtiveram valores de remoção de DQO da ordem de 91%, utilizando como agentes de coagulação e decantação, tanino e Polipan, em meio alcalino, com pH ajustado em 8,0.

Oliveira *et al* (1999), citado Lied *et al* (2011) obteve redução de DQO em torno de 86%, através do uso de Policloreto de alumínio.

Estudos de Lied *et al* (2011) utilizando extrato de *Moringa oleífera* comprovaram a redução de 70,91% de DQO e 89,16% de turbidez

As variações de concentração da matéria orgânica observadas na Figura 17 ocorreram em função das regulagens dos equipamentos utilizados nas operações de extração do amido e, da quantidade de água empregada.

O processo de decantação também promoveu reduções da turbidez em índices superiores á 86%, conforme mostra a Tabela 27.

Tabela 27: Valores médios de turbidez de amostras brutas de manipueira e amostras decantadas e filtradas, utilizadas nos experimentos.

Amostra	Turbidez (UNT)
Amostra bruta	1039 ± 284
Amostra decantada	138 ± 41

A Figura 18 apresenta o gráfico de blocos com os valores da turbidez das amostras brutas do substrato e, após os processos de decantação de filtração.

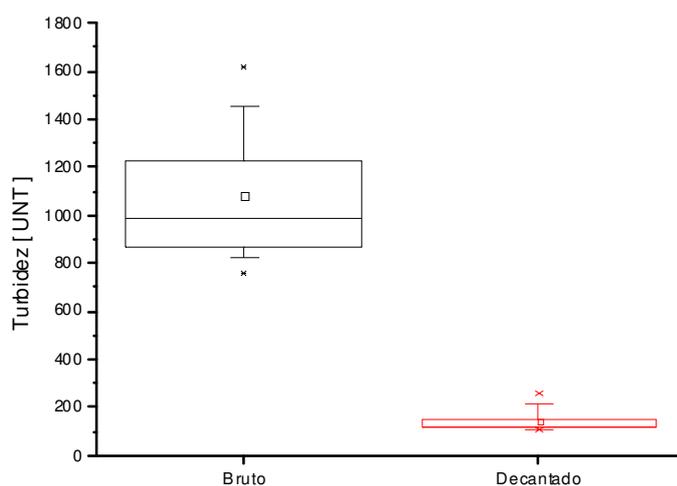


Figura 18: Gráfico de blocos com os valores de turbidez das amostras brutas e decantadas dos substratos utilizados no experimento.

Os dados da Figura 18 elucidam que, embora os valores da turbidez das amostras brutas do substrato apresentassem expressiva variação, as amostras decantadas e filtradas não apresentaram o mesmo comportamento.

O processo de decantação e filtração proporcionou a redução dos teores de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis em aproximadamente 50% porém, mantendo-se a grande variabilidade, encontrada nas amostras de efluente bruto, conforme apresentado na Figura 19.

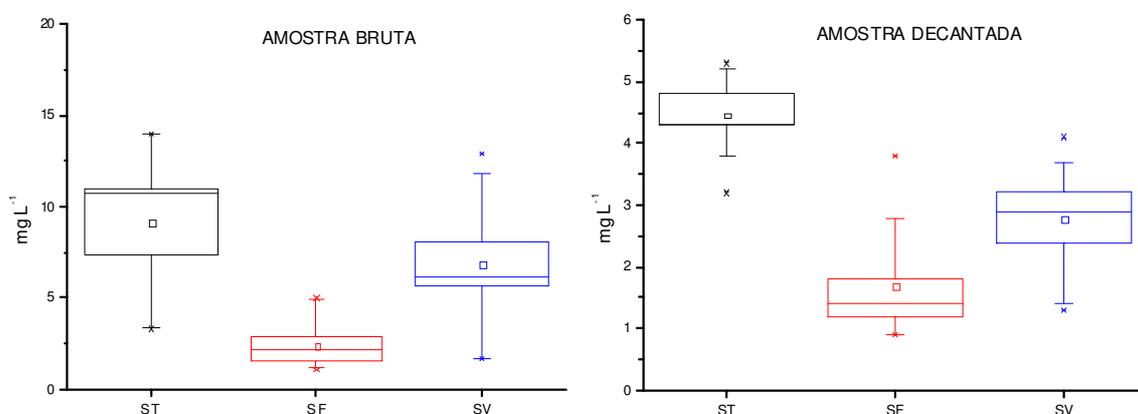


Figura 19: Gráfico de blocos com os valores dos sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) das amostras brutas (lado direito) e amostras decantadas (lado esquerdo).

Observa-se na Figura 19 que a dispersão dos valores dos sólidos totais, sólidos fixos e dos sólidos voláteis, das amostras brutas, manteve-se nas amostras decantadas e filtradas.

4.3 Avaliação da potência das lâmpadas do fotoreator

As lâmpadas foram ligadas e, após 10 minutos foram realizadas as medições no ponto central e, nas duas extremidades. As medições eram realizadas individualmente e, os resultados foram submetidos à média aritmética.

Durante todo o experimento, cada lâmpada emitiu radiação média de $2,0\text{mW cm}^{-2}$. Portanto, o reator operou com potência total em UVC de $4,0\text{mW cm}^{-2}$.

4.4 Primeiro ensaio – Experimento com H₂O₂/UV – em meio alcalino

Na primeira etapa dos trabalhos, foi realizado o ensaio para avaliar a eficiência do tratamento de redução da matéria orgânica do substrato em meio alcalino, através do planejamento experimental completo 2², com quatro pontos axiais e três repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios.

O pH do meio foi corrigido com ácido clorídrico concentrado e, solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

Os resultados obtidos neste primeiro ensaio foram utilizados para avaliar a redução da carga orgânica em função do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação. Os resultados estão apresentados na Tabela 28 e na Figura 20, com os percentuais de redução de matéria orgânica, nos tempos avaliados.

Tabela 28: Tabela dos percentuais de redução da carga orgânica dos experimentos realizados com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Experimento	Tempo (minutos)							
	30	60	120	180	240	300	360	420
	TOC _f / TOC _i							
pH 7,5 / 2,1 [H ₂ O ₂ /DQO]	98,5%	89,3%	76,5%	73,3%	68,7%	64,5%	63,3%	62,5%
pH 10,5 / 2,1 [H ₂ O ₂ /DQO]	97,7%	94,3%	90,3%	86,7%	84,2%	82,6%	79,6%	79,5%
pH 7,5 / 3,9 [H ₂ O ₂ /DQO]	96,4%	76,4%	75,6%	73,9%	67,5%	64,2%	64,4%	63,9%
pH 10,5 / 3,9 [H ₂ O ₂ /DQO]	98,8%	97,3%	95,3%	89,9%	88,6%	88,2%	88,0%	87,6%
pH 7,0 / 3,0 [H ₂ O ₂ /DQO]	96,1%	74,1%	72,8%	69,8%	65,6%	63,1%	54,3%	49,9%
pH 11,0 / 3,0 [H ₂ O ₂ /DQO]	98,8%	97,3%	92,3%	89,5%	87,4%	86,6%	84,5%	84,0%
pH 9,0 / 1,8 [H ₂ O ₂ /DQO]	98,2%	83,3%	79,6%	74,2%	70,1%	65,4%	63,3%	60,1%
pH 9,0 / 4,2 [H ₂ O ₂ /DQO]	97,1%	95,1%	92,1%	88,7%	86,4%	85,9%	84,2%	84,6%
pH 9,0 / 3,0 [H ₂ O ₂ /DQO]	97,8%	96,5%	91,0%	83,3%	82,2%	82,0%	81,1%	80,5%
pH 9,0 / 3,0 [H ₂ O ₂ /DQO]	98,0%	91,2%	89,9%	84,5%	83,3%	82,5%	81,5%	81,4%
pH 9,0 / 3,0 [H ₂ O ₂ /DQO]	97,7%	92,5%	85,5%	84,4%	83,9%	81,0%	80,9%	80,7%

Os dados da Tabela 28 foram utilizados para a confecção do gráfico da Figura 20, com os percentuais de redução de matéria orgânica, nos tempos avaliados.

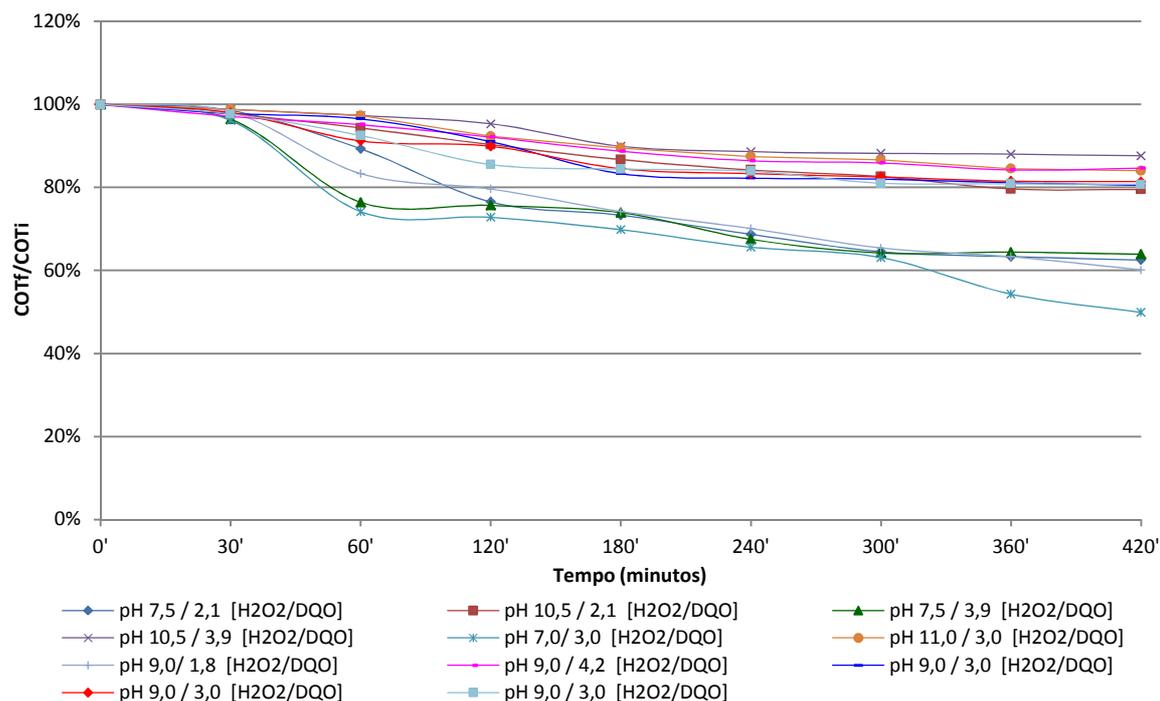


Figura 20: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A partir dos valores apresentados na Tabela 28 e a Figura 20, foi possível determinar os coeficientes de regressão e, realizar a análise de variância (ANOVA) para a eficiência nos tratamentos avaliados.

A Tabela 29 apresenta o coeficiente de regressão ajustado o experimento.

Tabela 29: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Fatores	Coef. de regressão	Erro padrão	t(5)	p-valor	Limite de confiança	
					-90%	+90%
Regressão	19,51	3,11	6,27	0,0015	11,51	27,51
pH (L)	-11,40	1,97	-5,79	0,0022	-16,47	-6,34
pH (Q)	6,20	2,46	2,52	0,0530	-0,12	12,52
H ₂ O ₂ /DQO (L)	-5,58	1,97	-2,83	0,0366	-10,65	-0,52
H ₂ O ₂ /DQO (Q)	3,16	2,46	1,29	0,2547	-3,16	9,47
pH (L) x H ₂ O ₂ /DQO (L)	-1,68	2,71	-0,62	0,5632	-8,64	5,29

A Tabela 30 apresenta a análise de variância dos dados do experimento avaliado.

Tabela 30: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	F _{tab}	P _{valor}
Regressão	1431,07	5	286,21	9,76	5,05	0,0129
Resíduos	146,64	5	29,33			
Total	1577,71	10				
R ²	0,9071					

Segundo Box e Wetz (1973), para uma regressão apresentar valor preditivo, necessita que o valor de F_{calculado} seja de 4 a 5 vezes maior do que o F_{tabelado}.

O valor de F_{Tabelado} para este caso é de 5,05 e o valor de F_{calculado} foi de 9,76, o que comprova que o modelo obtido pela análise de regressão apesar de ser significativo, não pode ser considerado preditivo.

A equação do modelo total ajustado de 2^a ordem para a eficiência na redução de matéria orgânica para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino, está descrita na Equação 21.

$$E_f = 19,51 - 11,40p + 6,20p^2 - 5,58A + 3,16A^2 - 1,68pA \quad (21)$$

Onde: E_f = Eficiência de redução de matéria orgânica; p= pH e A = concentração de peróxido de hidrogênio em relação à DQO.

Os resultados obtidos neste experimento, quanto ao efeito das variáveis independentes estão expressos na Tabela 28, observa-se que a maior redução (50,1%) foi obtida com pH 7,0 com relação de peróxido de hidrogênio 3,0 e a menor eficiência (15,4%) foi obtida com pH igual à 9,0 e relação de peróxido de hidrogênio igual à 4,2.

O modelo de regressão adotado foi significativo (p<0,05) para expressar a eficiência na redução de matéria orgânica, como mostra a Tabela 30. Dentre os fatores que compõem o modelo, o pH e a concentração de peróxido de hidrogênio mostraram efeito significativo sobre a eficiência. O coeficiente de determinação (R²) foi de 90,71%.

A Figura 21 mostra as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a eficiência de redução de matéria orgânica para o modelo avaliado.

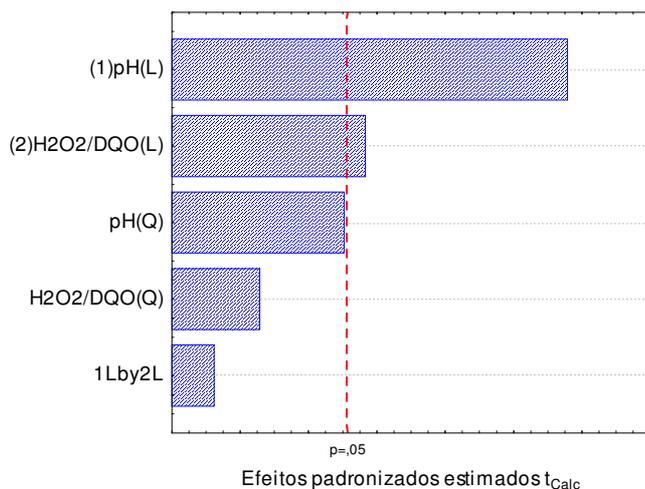


Figura 21: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A Figura 21 evidencia que apenas pH e a concentração de peróxido de hidrogênio apresentaram efeitos significantes ($p > 0,05$), delimitados pela linha vermelha, no tratamento avaliado.

A Figura 22 apresenta o gráfico com os valores observados e, os valores previstos pelo modelo para a resposta.

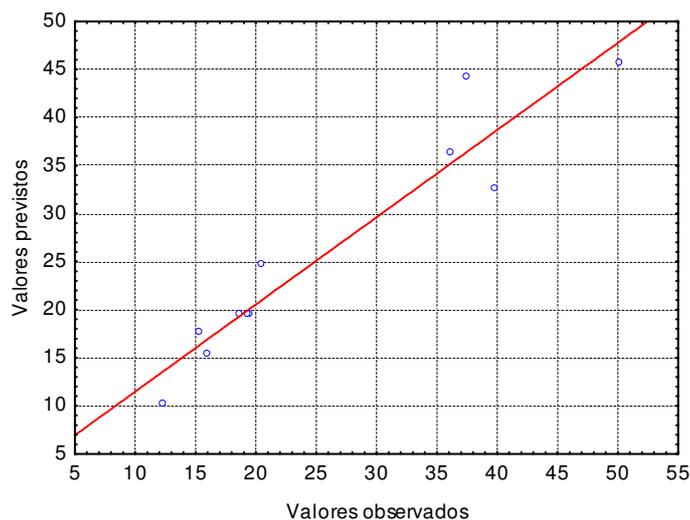


Figura 22: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A Figura 22, mostra que os valores previstos estão próximos à reta dos valores observados, de acordo com análise de regressão, 90,71% dos valores são explicados.

Os resultados obtidos no modelo permitiram a construção dos gráficos de superfície de resposta e de contorno, apresentados na Figura 23.

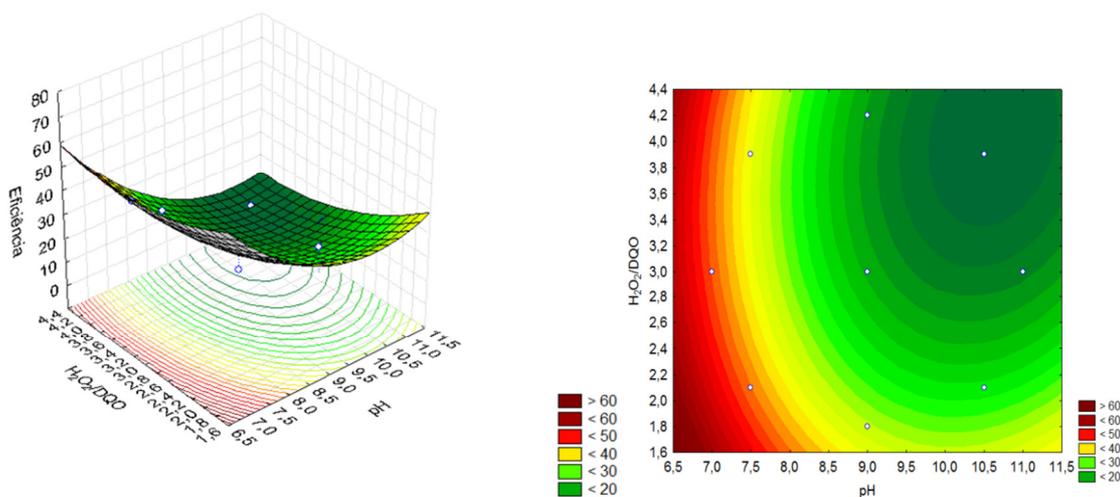


Figura 23: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manipueira, tratada com H_2O_2 e radiação ultravioleta meio alcalino.

Conforme dados da Figura 23, os maiores índices de redução de matéria orgânica foram obtidos em pH abaixo de 7,0 e relação de peróxido de hidrogênio-DQO, com valor máximo igual a 3,0.

BÉLTRAN *et al.* (1997), ao tratarem o efluente de uma destilaria pelo processo H_2O_2/UV , concluíram que a baixa eficiência obtida devia-se à alta DQO desta efluente. Segundo os autores, a maior parte da radiação UV incidente foi absorvida pela matéria orgânica, o que reduziu a cisão homolítica do H_2O_2 e, conseqüentemente, a geração dos radicais hidroxila.

4.4.1 Caracterização física e química do substrato tratado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A Figura 24 apresenta os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

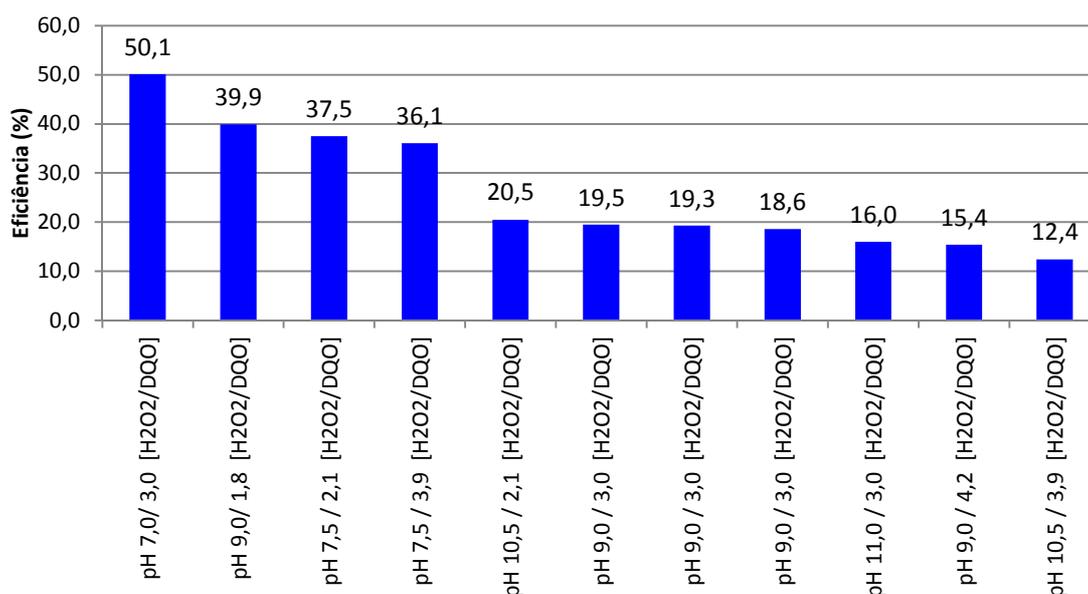


Figura 24: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Conforme dados apresentados na Figura 24, o tratamento com pH igual a 7 e, relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,0, promoveu a maior eficiência na redução de matéria orgânica. Em meio alcalino, o peróxido de hidrogênio apresenta-se mais instável que em soluções ácidas (Neyens e Baeyens, 2003), o que justifica a baixa eficiência obtida neste ensaio.

A Tabela 31 apresenta a caracterização física e química do substrato tratado em meio com pH igual a 7 e relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,0.

Tabela 31: Caracterização física e química do substrato do tratado no ensaio com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3 e radiação ultravioleta em pH 7,0.

Variáveis	Unidade	Valores médios
DQO	mg L ⁻¹	1575,7
COT	mg L ⁻¹	685,5
pH	-	6,7
Turbidez	UNT	34
Sólidos totais	mg L ⁻¹	2,12
Sólidos fixos	mg L ⁻¹	0,69
Sólidos voláteis	mg L ⁻¹	1,43
Sólidos sedimentáveis	mL L ⁻¹	<0,1
Condutividade elétrica	mS	1,323

Conforme dados apresentados na Tabela 31, o tratamento proporcionou redução média de matéria orgânica de 50,1% no substrato decantado e, eficiência superior a 77%, quando comparado ao efluente bruto, porém o substrato ainda apresentou elevada carga orgânica, expressa em DQO e COT.

A Tabela 32 apresenta a composição média de micro e macro nutrientes do efluente tratado.

Tabela 32: Composição de micro e macro nutrientes do substrato do tratado no ensaio com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3 e radiação ultravioleta em pH 7,0.

	N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg L ⁻¹										
Média	18	50	301	16	47	35	23,00	0,05	0,12	0,11	0,32

Como pode-se observar na Tabela 32, redução de micro e macro nutrientes não apresentaram alterações significativas, quando comparado às médias das amostras brutas, constantes na Tabela 25.

4.5 Segundo ensaio – Experimentos com H₂O₂/UV – em meio ácido

Nesta etapa dos trabalhos, foi realizado o ensaio para avaliar a eficiência da redução da matéria orgânica na manipueira de feccularia em meio ácido, utilizando um planejamento experimental completo 2², com quatro pontos axiais e três repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios.

O pH do meio foi corrigido com ácido clorídrico concentrado e, solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

A Tabela 33 e a Figura 25 apresentam os percentuais de redução de matéria orgânica expresso em COT, nos tempos avaliados.

Tabela 33: Tabela de percentuais de redução de carga orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, realizados em meio ácido, nos tempos avaliados.

Experimento	Tempo (minutos)							
	30	60	120	180	240	300	360	420
COT _f / COT _i								
pH 3,0 / 2,1 [H ₂ O ₂ /DQO]	97,4%	82,2%	64,5%	53,3%	49,8%	41,2%	39,9%	32,0%
pH 6,0 / 2,1[H ₂ O ₂ /DQO]	98,0%	96,3%	82,7%	80,3%	78,4%	76,6%	74,2%	74,2%
pH 3,0 / 3,9[H ₂ O ₂ /DQO]	96,5%	81,2%	72,1%	65,9%	53,2%	33,7%	32,2%	24,1%
pH 6,0 / 3,9[H ₂ O ₂ /DQO]	97,4%	90,1%	87,4%	83,2%	80,5%	76,6%	72,3%	71,4%
pH 2,4 / 3,0[H ₂ O ₂ /DQO]	91,0%	40,2%	32,0%	21,0%	12,0%	10,0%	8,8%	7,9%
pH 6,6 / 3,0[H ₂ O ₂ /DQO]	98,8%	91,1%	84,3%	72,3%	70,3%	66,5%	64,5%	63,3%
pH 4,5 / 1,8[H ₂ O ₂ /DQO]	97,4%	91,2%	82,5%	79,9%	77,2%	73,2%	72,1%	71,5%
pH 4,5 / 1,8[H ₂ O ₂ /DQO]	97,5%	91,2%	82,3%	70,3%	68,9%	66,2%	64,5%	63,3%
pH 4,5 / 4,2[H ₂ O ₂ /DQO]	98,8%	91,8%	81,7%	70,7%	64,3%	63,2%	62,5%	61,8%
pH 4,5 / 3,0[H ₂ O ₂ /DQO]	97,5%	93,2%	84,7%	74,2%	65,2%	60,1%	52,7%	50,8%
pH 4,5 / 3,0[H ₂ O ₂ /DQO]	97,4%	94,3%	80,3%	74,5%	72,3%	71,2%	60,2%	53,1%

Os dados da Tabela 33 foram utilizados para a confecção do gráfico da Figura 25, com os percentuais de redução de matéria orgânica, nos tempos avaliados.

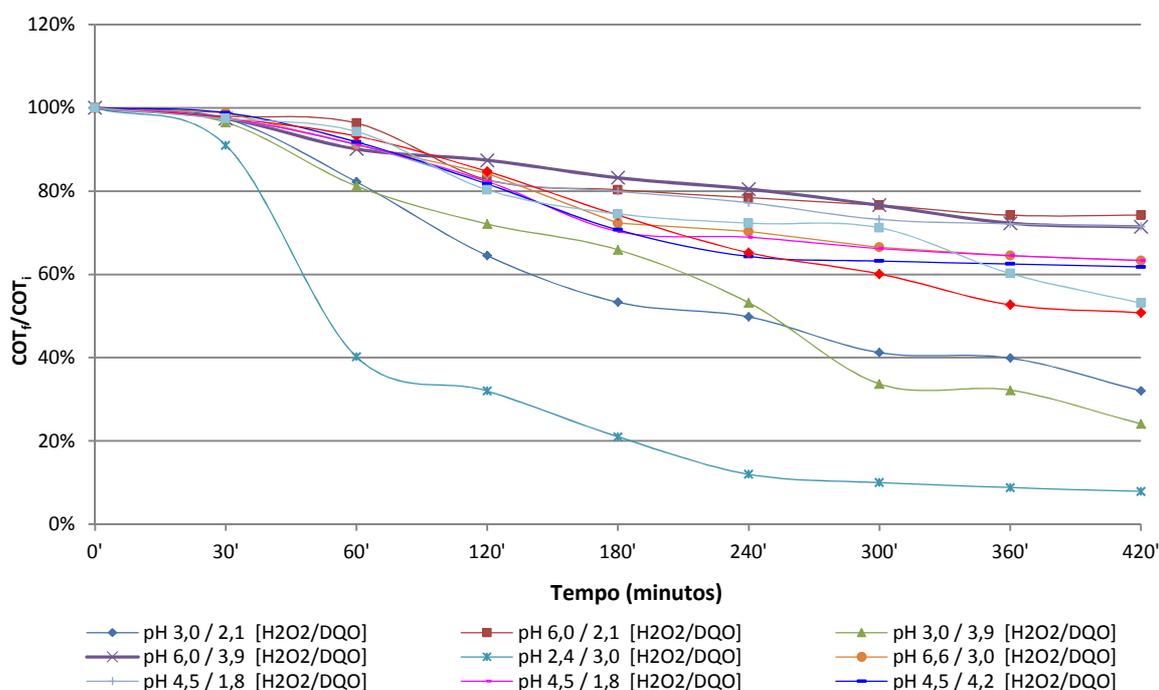


Figura 25: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica nos tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, em meio ácido.

A Figura 25 apresenta os percentuais da redução de matéria orgânica nos diferentes tempos de avaliação, é possível identificar a grande variação ocorrida entre os tratamentos com o peróxido de hidrogênio em meio ácido.

A partir destes valores foi possível determinar os coeficientes de regressão e a realizar a análise de variância (ANOVA) para a eficiência nos tratamentos avaliados.

A Tabela 34 e a Tabela 35 apresentam o coeficiente de regressão ajustado e a ANOVA.

Tabela 34: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(5)	p-valor	Limite de confiança	
					-90%	+90%
Regressão	48,03	2,24	21,45	<0,0001	42,2794	53,7864
pH (L)	-21,09	1,13	-18,70	<0,0001	-23,9924	-18,1944
pH (Q)	8,41	1,47	5,71	0,0023	4,6229	12,2007
H ₂ O ₂ /DQO (L)	2,38	1,07	2,23	0,0761	-0,3630	5,1161
H ₂ O ₂ /DQO (Q)	-6,99	1,54	-4,54	0,0062	-10,9429	-3,0316
pH (L) x H ₂ O ₂ /DQO (L)	-1,28	1,59	-0,80	0,4582	-5,3543	2,8043

Tabela 35: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	F _{tab}	P _{valor}
Regressão	4676,19	5	935,24	92,87	5,05	<0,0001
Resíduos	50,37	5	10,07			
Total	4726,56	10				
R ²	0,9893					

O valor de F_{Tabelado} para este caso é de 5,05 e o valor de F_{calculado} foi de 92,87, o que comprova que o modelo obtido pela análise de regressão pode ser considerado preditivo.

A equação do modelo total ajustado de 2ª ordem para a eficiência na redução de matéria orgânica para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido, está descrita na Equação 22.

$$E_f = 48,03 - 21,09p + 8,41p^2 - 2,38A - 6,99A^2 - 1,28pA \quad (22)$$

Onde: E_f = Eficiência de redução de matéria orgânica; p = pH e A = concentração de peróxido de hidrogênio em relação à DQO.

Os resultados obtidos quanto ao efeito das variáveis independentes estão expressos na Tabela 33, em que se observa que a maior redução (92,1%) foi obtida com pH 2,4 com relação de peróxido de hidrogênio-DQO 3,0 e a menor eficiência (25,8%) foi obtida com pH igual à 6,0 e relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual à 2,1.

O modelo de regressão adotado foi altamente significativo ($P < 0,0001$) para expressar a eficiência na redução de matéria orgânica, como mostra a Tabela 35. Dentre os fatores que compõem o modelo, o pH e a concentração de peróxido de hidrogênio mostraram efeito significativo sobre a eficiência. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 98,93%. A Figura 26 apresenta as variáveis independentes que mais influenciaram na eficiência da redução de matéria orgânica.

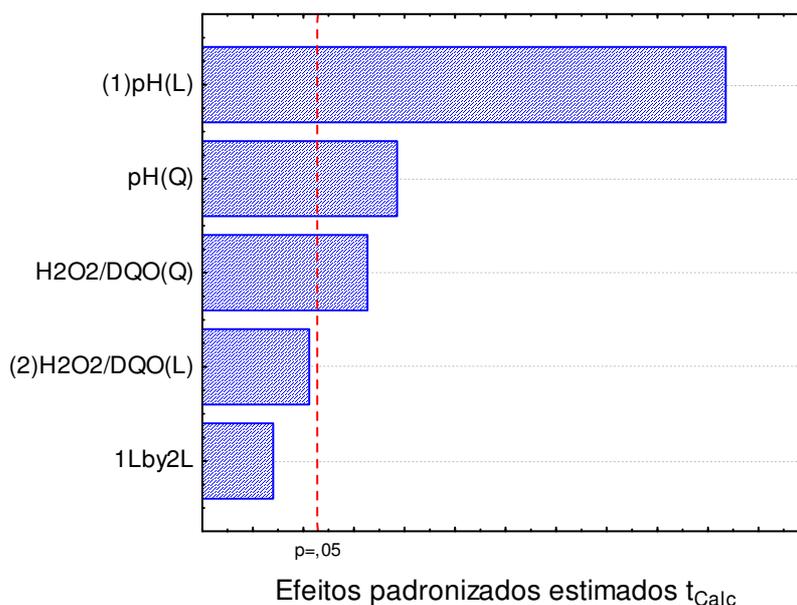


Figura 26: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 26, mostra que o pH e a concentração de peróxido de hidrogênio apresentaram efeitos significativos ($p > 0,05$), delimitados pela linha vermelha, no tratamento avaliado.

A Figura 27 apresenta o gráfico com os valores observados e os valores previstos pelo modelo para resposta.

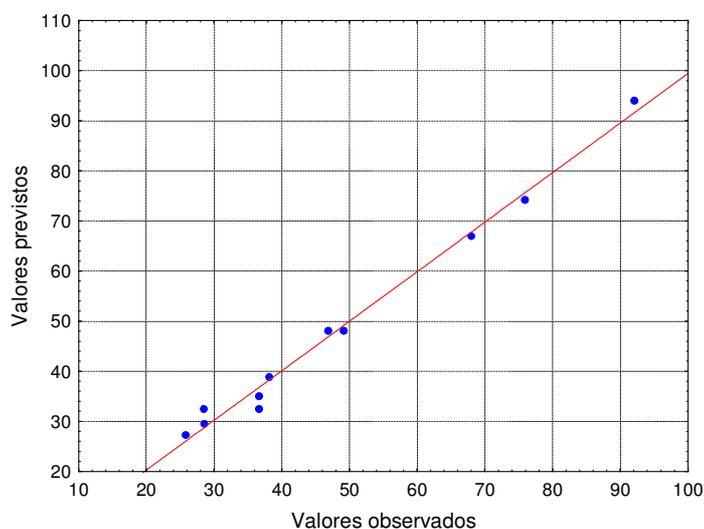


Figura 27: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 27 mostra que os valores previstos pela Equação 22, estão muito próximos dos valores observados (identificados pela linha vermelha), sendo que 98,93% das variações são explicadas, o que permite a construção de gráficos de superfície de resposta e de contorno. A análise destes gráficos permite a definição de condições satisfatórias para obtenção das melhores eficiências na redução de matéria orgânica, conforme Figura 28.

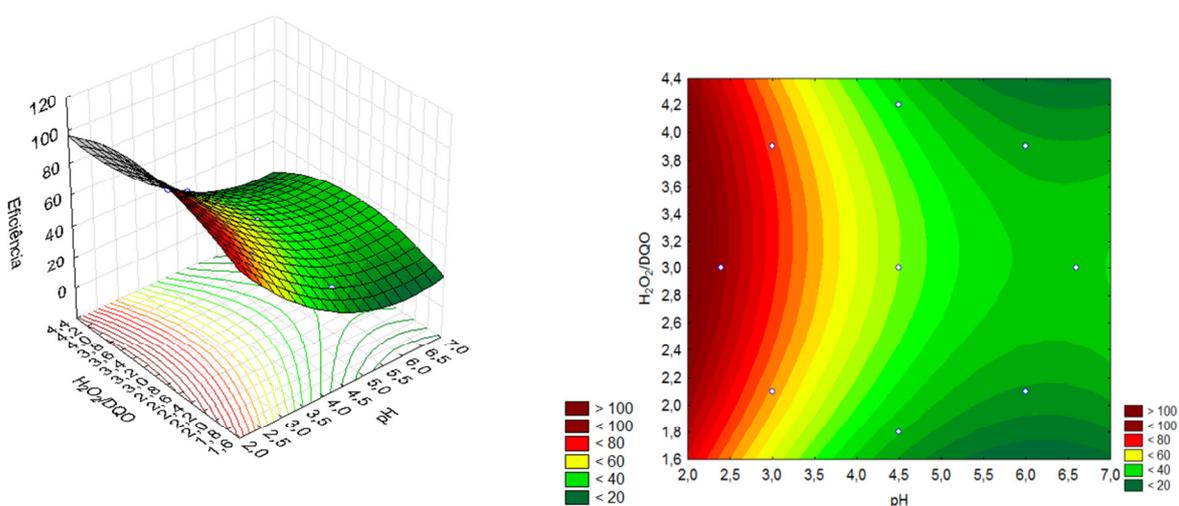


Figura 28: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manipeira, tratada com H_2O_2 e radiação ultravioleta em meio ácido.

A análise da Figura 28, evidencia que as maiores eficiências podem ser obtidas com pH abaixo de 3,0 e relação de peróxido de hidrogênio-DQO na ordem de 3,0.

4.5.1 Caracterização física e química do substrato tratado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 29 apresenta a eficiência média das reduções de matéria orgânica nos experimentos avaliados.

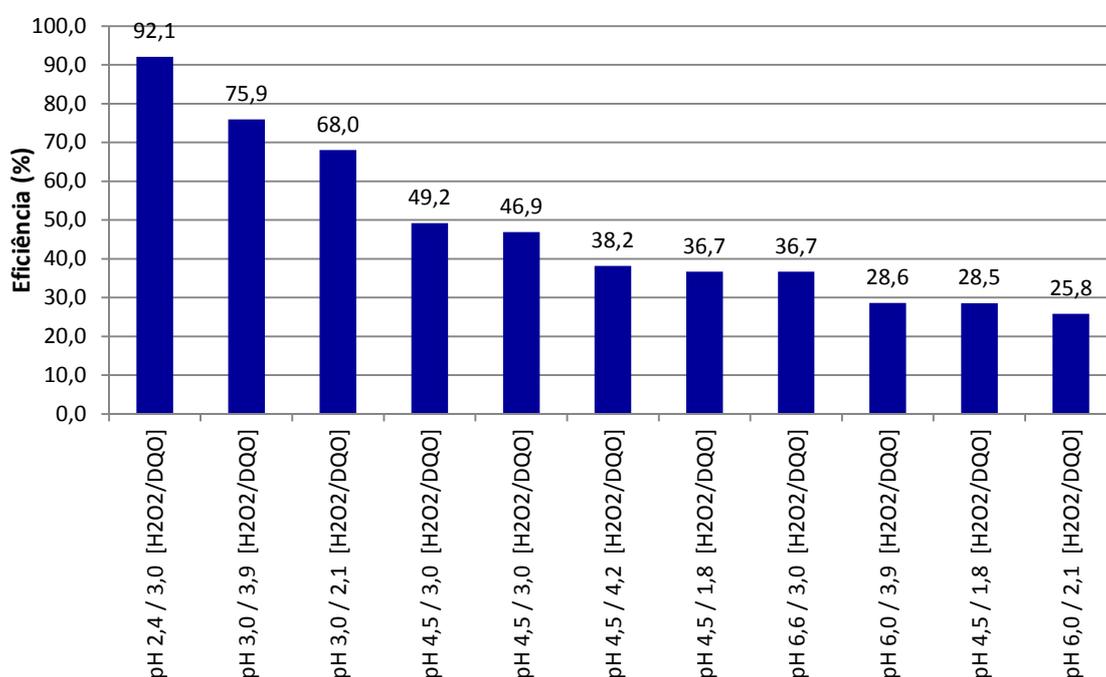


Figura 29: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A análise da Figura 29, evidencia a influência do pH na eficiência do tratamento de redução de matéria orgânica. O potencial padrão do peróxido de hidrogênio varia de 1,80V para 0,87 V quando o pH varia de 0 para 14, o que torna o tratamento de efluentes com H₂O₂ mais eficiente em baixos valores de pH (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Malik e Saha (2003) citaram que a geração de radicais hidroxila é aumentada quando se trabalha com valores de pH entre 2,5 e 4,5.

A Tabela 36 apresenta a caracterização física e química do substrato tratado em pH 2,4 e relação peróxido de hidrogênio-DQO igual à 3.

Tabela 36: Caracterização física e química do substrato tratado com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3 e radiação ultravioleta em pH 2,4.

Variáveis	Unidade	Valores médios
DQO	mg L ⁻¹	284,2
COT	mg L ⁻¹	93,2
pH	-	6,3
Turbidez	UNT	0,4
Sólidos totais	mg L ⁻¹	0,45
Sólidos fixos	mg L ⁻¹	0,14
Sólidos voláteis	mg L ⁻¹	0,31
Sólidos sedimentáveis	mL L ⁻¹	<0,10
Condutividade elétrica	mS	1,140

Os dados da Tabela 36 mostram que houve redução média de matéria orgânica superior à 96%, quando comparado à caracterização média do substrato bruto.

A Figura 30 apresenta as amostras do substrato bruto (1), após as operações de decantação e filtragem (2) e, a amostra tratada (3) com relação de H₂O₂/DQO igual a 3, em pH igual a 2,4.

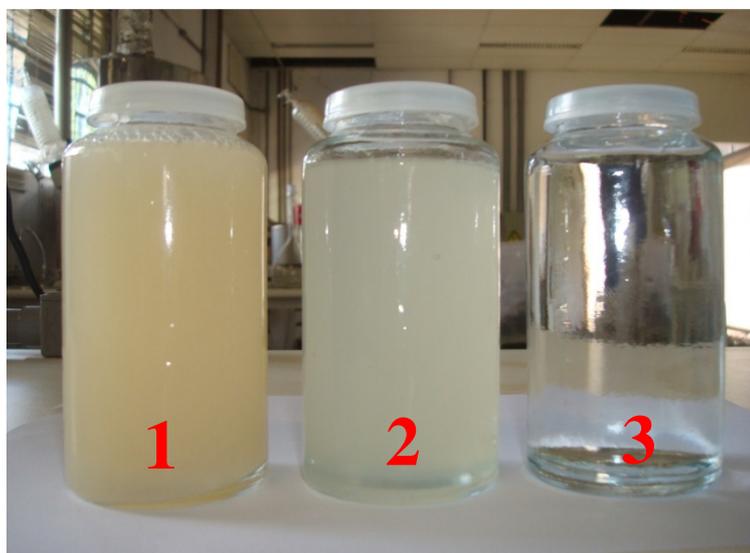


Figura 30: Amostras do substrato bruto (1), amostra do substrato decantado e filtrado (2) e amostra do substrato tratado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (3).

A Tabela 37 traz a composição média de micro e macro nutrientes do substrato tratado e com pH 2,4 e relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3.

Tabela 37: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3 e radiação ultravioleta em pH 2,4.

	N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg L ⁻¹										
Média	14,0	55,0	362	11	54	36	11,40	0,06	0,06	0,18	0,25

Os dados da Tabela 37 evidenciam que não ocorreram alterações significativas nas concentrações de micro e macro nutrientes, uma vez que os processos oxidativos, não promovem alterações nas concentrações destes elementos químicos.

4.6 Ensaios de oxidação na presença de ozônio

Nesta etapa dos trabalhos, foram realizados ensaios para avaliar a eficiência da redução da matéria orgânica na manipueira de feccularia submetidos à processos oxidativos na presença de ozônio.

4.6.1 Calibração do gerador de ozônio

Para a utilização do gerador de ozônio, foi necessário realizar sua calibração. Os testes de calibração do gerador de ozônio e as análises, foram realizados em triplicata.

A Tabela 38 apresenta os resultados dos testes de calibração do gerador de ozônio utilizado no experimento.

Tabela 38: Produção de ozônio em função da vazão de saída de mistura gasosa.

Vazão [L min ⁻¹]	Produção de O ₃ [g h ⁻¹]		
	Repetições		
1	0,432	0,445	0,522
2	0,541	0,596	0,602
3	0,716	0,801	0,788
4	0,829	0,903	0,856
5	1,304	1,422	1,399
6	1,427	1,623	1,566
7	1,654	1,766	1,667
8	2,075	2,344	2,089
9	2,233	2,799	2,463
10	2,788	2,868	2,586

Os dados da Tabela 38 possibilitaram a construção do gráfico com os valores obtidos nos três ensaios e, a obtenção da equação que representou a produção horária de ozônio em função da vazão de saída de mistura gasosa (ar e ozônio), conforme Figura 31.

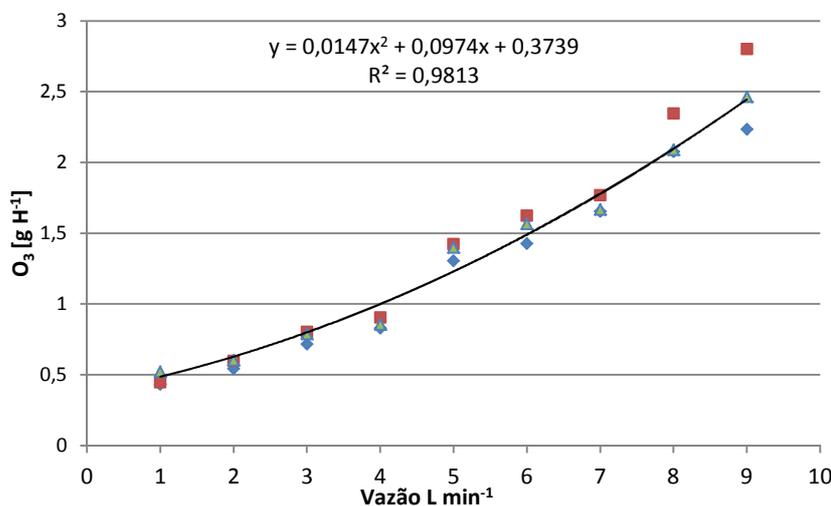


Figura 31: Gráfico da produção de ozônio dos três ensaios, em função da vazão de saída da mistura gasosa.

Como pode-se observar na Figura 31, a produção de gás ozônio apresentou baixa taxa de variação nas repetições porém, com baixa taxa de produção de ozônio. Segundo dados do fabricante, o equipamento tem capacidade de produção de 10g O₃ h⁻¹, utilizando ar atmosférico mas, os valores máximos obtidos foram inferiores a este.

De Souza (2009), realizou aferição de gerador de ozônio fabricado pela empresa *Eaglesat*, alimentado com oxigênio, com capacidade de produção de $7 \pm 0,7$ g h⁻¹ de ozônio, entretanto, obteve-se produção máxima de 3,6 g h⁻¹.

As vantagens de utilizar o gerador de ozônio alimentado com oxigênio puro, são o menor custo de manutenção, devido à simplicidade do equipamento e maior rendimento no processo de transformação de oxigênio em ozônio. Porém, a desvantagem é o alto custo do oxigênio (LAPOLLI *et al*, 2003).

4.6.2 Terceiro experimento - Ensaio com ozônio em meio alcalino

Nesta etapa, foi realizado o ensaio para avaliar a eficiência do tratamento de redução da matéria orgânica do substrato, através de aplicação de ozônio em

meio alcalino, através do planejamento experimental completo 2^2 , com quatro pontos axiais e três repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios.

O pH do meio foi corrigido com ácido clorídrico concentrado e, solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

Não foram realizados ensaios com ozônio em meio ácido devido sua baixa taxa de eficiência na remoção de matéria orgânica. As reações que ocorrem via ozônio molecular (pH ácido) geralmente resultam em menores taxas de remoção de carga orgânica, comparativamente aos processos realizados via reação indireta. O aparecimento e acúmulo de compostos oxigenados de reduzida massa molar, como ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, interferem no processo de mineralização da matéria orgânica (TONG *et al.*, 2003).

A Tabela 39 apresenta as taxas de redução de matéria orgânica expressas em carbono orgânico total para os tempos avaliados.

Tabela 39: Tabela dos percentuais de redução da carga orgânica, expressa em carbono orgânico total, dos experimentos realizados com ozonização em meio alcalino, nos tempos avaliados.

Experimento	Tempo (minutos)							
	30	60	120	180	240	300	360	420
	COT _f / COT _i							
pH 7,5 / 1,00 g h ⁻¹ O ₃	96,6%	86,4%	81,2%	75,5%	73,3%	71,5%	69,1%	68,8%
pH 10,5 / 1,00 g h ⁻¹ O ₃	97,6%	93,3%	87,6%	81,3%	77,6%	75,4%	75,0%	74,4%
pH 7,5 / 1,98 g h ⁻¹ O ₃	95,7%	93,2%	86,6%	78,5%	70,2%	65,5%	62,2%	61,2%
pH 10,5 / 1,98 g h ⁻¹ O ₃	94,5%	92,2%	88,3%	81,1%	80,8%	78,5%	77,4%	77,1%
pH 7,0 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,6%	89,5%	86,3%	79,6%	74,5%	72,2%	71,5%	68,8%
pH 11,0 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	92,2%	86,7%	75,5%	63,4%	52,1%	43,3%	35,1%	34,0%
pH 9,0 / 0,78 g h ⁻¹ O ₃	95,5%	90,3%	86,6%	72,3%	63,4%	56,4%	54,4%	54,3%
pH 9,0 / 2,20 g h ⁻¹ O ₃	96,7%	92,2%	86,9%	73,4%	65,9%	61,0%	59,2%	58,7%
pH 9,0 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	95,5%	92,4%	85,1%	74,1%	66,4%	61,2%	61,0%	60,3%
pH 9,0 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,1%	91,1%	82,3%	73,4%	64,5%	62,2%	61,8%	62,1%
pH 9,0 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	95,1%	92,4%	80,5%	72,9%	65,1%	63,3%	62,1%	61,5%

Os dados da Tabela 39 foram utilizados para a confecção do gráfico da Figura 32, com os percentuais de redução de matéria orgânica, nos tempos avaliados.

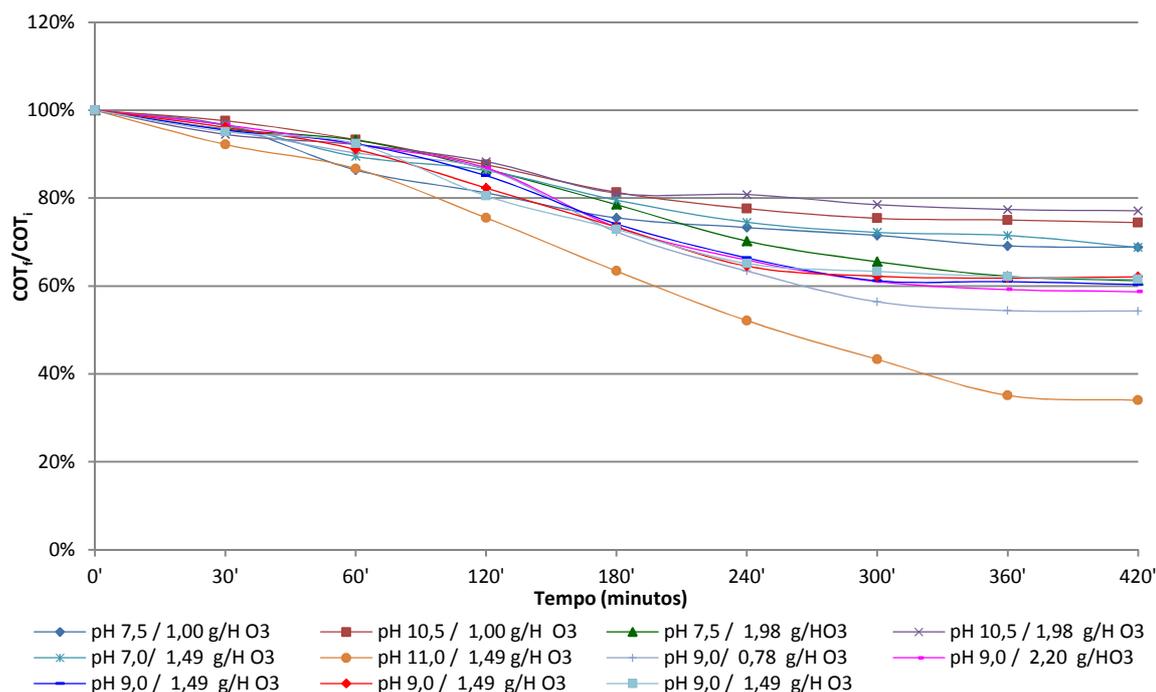


Figura 32: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos realizados com ozônio, em meio alcalino.

A Tabela 39 e a Figura 32 apresentam os percentuais da redução de matéria orgânica nos diferentes tempos de avaliação. A partir destes valores foi possível determinar os coeficientes de regressão e a realizar a análise de variância (ANOVA) para a eficiência nos tratamentos avaliados.

A Tabela 40 e a Tabela 41 mostram o coeficiente de regressão ajustado e, a ANOVA.

Tabela 40: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com ozônio em meio alcalino.

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(5)	p-valor	Limite de confiança	
					-90%	+90%
Regressão	39,12	8,96	4,37	0,0072	16,09	62,14
pH (L)	3,30	5,65	0,58	0,5849	-11,22	17,81
pH (Q)	0,20	7,14	0,03	0,9784	-18,14	18,54
O ₃ (L)	-0,18	5,42	-0,03	0,9748	-14,12	13,76
O ₃ (Q)	-1,59	6,24	-0,25	0,8089	-17,64	14,45
pH (L) x O ₃ (L)	-2,57	7,76	-0,33	0,7535	-22,53	17,38

Tabela 41: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com ozônio em meio alcalino.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	F _{tab}	P _{valor}
Regressão	127,09	5	25,42	0,16	5,05	0,9671
Resíduos	1205,07	5	241,01			
Total	1332,16	10				
R ²	0,0954					

O valor de F_{Tabelado} para este caso é de 5,05 e o valor de F_{calculado} foi de 0,16, o que comprova que o modelo obtido pela análise de regressão, não pode ser considerado preditivo.

A equação do modelo total ajustado de 2ª ordem para a eficiência na redução de matéria orgânica para o modelo de tratamento com ozônio em meio alcalino, está descrita na Equação 23.

$$E_f = 39,12 + 3,30p + 0,20p^2 - 0,18O - 1,59O^2 - 2,57pO \quad (23)$$

Onde: E_f = Eficiência de redução de matéria orgânica; p= pH e O = massa de ozônio fornecida por hora de tratamento.

Os resultados obtidos quanto ao efeito das variáveis independentes estão expressos na Tabela 39, em que se observa que a maior redução (66,0%) foi obtida com pH 11,0 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,49g de O₃ h⁻¹ e a menor eficiência (22,9%) foi obtida com pH igual à 10,5 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,98g de O₃ h⁻¹.

Schrank (2003), trabalhando com efluentes de curtume, em reator com volume de 2,0 litros, e taxa de ozônio de 2,6g O₃ h⁻¹, obteve eficiência de remoção de DQO de 43% com pH igual a 7,0 e, de 70% com pH igual a 11,0. Quando elevou o tempo de tratamento para 4 horas, em pH igual a 11,0 a autora comprovou a eficiência de 85% de remoção de DQO.

O modelo de regressão adotado não foi significativo (P>0,05) para expressar a eficiência na redução de matéria orgânica. A Figura 33 mostra as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a eficiência da redução de matéria orgânica.

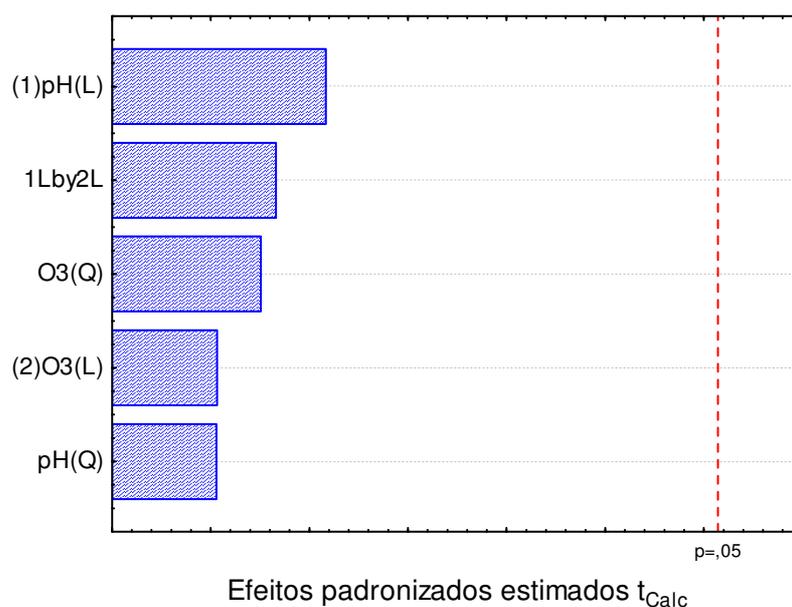


Figura 33: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com ozônio em meio alcalino.

A Figura 33 ilustra que nenhuma variável independente foi significativa ao nível de 5%. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 9,54%.

A Figura 34 apresenta o gráfico com os valores observados e, os valores previstos pelo modelo para as respostas.

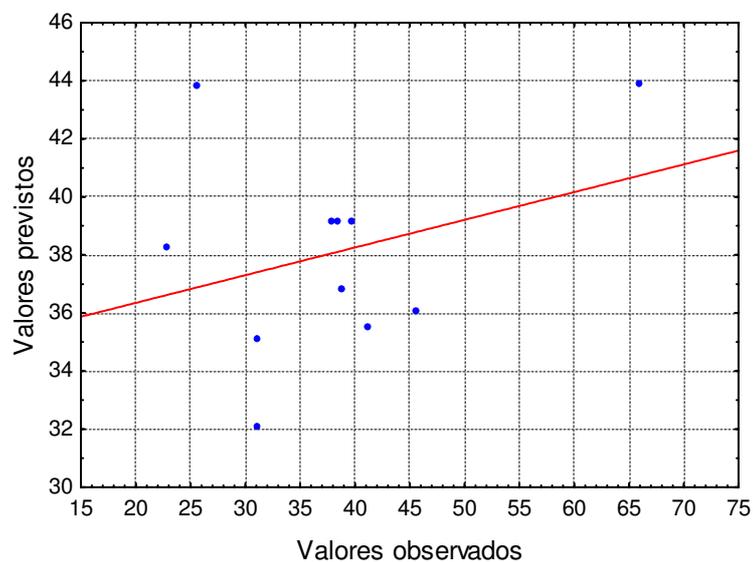


Figura 34: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com ozônio em meio alcalino.

Como se pode observar na Figura 34, a elevada dispersão dos valores observados em relação aos valores previstos, apenas 9,54% dos valores foi previsível, portanto, o modelo adotado não foi preditivo.

Os estudos realizados por Balcioglu e Otker (2003) mostraram que, dependendo do substrato, e do mecanismo reacional, o processo de ozonização pode atingir elevadas taxas de mineralização de matéria orgânica. A ozonização de efluentes farmacêuticos contendo antibióticos de uso humano resultou em 24% e 71% de remoção de DQO para os processos realizados em pH 3 e 11 respectivamente.

4.6.2.1 Caracterização física e química do substrato tratado com ozônio em meio alcalino.

A Figura 35 apresenta os percentuais de redução de matéria orgânica dos tratamentos com ozônio em meio alcalino.

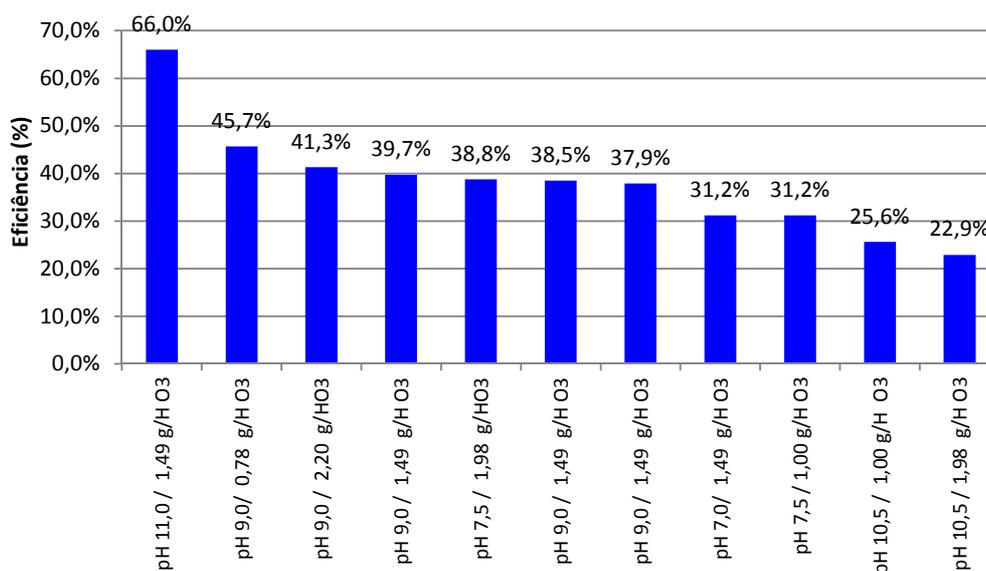


Figura 35: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com ozônio em meio alcalino.

Observa-se na Figura 35, que a maior eficiência na redução de matéria orgânica foi obtida em pH 11,0 com dosagem de $1,49 \text{ g h}^{-1}$ de ozônio.

Ni *et al* (2002) ozonizaram uma solução de 2 clorofenol ($\text{COT} = 100 \text{ mg L}^{-1}$) com dose de 18 mg min^{-1} de O_3 , em três valores de pH (3; 7 e 9). Os autores comprovaram o aumento na eficiência de remoção de carga orgânica e, redução no consumo de ozônio, em função do aumento do pH inicial da solução. Para os processos

realizados em pH 3 e 9, observou-se aumento na remoção de COT de 15,4 para 39,0% e redução no consumo de ozônio de 15,1 para 8,27 mg O₃ mg COT⁻¹.

Assalin *et al* (2006) compararam a eficiência do processo de ozonização na degradação de fenol em dois distintos valores de pH: 3 e 10. O processo realizado em pH alcalino resultou em 39% de remoção de COT, enquanto o processo realizado em pH 3 resultou em apenas 4% de remoção, para um mesmo período de tratamento. Arslan-Alaton *et al* (2004) estudaram o efeito do pH inicial de um efluente farmacêutico na remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização (2,5 g de O₃ L⁻¹ min⁻¹). Após 60 minutos de tratamento, o processo realizado em pH 12 foi o mais eficiente, resultando em 56% de remoção de COT. O ensaio realizado em meio ácido, a eficiência de remoção de COT foi inferior a 20%.

A Tabela 42 apresenta a caracterização física e química do substrato tratado com dosagem de ozônio igual a 1,49g O₃ h⁻¹, em meio com pH corrigido para 11,0.

Tabela 42: Caracterização física e química do substrato tratado com dosagem de ozônio de 1,49g O₃ h⁻¹, em meio com pH igual a 11,0.

Variáveis	Unidade	Valores médios
DQO	mg L ⁻¹	1200,5
COT	mg L ⁻¹	474,5
pH	-	6,2
Turbidez	UNT	42
Sólidos totais	mg L ⁻¹	1,52
Sólidos fixos	mg L ⁻¹	0,36
Sólidos voláteis	mg L ⁻¹	1,16
Sólidos sedimentáveis	mL L ⁻¹	<0,1
Condutividade elétrica	mS	1,242

O tratamento propiciou redução de matéria orgânica superior a 84%, quando comparado com as amostras de substrato bruto.

A Tabela 43 apresenta a composição média de micro e macro nutrientes, do substrato tratado com dosagem de ozônio igual a 1,49g O₃ h⁻¹, em meio com pH corrigido para 11,0.

Tabela 43: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com dosagem de ozônio igual a 1,49g O₃ h⁻¹, em meio com pH corrigido para 11,0.

	N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg L ⁻¹										
Média	15	12,2	190	10	30,0	5,0	26,10	0,52	0,05	0,09	0,50

Comparando-se os dados da Tabela 43 com a composição média das amostras de efluente bruto, não são observadas reduções significativas na composição média de macro e micro nutrientes, porém houve elevação da concentração de sódio, devido á correção do pH com solução de hidróxido de sódio.

4.6.3 Quarto experimento – Ensaio com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido

Este experimento foi realizado para avaliar a eficiência do tratamento de redução da matéria orgânica do substrato, através de aplicação de ozônio, com radiação ultravioleta em meio ácido, através do planejamento experimental completo 2², com quatro pontos axiais e três repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios.

O pH do meio foi corrigido com ácido clorídrico concentrado e, solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

A Tabela 44 apresenta os valores da redução da matéria orgânica expressa em carbono orgânico total para os tempos avaliados.

Tabela 44: Tabela dos percentuais de redução de matéria orgânica expressa em carbono orgânico total, dos experimentos realizados com ozonização e radiação ultravioleta, em meio ácido.

Experimento	Tempo (minutos)							
	30	60	120	180	240	300	360	420
COT _f / COT _i								
pH 3,0 / 1,00 g h ⁻¹ O ₃	95,4%	90,2%	85,4%	82,4%	78,3%	76,8%	75,3%	78,8%
pH 6,0 / 1,00 g h ⁻¹ O ₃	94,7%	91,1%	86,2%	80,4%	75,6%	72,3%	70,1%	71,3%
pH 3,0 / 1,98 g h ⁻¹ O ₃	95,3%	92,4%	87,8%	82,7%	80,9%	78,3%	77,1%	76,6%
pH 6,0 / 1,98 g h ⁻¹ O ₃	93,3%	87,5%	81,4%	76,3%	71,3%	63,5%	62,2%	60,1%
pH 2,4 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,8%	92,8%	89,5%	87,4%	84,5%	82,7%	81,5%	81,1%
pH 6,6 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	91,3%	87,2%	80,3%	65,9%	62,7%	59,3%	58,5%	58,2%
pH 4,5 / 0,78 g h ⁻¹ O ₃	93,3%	86,9%	83,2%	78,5%	76,8%	73,3%	74,2%	73,4%
pH 4,5 / 2,20 g h ⁻¹ O ₃	94,5%	91,3%	87,4%	83,5%	75,9%	73,4%	69,9%	69,4%
pH 4,5 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	95,6%	92,0%	88,6%	84,2%	79,1%	75,6%	73,1%	72,5%
pH 4,5 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	92,7%	90,1%	87,6%	86,5%	83,5%	78,6%	74,2%	74,2%
pH 4,5 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	94,6%	92,4%	91,3%	90,4%	87,4%	75,8%	72,3%	71,9%

Os dados apresentados na Tabela 44 foram utilizados na elaboração do gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, apresentado na Figura 36.

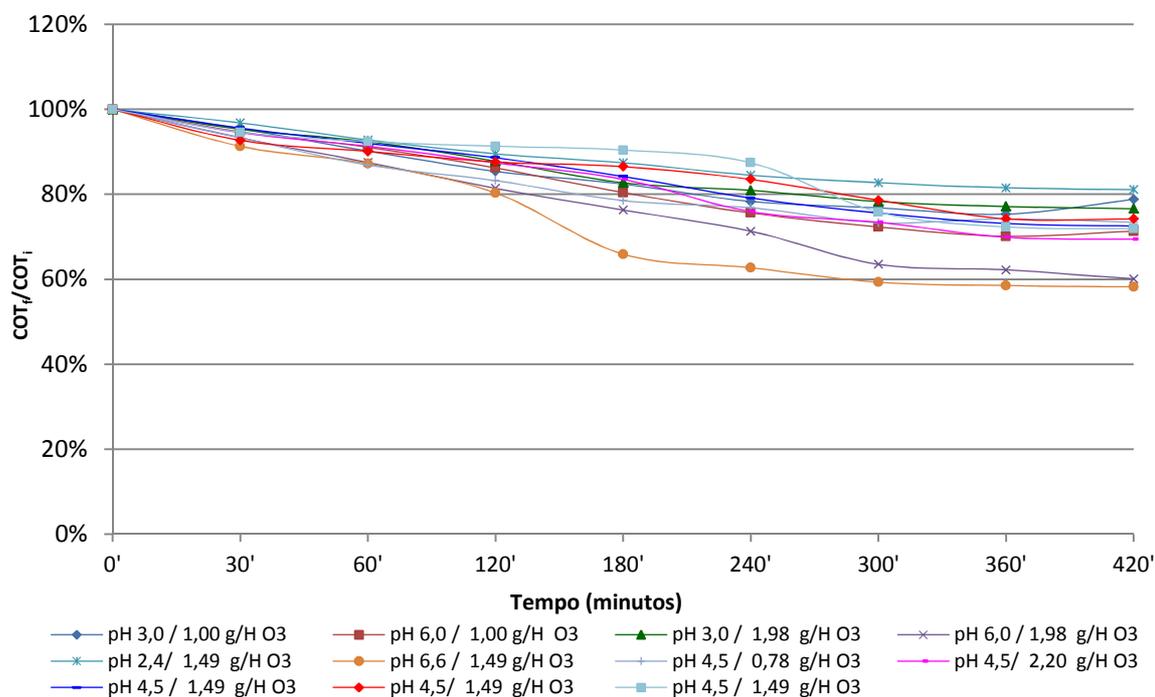


Figura 36: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Tabela 44 e a Figura 36 mostram os percentuais da redução de matéria orgânica nos diferentes tempos de avaliação. A Figura 36 evidencia que a partir do 240 minutos de tratamento, os tratamentos passaram a apresentar reduções diferenciadas.

A partir destes valores foi possível determinar os coeficientes de regressão e a realizar a análise de variância (ANOVA) para a eficiência nos tratamentos avaliados.

A Tabela 45 e a Tabela 46 mostram o coeficiente de regressão ajustado e a ANOVA.

Tabela 45: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(5)	p-valor	Limite de confiança	
					-90%	+90%
Regressão	27,12	1,24	21,92	<0,0001	23,94	30,30
pH (L)	7,08	0,76	9,29	0,0002	5,12	9,04
pH (Q)	1,34	0,92	1,46	0,2054	-1,03	3,70
O ₃ (L)	2,34	0,75	3,13	0,0260	0,42	4,67
O ₃ (Q)	0,43	0,87	0,50	0,6382	-1,80	2,67
pH (L) x O ₃ (L)	2,25	1,07	2,10	0,0899	-0,51	5,01

Tabela 46: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	F _{tab}	P _{valor}
Regressão	471,75	5	94,35	20,51	5,05	0,0024
Resíduos	22,98	5	4,60			
Total	494,73	10				
R ²	0,9536					

O valor de F_{Tabelado} para este caso é de 5,05 e o valor de F_{calculado} foi de 20,51, o que comprova que o modelo obtido pela análise de regressão pode ser considerado preditivo.

A equação do modelo total ajustado de 2ª ordem para a eficiência na redução de matéria orgânica para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido, está descrita na Equação 24.

$$E_f = 27,12 + 7,08 p + 1,34p^2 + 2,34O + 0,43O^2 + 2,25pO \quad (24)$$

Onde: E_f = Eficiência de redução de matéria orgânica; p= pH e O = massa de ozônio fornecida por hora de tratamento.

Os resultados obtidos quanto ao efeito das variáveis independentes estão expressos na Tabela 44, observa-se que a maior redução (41,8%) foi obtida com pH 6,6 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,49g de O₃ h⁻¹ e a menor eficiência (18,9%) foi obtida com pH igual à 2,4 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,49g de O₃ h⁻¹

O modelo de regressão adotado foi significativo (P<0,05) para expressar a eficiência na redução de matéria orgânica. O coeficiente de determinação (R²) foi de 95,36%.

A Figura 37 mostra as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a eficiência da redução de matéria orgânica.

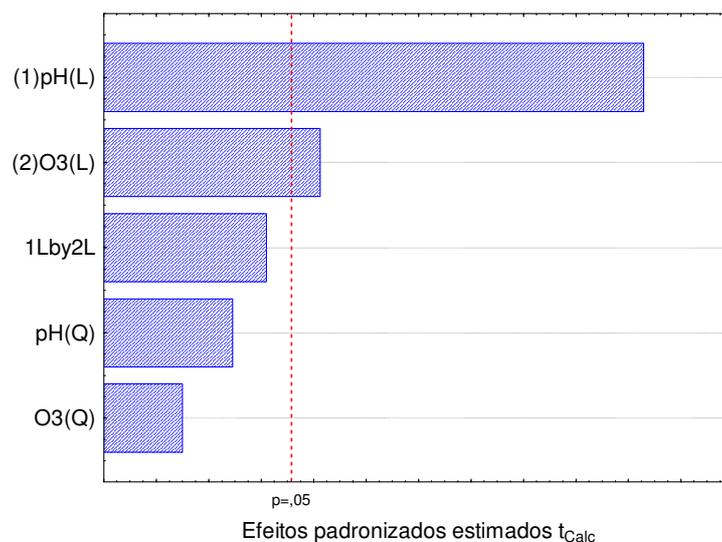


Figura 37: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 37, mostra que o pH e a dosagem de ozônio apresentaram efeitos significativos ($p > 0,05$), delimitados pela linha vermelha, no tratamento avaliado.

A Figura 38 apresenta o gráfico com os valores observados e, os valores previstos pelo modelo de resposta.

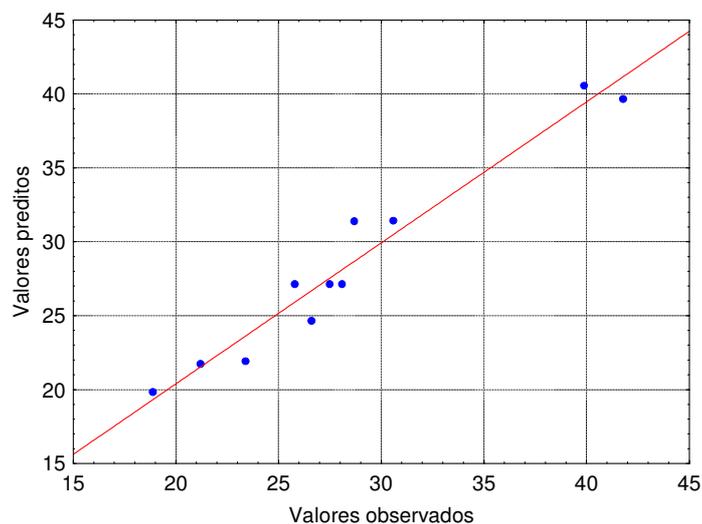


Figura 38: Gráfico com os valores observados e valores previstos para os tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 38 mostra que os valores previstos pela Equação 24, estão muito próximos dos valores observados (identificados pela linha vermelha), sendo que

95,36% das variações são explicadas, o que permite a construção de gráficos de superfície de resposta e de contorno para definição de condições satisfatórias para obtenção das melhores eficiências na redução de matéria orgânica, conforme Figura 39.

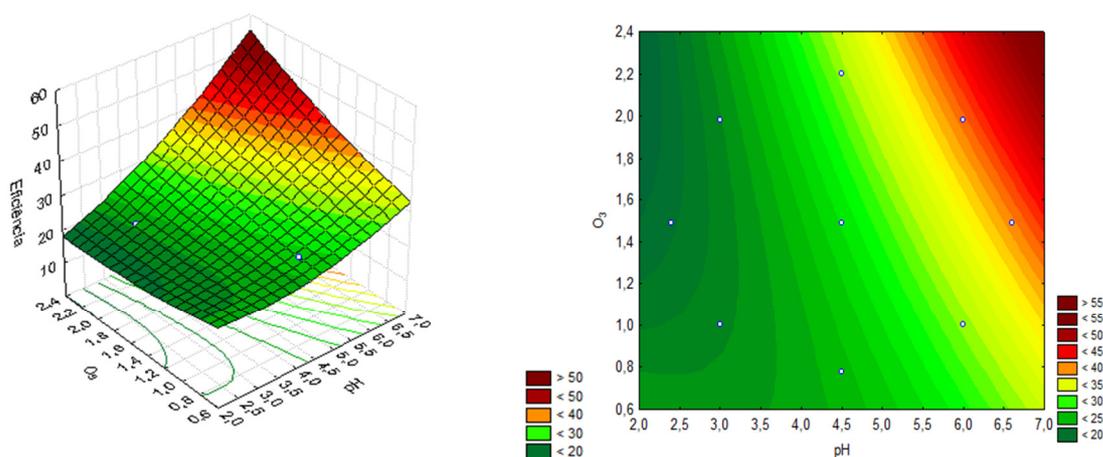


Figura 39: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em carbono orgânico total de manipueira, tratada com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 39 mostra que os pontos onde foram encontradas as maiores eficiências para redução de matéria orgânica encontram-se em valores de pH superiores à 6,0, e dosagens de ozônio superiores a $1,6\text{g h}^{-1}$. O ozônio apresenta maior decomposição em radicais hidroxil em meio alcalino, ocasionando maior eficiência na redução de matéria orgânica.

4.6.3.1 Caracterização física e química do substrato tratado com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 40 apresenta os percentuais de redução de matéria orgânica dos tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

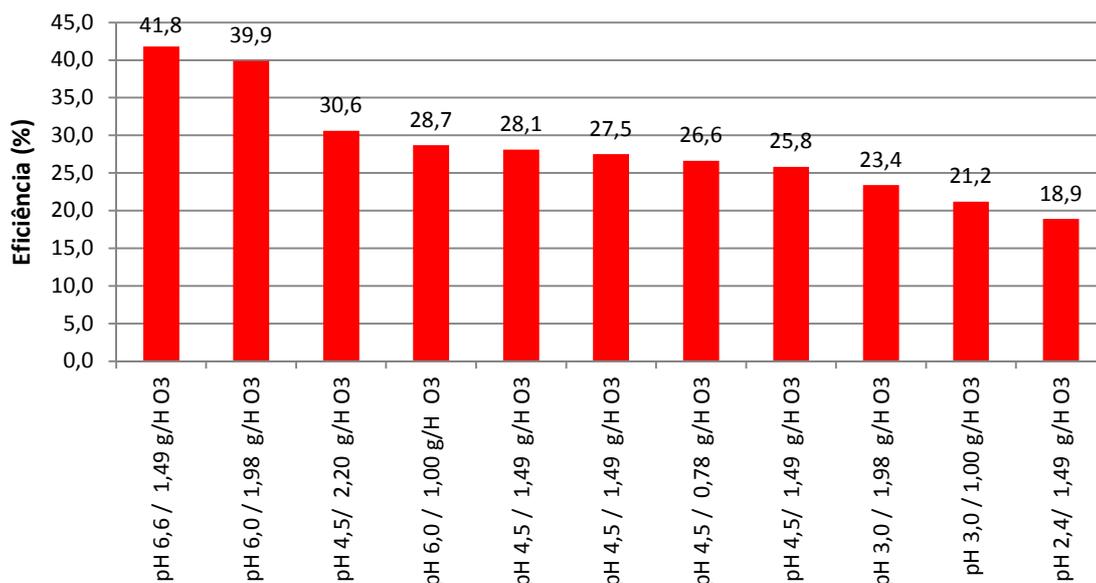


Figura 40: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 40 mostra que as melhores eficiências na redução de matéria orgânica foram obtidas em pH elevados.

As reações que ocorrem via ozônio molecular (pH ácido) geralmente resultam em menores taxas de remoção de matéria orgânica, comparativamente aos processos realizados via reação indireta (pH alcalino). O acúmulo de compostos oxigenados de reduzida massa molar, como ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, interferem no processo de mineralização da matéria orgânica (TONG *et al*, 2003).

A Tabela 47 apresenta a caracterização física e química do substrato tratado com dosagem de ozônio igual a $1,49\text{g O}_3\text{ h}^{-1}$, em meio com pH igual a 6,6.

Tabela 47: Caracterização física e química do substrato tratado com dose de ozônio igual a $1,49\text{g O}_3\text{ h}^{-1}$, radiação ultravioleta e, com pH 6,6.

Variáveis	Unidade	Valores médios
DQO	mg L^{-1}	1925,6
COT	mg L^{-1}	687,9
pH	-	6,1
Turbidez	UNT	28
Sólidos totais	mg L^{-1}	2,32
Sólidos fixos	mg L^{-1}	0,71
Sólidos voláteis	mg L^{-1}	1,61
Sólidos sedimentáveis	mL L^{-1}	<0,1
Condutividade elétrica	mS	1,344

De acordo com os dados da Tabela 47, o tratamento proporcionou eficiência superior a 77% em redução de matéria orgânica, quando comparado às amostras do substrato bruto.

A Tabela 48 traz a composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com dose de ozônio igual a 1,49g O₃ h⁻¹, radiação ultravioleta e, com pH 6,6

Tabela 48: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com dose de ozônio igual a 1,49g O₃ h⁻¹, radiação ultravioleta e, com pH 6,6.

	N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg L ⁻¹										
Média	14,0	54,0	360	11	54	36	16,80	0,06	0,06	0,18	0,25

Os dados apresentados na Tabela 48 comprovam que o tratamento não proporcionou a redução de micro e macro nutrientes na amostra avaliada mas, houve elevação na concentração de sódio, devido a correção do pH do substrato com solução de hidróxido de sódio.

4.6.4 Quinto experimento – Ensaio com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino

Este experimento foi realizado para avaliar a eficiência do tratamento de redução da matéria orgânica do substrato, através de aplicação de ozônio, com radiação ultravioleta em meio alcalino, através do planejamento experimental completo 2², com quatro pontos axiais e três repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios.

O pH do meio foi corrigido com a utilização de solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

A Tabela 49 apresenta os valores da redução da matéria orgânica expressa em carbono orgânico total para os tempos avaliados.

Tabela 49: Tabela dos percentuais de redução de carga orgânica expressa em carbono orgânico total, dos experimentos de ozonização e radiação ultravioleta, realizados em meio alcalino nos tempos avaliados.

Experimento	Tempo (minutos)							
	30	60	120	180	240	300	360	420
	COT _f / COT _i							
pH 7,5 / 1,00 g h ⁻¹ O ₃	96,6%	83,2%	75,2%	65,8%	57,4%	50,4%	46,8%	38,8%
pH 10,5 / 1,00 g h ⁻¹ O ₃	93,7%	79,6%	67,4%	60,1%	53,3%	42,9%	33,6%	23,7%
pH 7,5 / 1,98 g h ⁻¹ O ₃	94,4%	86,2%	75,5%	65,2%	57,6%	50,4%	45,1%	36,2%
pH 10,5 / 1,98 g h ⁻¹ O ₃	93,4%	85,4%	71,5%	57,9%	44,6%	33,5%	24,3%	19,2%
pH 7,0/ 1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,2%	86,4%	80,3%	73,6%	65,1%	60,5%	52,7%	44,5%
pH 11,0 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	94,1%	82,6%	76,6%	64,7%	55,2%	45,2%	33,8%	24,7%
pH 9,0/ 0,78 g h ⁻¹ O ₃	94,6%	84,5%	79,9%	76,5%	72,3%	68,4%	63,7%	61,1%
pH 9,0 / 2,20 g h ⁻¹ O ₃	94,7%	78,8%	70,6%	64,5%	60,8%	59,3%	55,2%	52,7%
pH 9,0 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	92,8%	80,2%	73,5%	64,5%	60,1%	52,3%	44,6%	43,3%
pH 9,0 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	93,1%	81,1%	68,9%	63,4%	57,4%	50,3%	47,5%	46,5%
pH 9,0 / 1,49 g h ⁻¹ O ₃	92,7%	82,8%	64,4%	59,7%	52,3%	48,6%	43,2%	41,2%

Os dados da Tabela 49 foram utilizados para a confecção do gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, apresentado na Figura 41.

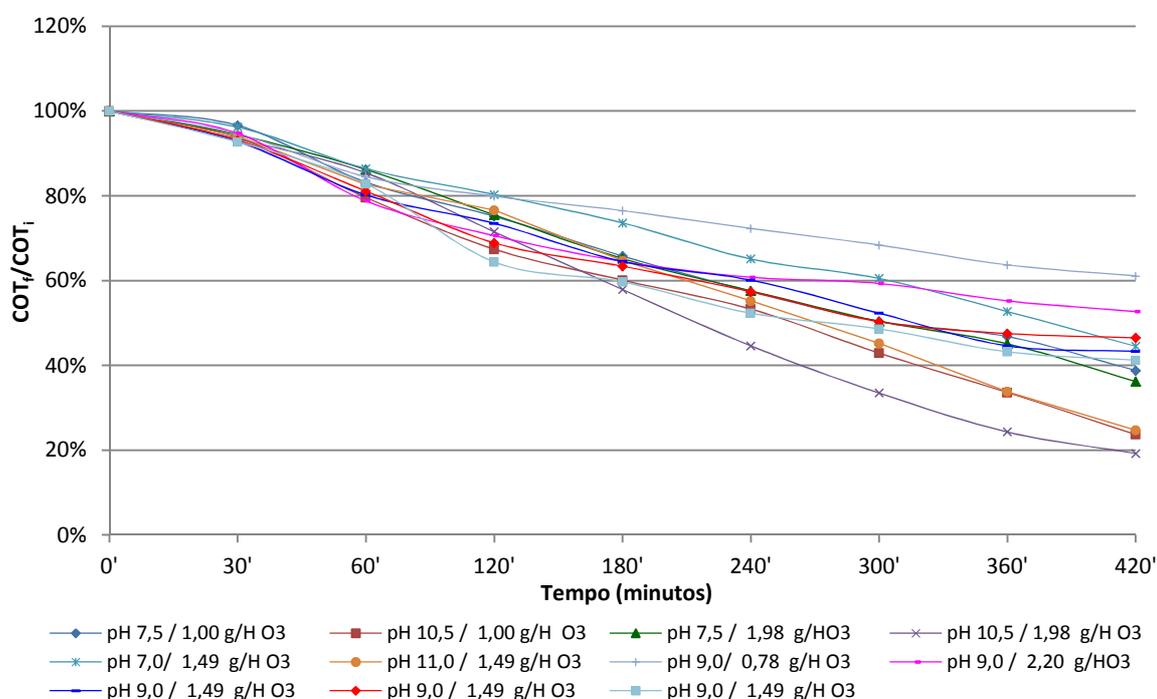


Figura 41: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A Tabela 49 e a Figura 41 mostram os percentuais da redução de matéria orgânica nos diferentes tempos de avaliação. A partir destes valores foi possível determinar os coeficientes de regressão e a realizar a análise de variância (ANOVA) para a eficiência nos tratamentos avaliados.

A Tabela 50 e a Tabela 51 mostram o coeficiente de regressão ajustado e a ANOVA.

Tabela 50: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(5)	p-valor	Limite de confiança	
					-90%	+90%
Regressão	55,95	5,60	9,99	0,0002	41,55	70,36
pH (L)	7,74	3,53	2,19	0,0799	-1,34	16,82
pH (Q)	9,98	4,46	2,24	0,0756	-1,49	21,45
O ₃ (L)	2,35	3,39	0,69	0,5191	-6,37	11,07
O ₃ (Q)	-2,78	3,90	-0,71	0,5087	-12,81	7,26
pH (L) x O ₃ (L)	0,48	4,85	0,10	0,9259	-12,01	12,96

Tabela 51: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	F _{tab}	P _{valor}
Regressão	1152,26	5	230,45	2,44	5,05	0,1750
Resíduos	471,41	5	94,28			
Total	1623,67	10				
R ²	0,7097					

O valor de F_{Tabelado} para este caso é de 5,05 e o valor de F_{calculado} foi de 2,44, o que comprova que o modelo obtido pela análise de regressão não pode ser considerado preditivo.

A equação do modelo total ajustado de 2ª ordem para a eficiência na redução de matéria orgânica para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido, está descrita na Equação 25.

$$E_f = 55,95 + 7,74p + 9,98p^2 + 2,35O - 2,78 O^2 + 0,48pO \quad (25)$$

Onde: E_f = Eficiência de redução de matéria orgânica; p= pH e O = massa de ozônio fornecida, por hora de tratamento.

Os resultados obtidos quanto ao efeito das variáveis independentes estão expressos na Tabela 49, em que se observa que a maior redução (75,7%) foi obtida com pH 11,0 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,49g de O₃ h⁻¹ e a menor eficiência (43,4%) foi obtida com pH igual à 7,0 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,49g de O₃ h⁻¹

O modelo de regressão adotado não foi significativo ($P > 0,05$) para expressar a eficiência na redução de matéria orgânica. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 70,97%.

A Figura 42 mostra as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a eficiência da redução de matéria orgânica.

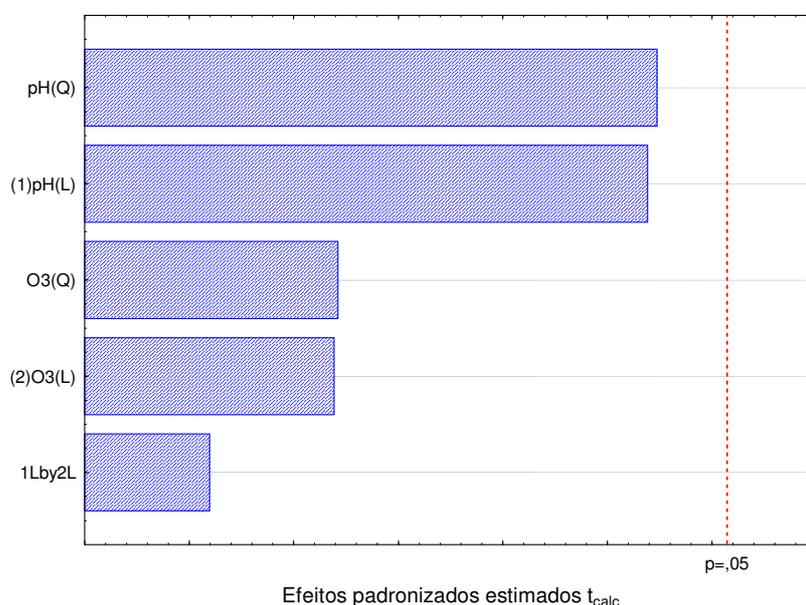


Figura 42: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A Figura 42, mostra que nenhuma variável independente apresentou efeito significativo ($p > 0,05$) no experimento mas, o pH apresentou os maiores efeitos, no tratamento avaliado.

A Figura 38 apresenta a o gráfico com os valores observados e, os valores previstos pelo modelo de resposta.

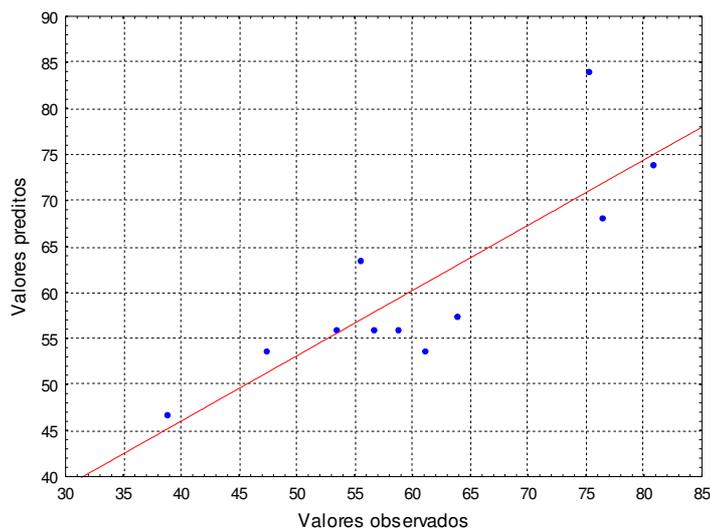


Figura 43: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A Figura 43 apresenta os valores previstos pela Equação 25, que estão muito próximos dos valores observados (identificados pela linha vermelha), sendo que 70,97% das variações são explicadas.

4.6.4.1 Caracterização física e química do substrato tratado com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A Figura 44 apresenta os percentuais de redução de matéria orgânica dos tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

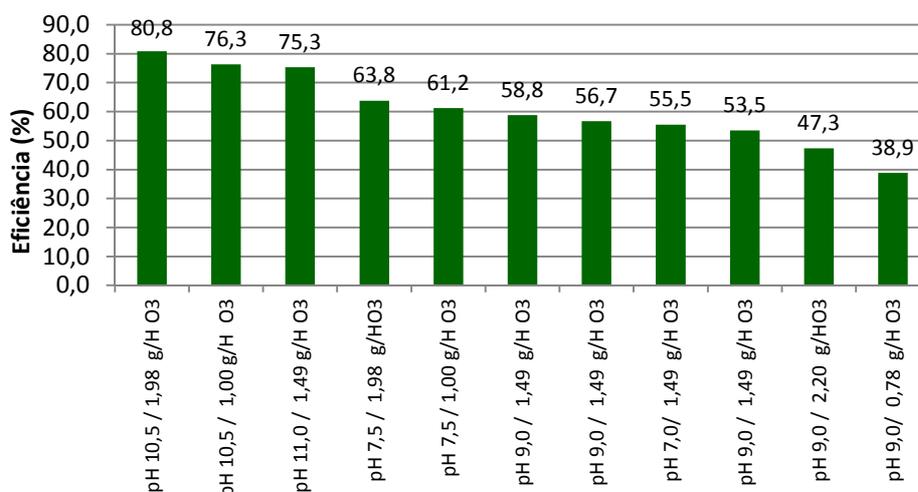


Figura 44: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Os resultados apresentados na Figura 44, evidenciam que as maiores eficiências foram obtidas em pH superiores a 10,0.

Balcioglu e Otker (2003) avaliaram a ozonização de efluentes farmacêuticos contendo antibióticos de uso humano, os trabalhos comprovaram eficiências de 24% e 71% de remoção de DQO, para os processos realizados em pH 3 e 11 respectivamente.

A Tabela 52 apresenta as caracterizações físicas e químicas do substrato submetido ao tratamento com $1,98\text{g O}_3\text{ h}^{-1}$ em pH ajustado para 10,5.

Tabela 52: Caracterização física e química do substrato tratado dose de ozônio igual à $1,98\text{g O}_3\text{ h}^{-1}$ e radiação ultravioleta, em meio com pH igual a 10,5.

Variáveis	Unidade	Valores médios
DQO	mg L^{-1}	636,4
COT	mg L^{-1}	239,6
pH	-	7,4
Turbidez	UNT	8
Sólidos totais	mg L^{-1}	0,75
Sólidos fixos	mg L^{-1}	0,29
Sólidos voláteis	mg L^{-1}	0,46
Sólidos sedimentáveis	mL L^{-1}	<0,1
Condutividade elétrica	mS	1,288

A Tabela 52 demonstra que foram obtidas reduções de matéria orgânica na ordem de 92%, quando comparado com as amostras do substrato bruto.

A Tabela 53 apresenta a composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado dose de ozônio igual à $1,98\text{g O}_3\text{ h}^{-1}$ e radiação ultravioleta, com pH 10,5.

Tabela 53: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado dose de ozônio igual à $1,98\text{g O}_3\text{ h}^{-1}$ e radiação ultravioleta, com pH 10,5.

	N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg L^{-1}										
Média	10	4	122	1	20	5	349,0	0,61	0,62	0,03	0,49

Os dados apresentados na Tabela 53, quando comparados com a caracterização do substrato bruto (Tabela 25) evidenciam que não ocorreram alterações significativas nas concentrações de micro e macro nutrientes no substrato avaliado mas, houve elevação da concentração de sódio, devido à correção do pH do substrato com solução de hidróxido de sódio.

4.6.5 Sexto experimento - Ensaio com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Este experimento foi realizado para avaliar a eficiência do tratamento de redução da matéria orgânica do substrato, através da oxidação com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido, através do planejamento experimental completo 2^3 , com 6 pontos axiais e 6 repetições no ponto central, totalizando 20 ensaios.

O gerador de ozônio foi ligado e, a produção inicial de ozônio era destinada ao lavador de gases.

Depois do gerador ligado, aguardaram-se aproximadamente 5 minutos até ocorrer a estabilização da produção de ozônio.

Em seguida, a vazão desejada foi ajustada através do rotâmetro e em seguida, o gerador foi conectado à câmara de mistura e, a bomba peristáltica foi ligada.

O pH do meio foi corrigido com ácido clorídrico concentrado e, solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

A Tabela 54 apresenta os percentuais de redução da matéria orgânica expressa em carbono orgânico total para os tempos avaliados.

Tabela 54: Tabela dos percentuais de redução de carga orgânica expressa em carbono orgânico total, dos experimentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta, realizados em meio ácido, nos tempos avaliados.

Experimento	Tempo (minutos)							
	30	60	120	180	240	300	360	420
	COT _f / COT _i							
pH 3,0 -2,1 H ₂ O ₂ -1,00 g h ⁻¹ O ₃	93,6%	80,1%	64,4%	51,3%	42,8%	37,4%	31,5%	29,8%
pH 6,0 -2,1 H ₂ O ₂ -1,00 g h ⁻¹ O ₃	94,5%	88,3%	78,6%	73,4%	70,5%	69,6%	69,5%	68,8%
pH 3,0 -3,9 H ₂ O ₂ -1,00 g h ⁻¹ O ₃	91,4%	78,5%	63,5%	54,4%	41,2%	38,5%	35,7%	34,8%
pH 6,0 -3,9 H ₂ O ₂ -1,00 g h ⁻¹ O ₃	93,7%	84,2%	80,1%	77,4%	71,5%	69,2%	64,3%	60,4%
pH 3,0 -2,1 H ₂ O ₂ -1,98 g h ⁻¹ O ₃	91,1%	79,7%	71,5%	63,3%	50,4%	38,6%	31,4%	28,7%
pH 6,0 -2,1 H ₂ O ₂ -1,98 g h ⁻¹ O ₃	92,3%	86,6%	81,2%	74,8%	70,8%	67,5%	65,6%	64,8%
pH 3,0 -3,9 H ₂ O ₂ -1,98 g h ⁻¹ O ₃	93,4%	85,6%	76,4%	63,1%	54,6%	42,5%	35,3%	28,6%
pH 6,0 -3,9 H ₂ O ₂ -1,98 g h ⁻¹ O ₃	95,3%	87,4%	82,3%	76,4%	71,2%	67,5%	66,3%	64,1%
pH 2,0 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	93,5%	82,7%	74,2%	62,7%	56,1%	50,6%	44,9%	41,1%
pH 7,0 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,5%	91,2%	86,2%	80,2%	76,6%	74,5%	71,9%	70,5%
pH 4,5 -1,5 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,6%	92,5%	87,7%	83,5%	80,6%	78,6%	77,9%	76,5%
pH 4,5 -4,5 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	93,2%	88,6%	81,2%	76,4%	75,3%	73,2%	71,9%	71,5%
pH 4,5 -3,0 H ₂ O ₂ -0,68 g h ⁻¹ O ₃	95,5%	84,2%	80,3%	76,4%	73,2%	68,7%	66,3%	57,8%
pH 4,5 -3,0 H ₂ O ₂ -2,30 g h ⁻¹ O ₃	94,8%	82,1%	79,3%	75,9%	73,2%	68,6%	64,1%	55,3%
pH 4,5 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,1%	83,9%	76,8%	73,2%	68,9%	66,2%	63,7%	53,2%
pH 4,5 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	95,3%	82,8%	77,8%	74,3%	71,6%	68,4%	64,2%	54,6%
pH 4,5 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	94,7%	84,6%	78,5%	70,4%	65,2%	60,9%	54,3%	51,6%
pH 4,5 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,0%	83,7%	76,5%	72,0%	66,4%	63,7%	58,6%	53,6%
pH 4,5 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,1%	92,3%	84,2%	75,3%	67,2%	62,3%	57,3%	55,2%
pH 4,5 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	96,5%	90,5%	82,2%	74,3%	65,5%	61,2%	55,4%	51,9%

Os dados dos apresentados na Tabela 54 foram utilizados para a elaboração do gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, apresentados na Figura 45.

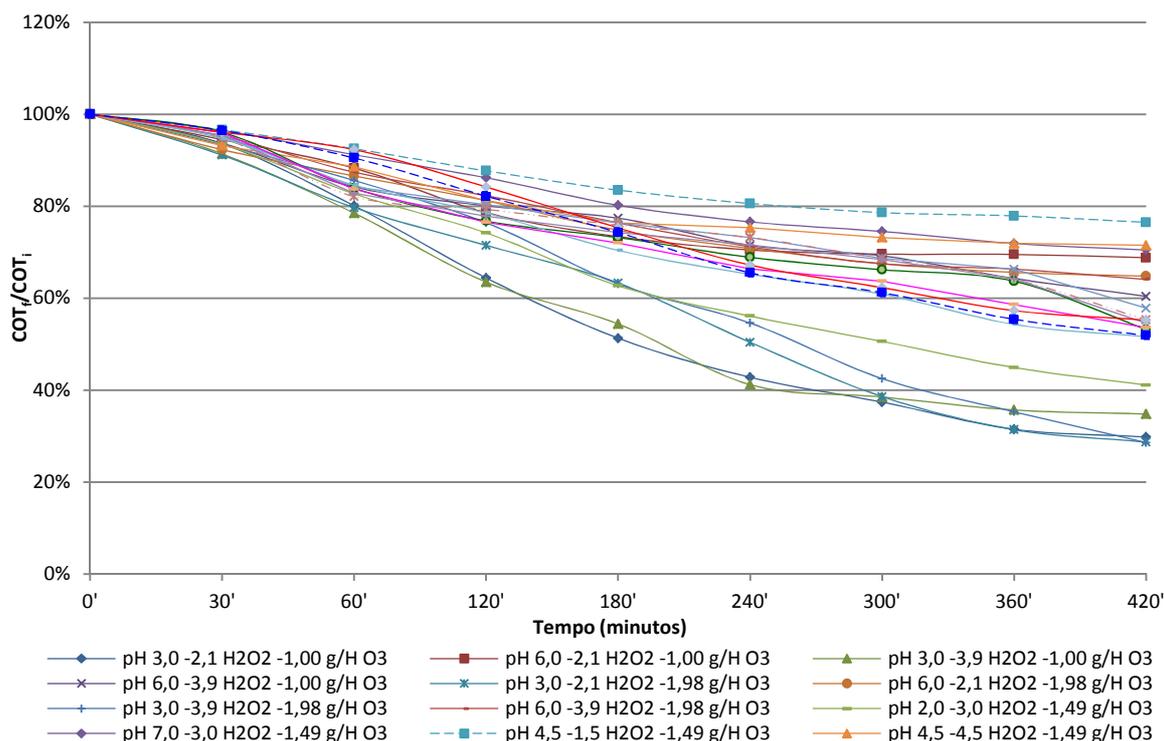


Figura 45: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Tabela 54 e a Figura 45 apresentam os percentuais da redução de matéria orgânica nos tempos de avaliação. A partir destes valores, determinou-se os coeficientes de regressão e a análise de variância (ANOVA) para a eficiência, nos tratamentos avaliados.

A Tabela 55 e a Tabela 56 apresentam o coeficiente de regressão ajustado e a ANOVA.

Tabela 55: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(10)	p-valor	Limite de confiança	
					-90%	+90%
Regressão	45,97	4,04	11,37	<0,0001	36,96	54,97
pH (L)	-13,66	2,69	-5,07	0,0005	-19,67	-7,66
pH (Q)	2,44	2,65	0,92	0,3779	-3,46	8,34
H ₂ O ₂ /DQO (L)	0,92	2,69	0,34	0,7389	-5,08	6,93
H ₂ O ₂ /DQO (Q)	-4,11	2,65	-1,55	0,1516	-10,01	1,79
O ₃ (L)	0,87	2,70	0,32	0,7534	-5,15	6,90
O ₃ (Q)	2,26	2,68	0,84	0,4191	-3,72	8,24
pH (L) x H ₂ O ₂ /DQO (L)	1,75	3,51	0,50	0,6281	-6,06	9,57
pH (L) x O ₃ (L)	-0,88	3,51	-0,25	0,8075	-8,69	6,94
H ₂ O ₂ /DQO (L) x O ₃ (L)	-0,33	3,51	-0,09	0,9274	-8,14	7,49

Tabela 56: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	F _{tab}	P _{valor}
Regressão	3012,92	9	334,77	3,40	3,02	0,03496
Resíduos	983,73	10	98,37			
Total	3996,65	19				
R ²	0,7539					

O valor de F_{Tabelado} para este caso é de 3,02 e o valor de F_{calculado} foi de 3,40, o que comprova que o modelo obtido pela análise de regressão apesar de ser significativo, não pode ser considerado preditivo.

A equação do modelo total ajustado de 2ª ordem para a eficiência na redução de matéria orgânica para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido, está descrita na Equação 26.

$$E_f = 45,97 - 13,66p + 2,44p^2 + 0,92P - 4,11P^2 + 0,87O + 2,26O^2 + 1,75pP - 0,88pO - 0,33PO \quad (26)$$

Onde: E_f = Eficiência de redução de matéria orgânica; p= pH, P = relação peróxido de hidrogênio–DQO e O = massa de ozônio fornecida por hora de tratamento.

Os resultados obtidos quanto ao efeito das variáveis independentes estão expressos na Tabela 54, observa-se que a maior redução (71,4%) foi obtida com pH 3,0, relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,9 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,98g de O₃ h⁻¹ e, a menor eficiência (23,5%) foi obtida com pH igual à 4,5, relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 1,5 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,49g de O₃ h⁻¹.

O modelo de regressão adotado pelo modelo foi significativo (P <0,05) para expressar a eficiência na redução de matéria orgânica. O coeficiente de determinação (R²) foi de 75,39%.

A Figura 46 mostra as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a eficiência da redução de matéria orgânica.

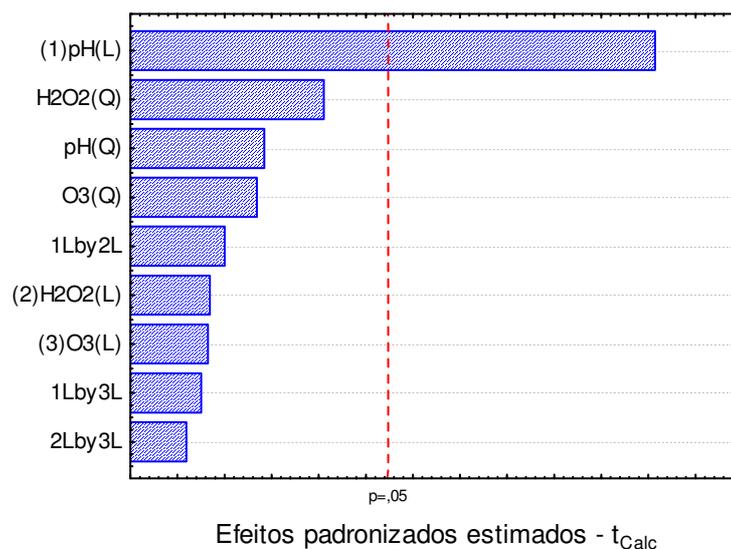


Figura 46: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para o tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Como pode-se observar na Figura 46, a variável independente de maior influência no experimento foi o pH.

Utilizando o ajuste do modelo linear através da dispersão dos dados obtidos em relação aos valores preditos (representados pela reta de cor vermelha), observa-se a distribuição regular dos pontos ao longo da reta, conforme apresentado na Figura 47.

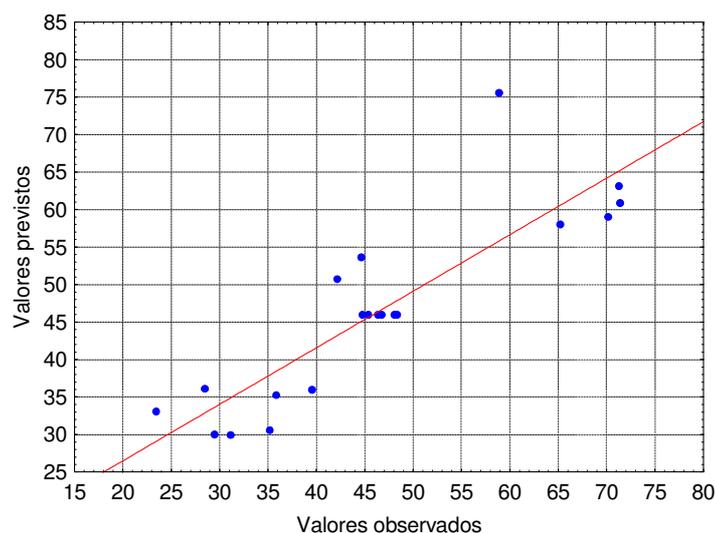


Figura 47: Gráfico com os valores observados e valores preditos para o tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 47 mostra que os valores previstos pela Equação 26, estão relativamente próximos dos valores observados (identificados pela linha vermelha), sendo que 75,39% das variações são explicadas, o que permite a construção de gráficos de superfície de resposta e de contorno para definição de condições satisfatórias para obtenção das melhores eficiências na redução de matéria orgânica, conforme Figuras 48, 49 e 50.

A Figura 48 apresenta os gráficos de superfície de resposta e de contorno para as variáveis independentes pH e a relação de peróxido de hidrogênio – DQO.

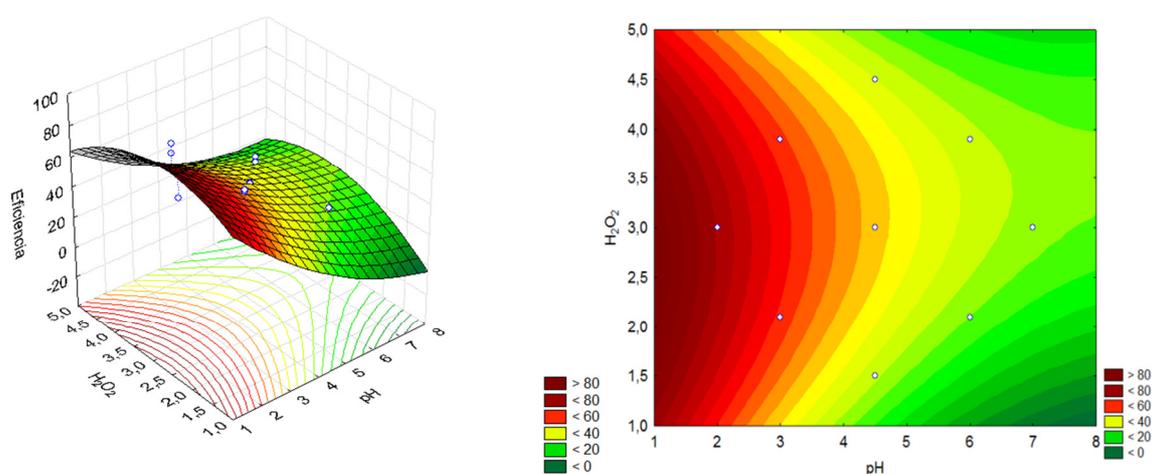


Figura 48: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manueira, tratada com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido para as variáveis independentes, peróxido de hidrogênio e pH.

A análise da Figura 48, mostra que os pontos ótimos encontram-se em valores de pH inferiores à 3,0 e relação de peróxido de hidrogênio – DQO entre 1,5 e 4,0.

O excesso de peróxido de hidrogênio e o ozônio em meio ácido promove a ozonização direta, ou seja, sem a decomposição em $\bullet\text{OH}$, portanto não houve a interação com os íons $\bullet\text{OH}$, produzidos pela decomposição do peróxido de hidrogênio.

A Figura 49 apresenta a influencia das variáveis independentes pH e dose de ozônio.

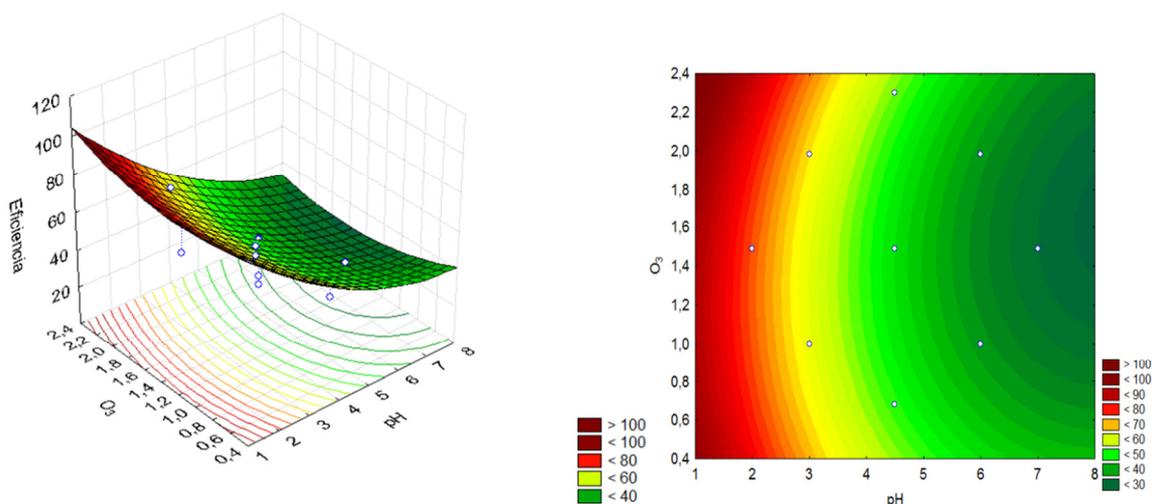


Figura 49: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manieira, tratada com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido para as variáveis independentes, ozônio e pH.

A eficiência do processo foi pouco influenciada pela presença do ozônio, o tratamento apresentou o mesmo comportamento do segundo experimento, onde se utilizou apenas peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. O valor do pH influencia de forma expressiva na decomposição do ozônio. Valores de pH superiores a 8 elevam sua decomposição (KASPRAZYK-HORDERN *et al*, 2003).

A Figura 50 apresenta os efeitos das variáveis independentes, da dosagem de ozônio e relação de peróxido de hidrogênio-DQO.

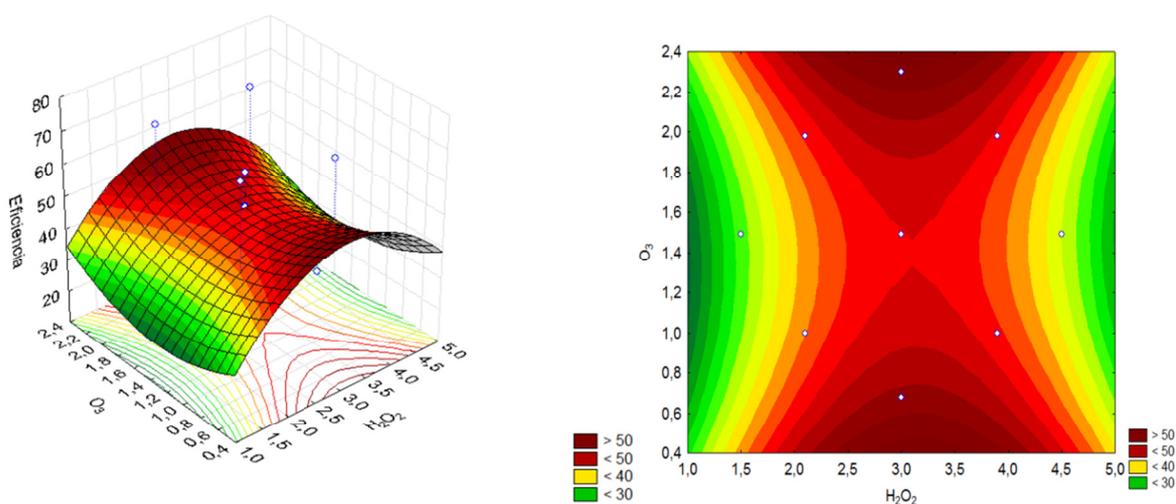


Figura 50: Superfície de resposta e gráficos de contorno para a eficiência da redução de matéria orgânica expressa em COT, de manieira, tratada com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido para as variáveis independentes, ozônio e peróxido de hidrogênio.

Conforme comprovado na Figura 50, os maiores percentuais de redução de matéria orgânica foram encontrados, com relação peróxido de hidrogênio-DQO entre 2,0 e 4,0 e, a dosagem de ozônio mostrou-se pouco influente no processo.

4.6.5.1 Caracterização física e química do substrato tratado com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

A Figura 51 apresenta os percentuais de redução de matéria orgânica dos tratamentos com ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

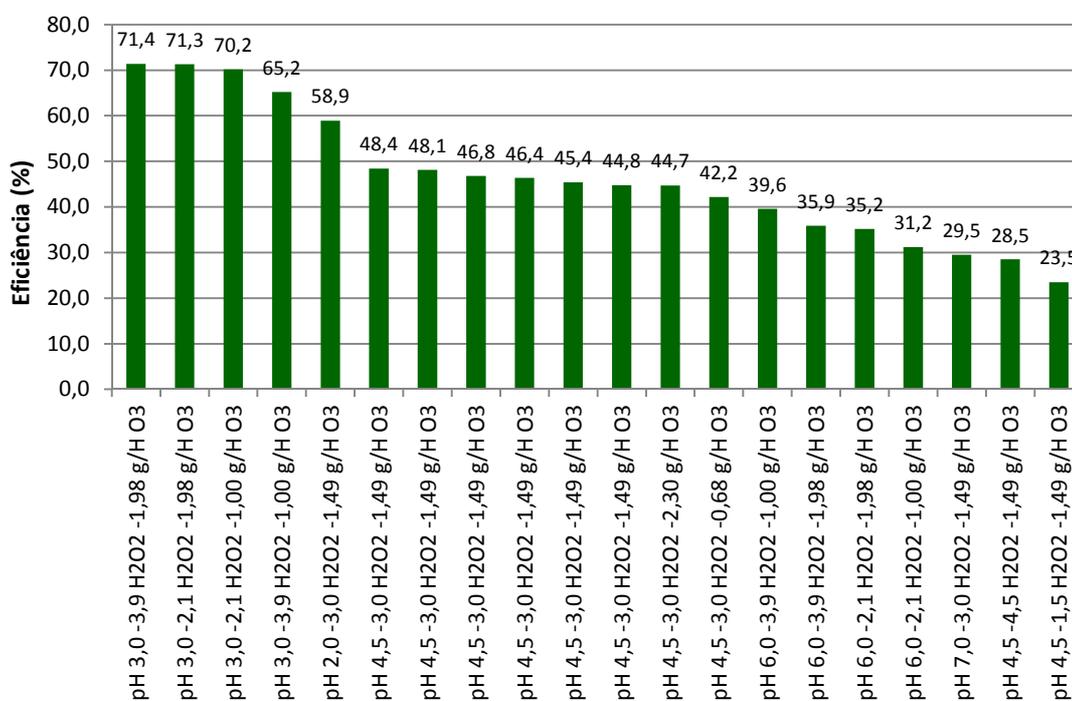


Figura 51: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio ácido.

Os resultados apresentados na Figura 51, mostram que as maiores eficiências foram obtidas em pH igual a 3,0, indicando forte influência do peróxido de hidrogênio no meio reacional, uma vez que o ozônio tem ação direta em meio ácido.

A Tabela 57 apresenta a caracterização física e química do substrato tratado com relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,9; dose de ozônio igual a 1,98g O₃ h⁻¹ e radiação ultravioleta, em pH 3,0.

Tabela 57: Caracterização física e química do substrato tratado com relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,9; dose de ozônio igual a 1,98g O₃ h⁻¹ e radiação ultravioleta, em pH 3,0.

Variáveis	Unidade	Valores médios
DQO	mg L ⁻¹	834,4
COT	mg L ⁻¹	334,9
pH	-	6,1
Turbidez	UNT	1,2
Sólidos totais	mg L ⁻¹	1,12
Sólidos fixos	mg L ⁻¹	0,27
Sólidos voláteis	mg L ⁻¹	0,85
Sólidos sedimentáveis	mL L ⁻¹	<0,1
Condutividade elétrica	mS	1,442

Conforme dados apresentados na Tabela 57, o tratamento proporcionou uma redução da concentração de matéria orgânica de aproximadamente 71% a variável com redução mais expressiva foi a turbidez.

Subtil *et al* (2009) trataram efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsão de água e óleo, com turbidez de 148 ±56 UNT, por processo H₂O₂/UV, obtiveram reduções de COT, superiores a 95% de turbidez superiores a 40%.

A Tabela 58 apresenta a composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,9; dose de ozônio igual a 1,98g O₃ h⁻¹ e radiação ultravioleta, em pH 3,0.

Tabela 58: Composição de micro e macro nutrientes do substrato tratado com relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,9; dose de ozônio igual a 1,98g O₃ h⁻¹ e radiação ultravioleta, em pH 3,0.

	N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg L ⁻¹										
Média	15	12,2	190	10	30,0	5,0	9,10	0,52	0,05	0,09	0,50

Os dados da Tabela 58 mostram que não ocorreram reduções significativas na composição de micro e macro nutrientes no tratamento do substrato, que apresentou a maior redução de matéria orgânica neste experimento.

4.6.6 Sétimo experimento – Ensaio com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta, em meio alcalino.

Este experimento foi realizado para avaliar a eficiência do tratamento de redução da matéria orgânica do substrato, através da oxidação com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino, através do planejamento experimental completo 2^3 , com 6 pontos axiais e 6 repetições no ponto central, totalizando 20 ensaios. O pH do meio foi corrigido com ácido clorídrico concentrado e, solução de hidróxido de sódio 35% (p/p).

A Tabela 59 apresenta os valores da redução da matéria orgânica expressa em carbono orgânico total para os tempos avaliados.

Tabela 59: Tabela dos percentuais de redução de carga orgânica expressa em carbono orgânico total, dos experimentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta, realizados em meio alcalino.

Experimento	Tempo (minutos)								
	30	60	120	180	240	300	360	420	
	COT _f / COT _i								
pH 7,5 -2,1 H ₂ O ₂ -1,00 g h ⁻¹ O ₃	96,60%	80,10%	71,20%	63,30%	53,20%	36,50%	35,20%	33,20%	
pH 10,5 -2,1 H ₂ O ₂ -1,00 g h ⁻¹ O ₃	94,30%	74,40%	70,20%	59,90%	42,40%	32,40%	23,50%	18,90%	
pH 7,5 -3,9 H ₂ O ₂ -1,00 g h ⁻¹ O ₃	95,50%	72,40%	61,40%	50,40%	43,30%	23,30%	15,20%	13,30%	
pH 10,5 -3,9 H ₂ O ₂ -1,00 g h ⁻¹ O ₃	91,50%	72,20%	58,90%	53,60%	42,30%	37,50%	24,30%	20,10%	
pH 7,5 -2,1 H ₂ O ₂ -1,98 g h ⁻¹ O ₃	94,50%	87,70%	84,60%	75,60%	61,40%	57,30%	51,30%	43,50%	
pH 10,5 -2,1 H ₂ O ₂ -1,98 g h ⁻¹ O ₃	90,50%	80,50%	71,10%	59,40%	42,10%	32,70%	21,40%	16,30%	
pH 7,5 -3,9 H ₂ O ₂ -1,98 g h ⁻¹ O ₃	95,50%	82,20%	74,70%	62,30%	51,70%	43,50%	31,40%	22,50%	
pH 10,5 -3,9 H ₂ O ₂ -1,98 g h ⁻¹ O ₃	92,80%	79,60%	68,40%	54,30%	44,20%	32,70%	21,40%	14,80%	
pH 6,5 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	94,10%	82,10%	73,00%	65,50%	60,20%	54,50%	53,50%	52,00%	
pH 11,5 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	91,70%	80,20%	72,20%	63,40%	48,90%	37,70%	29,40%	22,50%	
pH 9,0 -1,5 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	93,30%	79,00%	62,20%	50,40%	41,20%	32,20%	28,80%	27,30%	
pH 9,0 -4,5 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	92,80%	72,30%	60,20%	51,10%	48,70%	46,20%	45,20%	43,10%	
pH 9,0 -3,0 H ₂ O ₂ -0,68 g h ⁻¹ O ₃	93,80%	70,80%	59,90%	54,30%	50,80%	45,80%	43,20%	42,00%	
pH 9,0 -3,0 H ₂ O ₂ -2,30 g h ⁻¹ O ₃	94,10%	65,10%	53,50%	41,20%	33,40%	25,90%	20,40%	14,70%	
pH 9,0 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	91,90%	61,30%	50,80%	43,50%	33,50%	25,50%	17,60%	15,60%	
pH 9,0 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	92,50%	64,80%	54,40%	45,60%	30,10%	22,00%	14,30%	17,30%	
pH 9,0 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	91,70%	62,20%	50,20%	43,80%	35,50%	27,60%	21,40%	15,70%	
pH 9,0 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	92,20%	64,40%	46,80%	36,60%	22,40%	18,90%	17,60%	16,20%	
pH 9,0 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	93,10%	61,20%	43,30%	33,70%	20,30%	18,80%	17,30%	15,10%	
pH 9,0 -3,0 H ₂ O ₂ -1,49 g h ⁻¹ O ₃	90,80%	62,20%	45,40%	32,70%	21,10%	17,40%	14,20%	13,90%	

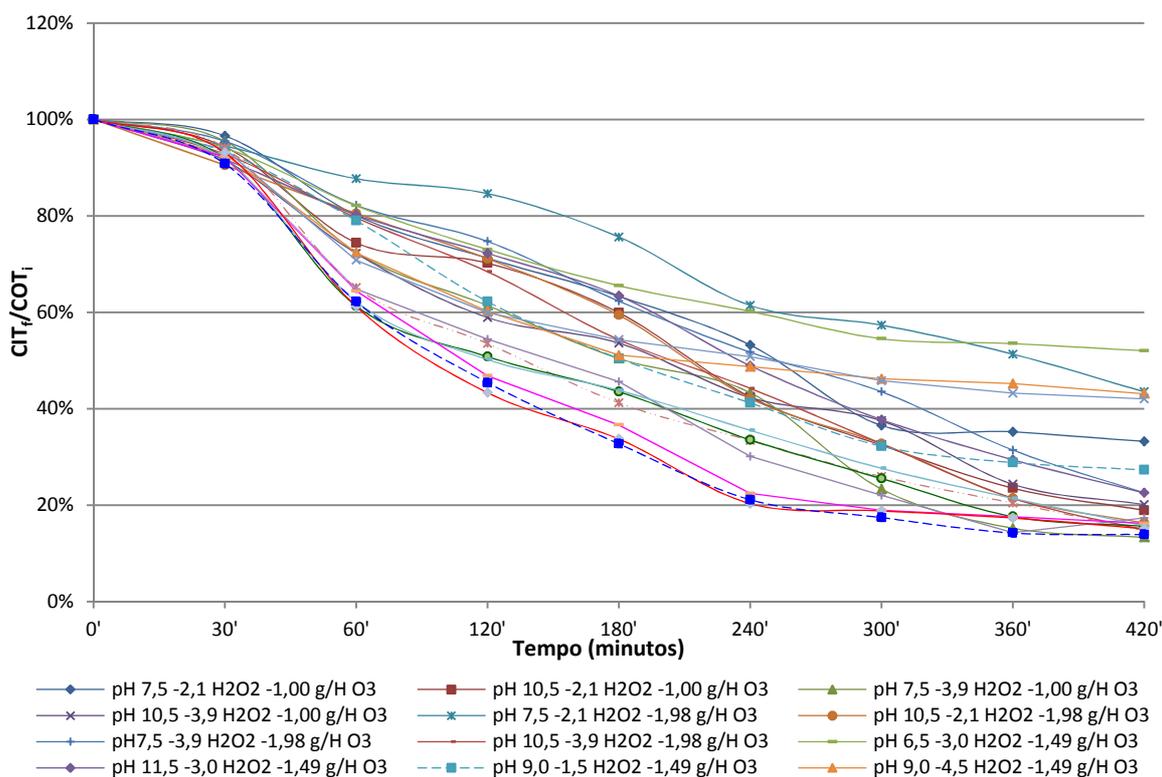


Figura 52: Gráfico dos percentuais de redução de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico total, nos tratamentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino, nos tempos avaliados.

A Tabela 59 e a Figura 52 apresentam os percentuais da redução de matéria orgânica nos diferentes tempos de avaliação. A partir destes valores, foram determinados os coeficientes de regressão a análise de variância (ANOVA) para a eficiência nos tratamentos avaliados.

A Tabela 60 e a Tabela 61 apresentam o coeficiente de regressão ajustado e a ANOVA.

Tabela 60: Tabela dos coeficientes de regressão estimados para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(10)	p-valor	Limite de confiança	
					-90%	+90%
Regressão	83,82	4,36	19,25	<0,0001	74,12	93,5256
pH (L)	6,75	2,90	2,33	0,0422	0,2863	13,2235
pH (Q)	-5,12	2,85	-1,79	0,1030	-11,4755	1,2377
H ₂ O ₂ /DQO (L)	1,10	2,90	0,38	0,7135	-5,3719	7,5653
H ₂ O ₂ /DQO (Q)	-4,38	2,85	-1,54	0,1557	-10,7375	1,9757
O ₃ (L)	2,49	2,91	0,85	0,4127	-4,0002	8,9803
O ₃ (Q)	-1,91	2,89	-0,66	0,5247	-8,3455	4,5353
pH (L) x H ₂ O ₂ /DQO (L)	-5,08	3,78	-1,34	0,2090	-13,4952	3,3452
pH (L) x O ₃ (L)	3,43	3,78	0,91	0,3861	-4,9952	11,8452
H ₂ O ₂ /DQO (L) x O ₃ (L)	0,48	3,78	0,13	0,9025	-7,9452	8,8952

Tabela 61: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo de tratamento com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{calc}	F _{tab}	P _{valor}
Regressão	1622,93	9	180,33	1,58	3,02	0,2429
Resíduos	1142,49	10	114,25			
Total	2765,42	19				
R ²	0,5869					

O valor de F_{Tabelado} para este caso é de 3,02 e o valor de F_{calculado} foi de 1,58, o que comprova que o modelo obtido pela análise de regressão não pode ser considerado preditivo.

A equação do modelo total ajustado de 2ª ordem para a eficiência na redução de matéria orgânica para o modelo de tratamento com ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino, está descrita na Equação 27.

$$E_f = 84,80 + 7,21p - 6,03p^2 + 1,10P - 4,63P^2 + 2,65O - 1,92O^2 - 5,08pP + 3,43pO + 0,48PO \quad (27)$$

Onde: E_f = Eficiência de redução de matéria orgânica; p= pH, P = relação peróxido de hidrogênio–DQO e O = massa de ozônio fornecida por hora de tratamento.

Os resultados obtidos sobre os efeitos das variáveis independentes estão apresentados na Tabela 59, observa-se que, o maior percentual de redução de matéria orgânica (86,7%) foi obtido com pH 7,5; relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,9 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,00g de O₃ h⁻¹ e a menor eficiência (48,0%) foi obtida com pH igual à 6,5, relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 3,0 e com dosagem de ozônio na ordem de 1,49g de O₃ h⁻¹.

O modelo de regressão adotado pelo modelo não foi significativo (P >0,05) para expressar a eficiência na redução de matéria orgânica. O coeficiente de determinação (R²) foi de 58,69%.

A Figura 53 apresenta o gráfico com os efeitos das variáveis independentes sobre o percentual de redução de matéria orgânica para o experimento.

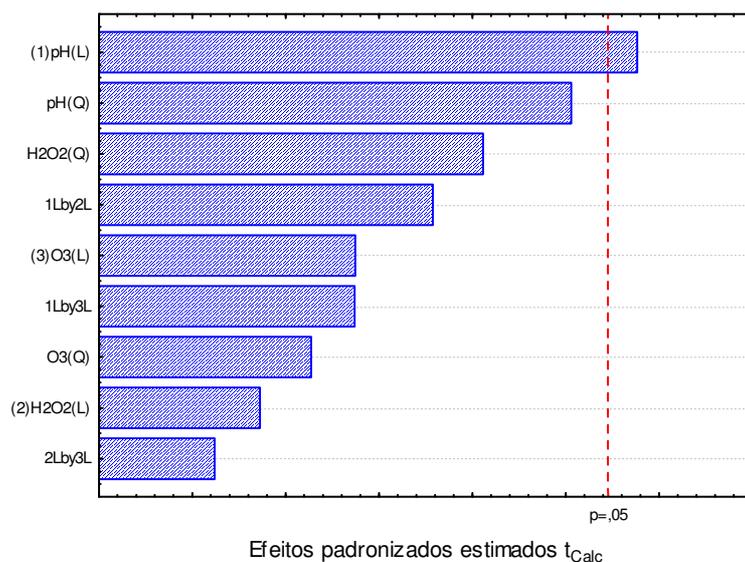


Figura 53: Gráfico com as estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a redução de matéria orgânica para os tratamentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Como pode-se observar na Figura 53, a variável independente de maior influência no experimento foi o pH.

Utilizando o ajuste do modelo linear através da dispersão dos dados obtidos em relação aos valores preditos, observa-se a distribuição dos pontos ao longo da reta, conforme apresentado na Figura 54.

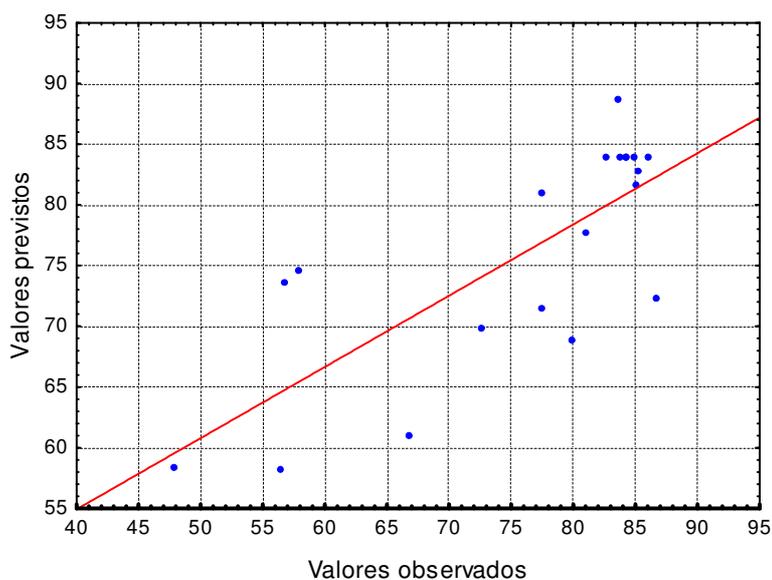


Figura 54: Gráfico com os valores observados e valores preditos para os tratamentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A Figura 54 mostra que os valores previstos pela Equação 27, estão dispersos em comparação com os valores observados, identificados pela linha vermelha, somente 58,69% das variações são explicadas, indicando ajuste limitado do modelo aos dados, como mostra a Tabela 60 dos coeficientes de regressão.

4.6.6.1 Caracterização física e química do substrato tratado com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

A Figura 55 apresenta os percentuais de redução de matéria orgânica dos tratamentos com, peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

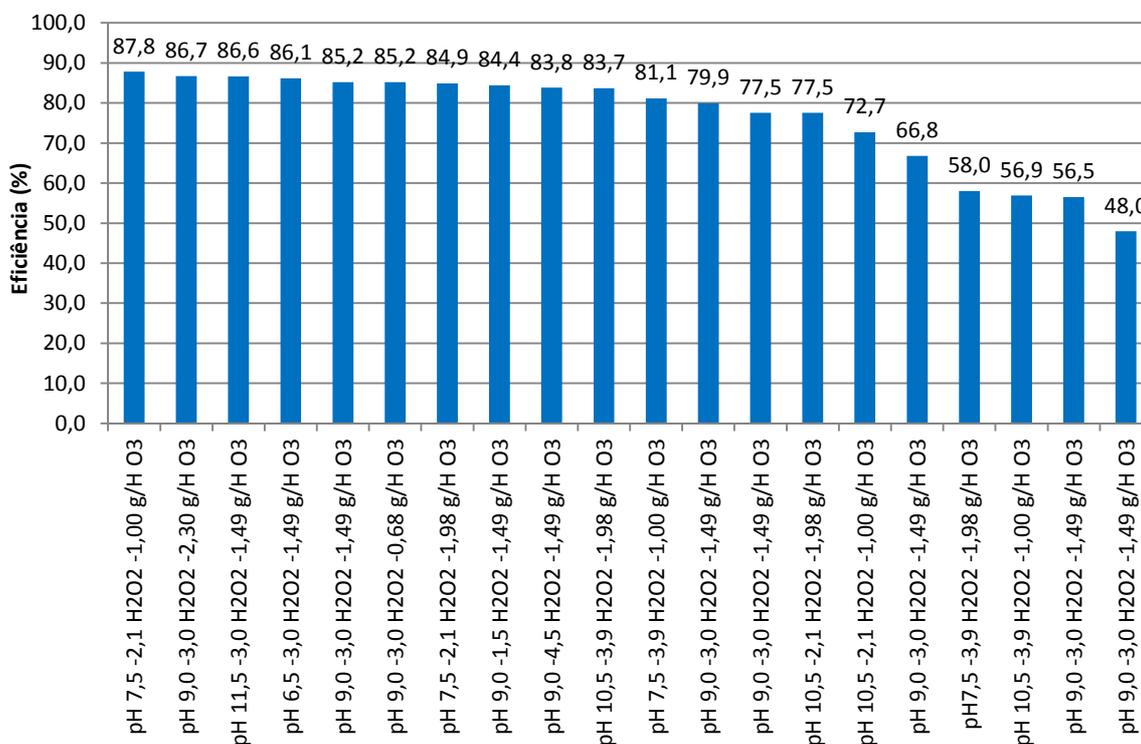


Figura 55: Gráfico com os percentuais das eficiências de redução de matéria orgânica dos experimentos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta em meio alcalino.

Como pode-se observar na Figura 55, a maior eficiência na redução de matéria orgânica (87,8%) foi obtida no tratamento com relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual à 2,1 e dosagem de 1,49 g h⁻¹ de ozônio, em meio com pH igual a 7,5.

A Tabela 62 apresenta a caracterização física e química do substrato tratado com relação de peróxido de hidrogênio-DQO igual a 2,1 e dosagem de 1,49 g h⁻¹ de ozônio, em meio com pH igual a 7,5.

Tabela 62: Caracterização física e química do substrato tratado com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 2,1; 1,0g h⁻¹ de O₃, e radiação ultravioleta, em pH 7,5.

Variáveis	Unidade	Valores médios
DQO	mg L ⁻¹	432,1
COT	mg L ⁻¹	141,6
pH	-	5,1
Turbidez	UNT	1,4
Sólidos totais	mg L ⁻¹	0,44
Sólidos fixos	mg L ⁻¹	0,12
Sólidos voláteis	mg L ⁻¹	0,32
Sólidos sedimentáveis	mL L ⁻¹	<0,1
Condutividade elétrica	mS	1,332

Os dados apresentadas na Tabela 62, quando comparados com os dados do substrato bruto, representam uma eficiência de redução de COT, superior a 88%.

A Tabela 63 mostra a composição de micro e macro nutrientes do ensaio com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 2,1; 1,0g h⁻¹ de O₃, e radiação ultravioleta, em pH 7,5.

Tabela 63: Composição de micro e macro nutrientes do ensaio com relação peróxido de hidrogênio-DQO igual a 2,1; 1,0g h⁻¹ de O₃, e radiação ultravioleta, em pH 7,5.

	N	P	K	Ca	Mg	S	Na	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg L ⁻¹										
Média	11,0	47,5	348	16	57	28	13,2	0,10	0,20	0,24	0,40

Comparando-se os dados da Tabela 63 com a composição média das amostras de efluente bruto, não são observadas reduções significativas na composição média de macro e micro nutrientes.

A Tabela 64 apresenta os percentuais de redução de matéria orgânica expressas em carbono orgânico total para os experimentos avaliados.

Tabela 64: Eficiências da redução de matéria orgânica, expressas em carbono orgânico total, para as amostras de efluentes condicionados, utilizados nos experimentos.

Tipo de efluente	Experimentos / % de redução de COT						
	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7 ^a
Efluente condicionado	50,1	92,1	66,0	41,8	80,8	71,4	87,8

Como pode-se observar na Tabela 64, as maiores eficiências de redução de matéria orgânica, foram obtidas no segundo experimento (H₂O₂/UVC em meio ácido), com eficiência de 92,1% e no sétimo experimento (H₂O₂/UVC/O₃, em meio alcalino), com eficiência de 87,8%.

5 - CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que:

O tratamento da manipueira através de processos oxidativos envolvendo radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio e, ozônio deve ser precedido de condicionamentos, para remoção de materiais particulados.

A maior eficiência de redução de matéria orgânica foi obtida com tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em meio ácido, com eficiência de 92,1%. Quando comparado ao substrato bruto, a eficiência foi igual a 96,9%.

Os tratamentos na presença de ozônio foram mais eficientes com radiação ultravioleta e, em meio alcalino, apresentando eficiências de 80,8%, e de 87,8% nos tratamentos com peróxido de hidrogênio. A correção do pH dos substratos com solução de hidróxido de sódio, elevou a concentração de sódio nas amostras tratadas.

Os tratamentos não promoveram reduções de micro e macro nutrientes, este fato requer tratamentos subsequentes para o lançamento do efluente tratado em corpos receptores.

As eficiências obtidas neste trabalho foram superiores às eficiências obtidas nos tratamentos por biodigestão anaeróbia que, são os processos mais estudados para o tratamento da manipueira.

6 – REFERÊNCIAS

ABAM. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/> > Acesso em: 05 ago. 2013.

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

AGRIANUAL 2013: Anuário da Agricultura Brasileira, São Paulo , p.335-339, 2013.

ALATON I.A., BALCIOGLU I.A., BAHNEMANN D.W., **Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes**, Water Research, 2002, Vol. 36, 1143–1154.

APHA - **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21.ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 2005, 1368p.

ARSLAN-ALATON, I.; DOGRUEL, S.; BAYKAL, E.; GERONE, G. **Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent**. Journal of Environmental Management 73 (2), p.155-163. 2004.

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

AYERS, R.S.; WESTCOT, D.W. **Water quality for agriculture**. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/003/T0234E/T0234E00.htm>> Acesso em: 12 fev. 2013.

AZEVEDO, E. B., **Identificação e Toxicidade de Intermediários Formados na Degradação Fotocatalítica e na Ozonização de Fenol em Meio Salino**. Rio de Janeiro, 2003 192p. Tese de Doutorado (Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

BALCIOGLU, I.A., OTKER M. **Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes**. Chemosphere, 50, n.1, p.85-95, 2003.

BALI, U.; CATALKAYA E.; SENGUL, F., **Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe: a comparative study**. J Hazard Mater B, 114: 159–166, 2004.

BARANA, A. C. **Estudo de carga de manipueira em fase metanogênica em reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo**. Botucatu, 1995. 80p. Dissertação de Mestrado em Agronomia, Área de Concentração “Energia na Agricultura”- Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

BARANA, A. C. **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica**. 2000. 95p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, Botucatu, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª Ed. Campinas: Editora UNICAMP, 2003, 299 p.

BÉLTRAN, F. J., GONZÁLEZ, M., GONZÁLEZ, J. F. **Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide**. Water Research, v. 31, n. 10, p. 2405-2414, 1997.

BENITEZ, F.J.; ACERO, J.L.; REAL, F.J. **Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes**. Journal of Hazardous Materials.v.89 (1) p.51-65, 2002.

BOLTO, B., GREGORY, J. **Organic polyelectrolytes in water treatment**. Water Research 41, p.2301–2324, 2007.

BOLTON, J. R. **Ligth compendium: ultraviolet principles and applications**. EPA – Newsletter, n. 66, p. 9-37.1999.

BOX, G.E.P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. University of Wisconsin Technol. Report. Madison, n.9, p. 1-95, 1973.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 430/2011, de 13 de maio de 2001. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, n. 92, p.89, 16 mai. 2011.

BRAUN, A. M.; OLIVEIROS, E. **How to evaluate photochemical methods for water treatment**. Water Science and Technology, v.35, p.17-23, 1997.

BRATBY, J.L.. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. Second edition. International Water Association, 2008.

BULL R.A.; ZEFF, J. D. **Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Process for Treatment of Industrial Process and Contaminated Groundwater**. In: ECKENFELDER, W. W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. A. *Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties*. Lancaster: Technomic, p. 26-36. 1991

CARDOSO, E.L.C. **Competitividade e inovação tecnológica na cadeia agroindustrial de fécula de mandioca no Brasil**. 2003. 188p. Tese Doutorado (Ciências/Economia Aplicada)- Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

CARRASCO, K.I.A. **Balço de massa e energia: aplicação ao tratamento de esgotos sanitários com reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB) à temperatura de 20°C**. Dissertação Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. 212p, 1992.

CEPEA. Disponível em: < <http://www.cepea.esalq.usp.br/mandioca/>> Acesso em 06 mar. 2013.

CEREDA, M.P., **Resíduos da industrialização de mandioca no Brasil**. In: **Resíduos da Industrialização da mandioca** São Paulo. Editora Paulicéia, p.28-34, 1994.

CEREDA, M.P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In. (Coord). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: fundação Cargill, v.4, cap.1, p.31-35.(Séries culturas de tuberosas amiláceas Latino americanas), 2001.

CETESB - **Determinação da demanda química de oxigênio pelo método colorimétrico: método de ensaio**. 8p. 1985.

CETESB. **Caracterização de efluentes de indústria de farinha de mandioca**. São Paulo, 1994. 53p. Mimeografado.

CETESB. **Norma Técnica CETESB – P4.231** (versão Janeiro/2005) 11p. 2005.

CHERNICHARO, C.A.L., **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997, v. 5. p. 13-77

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios – princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, Belo Horizonte, v.5, 2000.

CHU, W., MA, C.-W., **Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics**. *Water Research*, v. 34, no. 12, p. 3153-3160, 2000.

COCK, J. H. **Cassava: new potential for a neglected crop**. New York, Boulder/IADS, 191p, 1987.

COLIN, X., FARINET, J.L., ROJAS, O., ALAZARD, D. **Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow with bamboo as support.** *Bioresource Technology*. V.98, p.1602-1607, 2007.

CONAB. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>> Acesso em: 09 ago. 2013.

CONCEIÇÃO, A.J. **A mandioca**. 3ª ed. Ed. Nobel, São Paulo, 1986. 382p.

CORDEIRO, G.Q. **Tratamento de manipueira em reator anaeróbio compartimentado**. 2006. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2006.

CORDI, S. ASSALIN, M.R., DIEZ, M.C. e DURAN, N. **Montagem, partida e operação de um sistema de lodos ativados para o tratamento de efluentes: parâmetros físico-químicos e biológicos.** *Engenharia Ambiental*. Espírito Santo do Pinhal, v.5, n.1, p.97-115, jan/abr 2008.

DANESHVAR, N., ALEBOYEH, A., KHATAEE, A.R., **The evaluation of electrical energy per order (EEO) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model.** *Chemosphere*, v. 59, pp. 761–767, 2005.

DEL BIANCHI, V.L. **Balço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca em uma empresa de médio porte do Estado de São Paulo**. 1998. 188f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 1998.

DE SOUZA, F.G.C. **Remoção de desreguladores endócrinos por fotocatalise heterogênea e ozonização**. 2009. 92f. Tese (Doutorado em engenharia) Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes.** In: CYTED. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, 2001.

EIGER, S.; FILHO, S. S. F.; FILHO, F. A. L., **Modelagem Matemática de Sistemas de Ozonização de Contato – Parte I e Parte II.** *Revista ABES*, 1998.

EMBRAPA. **Cultivo da mandioca para a região do cerrado**. Disponível em :<http://sistemaproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_cerrados/importancia.htm> Acesso em 05/fev/2013.

EMBRAPA. **Importância econômica**. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_amapa/importancia.htm> Acesso em: 02 mar. 2013.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes.** EPA/625/R-98/004, Washington, DC 20460, 1998. 97p.

FAO – Food and Agricultural Organization. <www.fao.org> Acesso em 5 mar. 2013.

FEIDEN, A. **Tratamento de águas residuárias de indústrias de fécula de mandioca através de biodigestor anaeróbico com separação de fases em escala piloto.** 2001, 120p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

FERNANDES JR, A. **Ocorrência de instabilidade, forma de seu controle na digestão anaeróbia da manipueira, em reator de bancada de mistura completa.** 1989. 118p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1989.

FERNANDES JR, A. **Digestão Anaeróbica de manipueira em separação de fases: cinética da fase acidogênica.** 1995. 140p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

FERNANDES JR, A. Tratamento físicos e biológicos da manipueira. In: CEREDA, M.P. (coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca.** São Paulo: Fundação Cargill, 2001.v.4, cap.10, p.138-160. (Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas), 2001.

FIGLIETTO, R.A., Uso direto da manipueira em fertirrigação. In: CEREDA, M.P. (coord.). **Resíduo da industrialização de mandioca no Brasil**, 1 ed. São Paulo Editora Paulicéia, 1994. p.51-80.

FOLEGATTI, M.I.S., MATSUURA, F.C.A.U. **Mandioca e derivados.** *Embrapa Mandioca e Fruticultura*. Disponível em <<http://www.embrapa.br>> Acesso em 16 jul. 2007.

GOGATE,P.R.; PANDITA.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551, 2004.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/>> Acesso em 12 mar. 2013

IEA – Instituto de Economia Agrícola. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/previsao.html>> Acesso em: 03 mar. 2013.

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

KUCZMAN, O. **Tratamento anaeróbico de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase.** 2007, 70f. Dissertação (Mestrado Engenharia Agrícola/Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2007.

LACERDA, T.H.M. **Estudo cinético da fase metanogênica de substrato de manipueira.** 1991, 114f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1991.

LAMO, P.R.; MENEZES, T.S.B. **Bioconversão das águas residuais do processamento de mandioca para a produção de biomassa.** Col. ITAL, 10, p.1-14, 1979.

LAPOLLI, F. R.; SANTOS, L. F.; HÁSSEMER, M. E. N.; AISSE, M. M.; PIVELI, R. P. Desinfecção de efluentes sanitários por meio da ozonização. In. GONÇALVES, R. F. (Coord.). **Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas: aplicação para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidropônica.** Vitória. PROSAB, 2003. p. 169-208.

LIED, E.B., KLEN M.R.F., VEIT, M.T. **Avaliação da eficiência do tratamento de água residuária de fecularia por coagulação/floculação utilizando extrato de moringa oleífera.** In: II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Londrina-PR, 2011.

LIMA, J. W. C. **Análise Ambiental: processo produtivo de polvilho em indústrias do extremo sul de Santa Catarina.** Florianópolis, 2001.131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2001.

LIMA, R. A.; SANTOS, W.R., PAIVA, S.C., ALBUQUERQUE C.D.C., SALGUEIRO, A.A. . **Tratamento físico-químico da manipueira.** In: XIII Congresso Brasileiro de Mandioca, p.1210-1216, 2009.

LAVINA, M. L. **Estimativa da disponibilidade de bagaço de mandioca – resíduo da extração de fécula e polvilho na região Sul Catarinense.** Santa Catarina, 1993. (mimeografado).

LIRA, D. C. B., **Estudo da degradação fotoquímica para reuso de águas de processo em complexo industrial petroquímico.** São Paulo, 2006. 164p. Dissertação de mestrado (Engenharia Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

McCARTY, P.L.; MOSEY, F.E. **Modelling of anaerobic digestion processes (a discussion of concepts).** Water Science and Technology. v.24,p.17-33, 1991.

MAGALHÃES, C.P. **Estudo sobre as bases bioquímicas da toxicidade da manipueira a insetos, nematóides e fungos.** 121p. 1998. Dissertação (Mestrado no Centro de Ciências) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

MALIK, P. K., SAHA, S.K. **Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst.** Separation and Purification Technology, v. 31, p. 241-250, 2003.

MASSEY, M.L.; POHLAND, F.G. **Phase separation of anaerobic stabilization by kinetic controls.** Journal of Water Pollution Control Federation v.43,p.195-203, 1993.

MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de hidrogênio: importância e determinação.** Química Nova, 26 (3) p.373-380, 2003.

METCALF, A.; EDDY, N.S.; **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003. 1819p.

MTE - Ministério do Trabalho e Emprego. Disponível em: <<http://portal.mte.gov.br/legislacao/normas-regulamentadoras-1.htm>> Acesso em 5 mar. 2013.

MOTTA, L.C. **Utilização de manipueira da mandioca em digestão anaeróbia**. Botucatu, 1985, 119p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1985.

MURTO, M.; BJÖRNSSON, L.; MATTIASSON, B.; **Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage and pig manure**. Journal of Environmental Management. V.70, p.101-107, 2004.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique**. Journal of Hazardous Materials, 28, p. 33-50, 2003.

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

NOGUEIRA, L.A.H. Biodigestão alternativa energética. São Paulo. Ed. Nobel, 93p.1986.

OH, S.T.; MARTIN, A.D. **Thermodynamic equilibrium model in anaerobic digestion process**. Biochemical Engineering Journal. V.34 p.256-366, 2007.

OLSEN, K.M.; SCHAAL, B.A. **Evidence on the origin of cassava: Phylogeography of *Manihot esculenta***. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999, v. 96. p.5586-5591.

PARIZOTTO, A. **Eficiência de lagoas de sedimentação na remoção de cargas orgânicas, nutrientes e coliformes totais em despejos industriais de feculárias**. Cascavel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel-PR, 1999.

PAWLOSKEY, U., RODA L.S.A., TOSIN, M., HEISLER, I. **Curso de tratamento de efluentes industriais: industrialização de mandioca**. Curitiba. Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente, 1991.126p.

PERATHONER, S.; CENTI, G. **Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams**. Topics in Catalysis. V. 33, p. 207-224, 2005.

PERÓXIDOS DO BRASIL. **Determinação de concentração por iodometria**. Disponível em <http://www.peroxidos.com.br/SiteCollectionDocuments/Dados/Peroxido_de_Hidrogênio-Iodometria.pdf>. Acesso em 05 fev. 2013.

PHILIPS. **Catálogo de lâmpadas germicidas TUV 75W HO T8**. Disponível em: <http://download.p4c.philips.com/14b/9/928049404003_na/928049404003_na_pss_aen.pdf> Acesso 06 de mar. 2013

PINTO, P.H.M. **Tratamento de manipueira de fecularia em biodigestor anaeróbio para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação**, 2008. 87p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

PHILLIPS, T.P. Domestic market opportunities. In: GLOBAL Cassava market study: business opportunities for the use of cassava. Ontario: dTp Studies Inc./IDRC/IFAD, 1999.184p.

RAJBHANDARI, B.K.; ANNACHHATRE, A.P. **Anaerobic ponds treatment of starch wastewater: case study in Thailand**. Bioresource Technology. V.95.p. 135-143, 2004.

RAKNESS, K. Ozone in drinking water treatment: process design, operation and optimization. 1 ed.. Denver, USA. American Water Works Association, 2005. 302p.

RIBAS, M.M.F. **Comparação da estabilização da manipueira com calcário e hidróxido de sódio na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia e uso do biofertilizante**. 2003. 84p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura,) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

RICE, R. P. **Applications of Ozone for Industrial Wastewater Treatment**. Ozone Science & Engineering, v. 18, p. 477-515, 1996.

SACHS, J.V.; MEYER, U.; RYS, P.; FEITKENHAUER, H. **New approach to control the metanogenic reactor of a two phase anaerobic digestion system**. Water Research. v.37.n.5.p.973-982, 2003.

SAMPAIO, B.M.L. **Viabilidade do processo de tratamento anaeróbio de resíduos da industrialização da mandioca em sistemas de duas fases**. 1996, 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 1996.

SAPACH, R.; VIRARAGHAVAN, T. **An Introduction to the Use of Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation: An Advanced Oxidation Process**. J. Environ. Sci. Health, v. A32(8), 1997.

SECEX - Secretaria de Comércio Exterior. Disponível em <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>> Acesso em 06 abr. 2013.

SCHRANK, S.G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação**. 2003. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SHU, H.; CHANG, M. **Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes**. Dyes and Pigments, v. 65, p. 25-31, 2005.

SILVA, J.R.B. **Mandioca e outras raízes tropicais: uma base alimentar da humanidade no século XXI**. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE RAÍZES TROPICAIS, 1, CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 9, 1996 São Pedro.

SOBRINHO, P.A. **Autodepuração dos corpos d'água**. In: Curso poluição das águas. São Paulo: CETESB/Abes/BNH, 1975.cap.8, p.6-9.

SOUZA, M.E. **Fatores que influenciam a digestão anaeróbia**. Revista DAEE. V. 44, p.88-94, 1984.

SUBTIL, E.L.; MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. **Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo**. Revista Ambiente & Água. v.4, n.3 p.169-180. 2009. Disponível em < <http://www.ambi-agua.net/seer/index.php/ambi-agua/article/view/216>>. Acesso em 12 mar. 2013.

STASINAKIS, A. S. **Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment** - a mini review. Global NEST Journal, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.

TEIXEIRA, C. P.; JARDIM, A. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TELES, F.F. **Técnicas de liberação do HCN e toxidez cianogênica das mandiocas**. Informe Agropecuário, v.13, n.145, p.18-19, 1987.

TONG, SP; LIU, WP; LENG, WH; ZHANG, Q.Q. Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. Chemosphere, 50, p.1359-1364, 2003.

US PEROXIDE. Disponível em: (<http://www.h2o2.com/technical-library/product-information.aspx>) Acesso em 08 mar. 2013.

VEEKEN, A.; HEMELERS, B. **Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components**. Bioresource Technology. v.69,p.249-254, 1999.

VIÉGAS, A. P. **Estudos sobre a mandioca**. Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo, 214p, 1976.

VIEIRA, S.M.M.; SOUZA, M.E. **Métodos analíticos para o acompanhamento da biodigestão**. Energia Fontes Alternativas Vol 3, nº 15, p.26-36, 1981.

VILPOUX, O.P. **As indústrias de mandioca nos estados de Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais**. Botucatu: Centro de Raízes Tropicais/UNESP, 83p. 1998.

VIÑAS, M.; MARTINEZ, J.; BASELI, B. **Advantages of an anaerobic reactor for THP wastewater with separated acidogenic and metanogenic stages.** Environmental Technology. v.14, p.995-1000, 1993.

VON GUNTEN, U., **Ozonation of drinkingwater: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine.** Water Research, v. 37, pp.1469–1487, 2003.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária, UFMG, (Série Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 1), 240p. 1995.