



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA AFRO-
BRASILEIRA
INSTITUTO DE ENGENHARIAS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO LATO SENSU EM GESTÃO DE RECURSOS
HÍDRICOS, AMBIENTAIS E ENERGÉTICOS**

VICTÓRIA FERNANDES LEMOS

**DISCUSSÃO SOBRE A LEGISLAÇÃO DE PADRÕES DE
LANÇAMENTO DE EFLUENTES E TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE
TRATAMENTO**

REDENÇÃO/CE

2018

VICTÓRIA FERNANDES LEMOS

DISCUSSÃO SOBRE A LEGISLAÇÃO DE PADRÕES DE LANÇAMENTO
DE EFLUENTES E TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO

Monografia apresentada ao Curso de Especialização Lato Sensu em Gestão de Recursos Hídricos, Ambientais e Energéticos da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Gestão de Recursos Hídrico, Ambientais e Energéticos.

Orientadora: Profa. Dra. Regilany Paulo Colares

REDENÇÃO/CE

2018

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira

**Sistema de Bibliotecas da Unilab - Sibiuni
Biblioteca Setorial Campus Liberdade
Catalogação na fonte**

Bibliotecário: Gleydson Rodrigues Santos – CRB-3 / 1219

L576d Lemos, Victória Fernandes.

Discussão sobre a legislação de padrões de lançamento de efluentes e tecnologias avançadas de tratamento. / Victória Fernandes Lemos. – Acarape, 2017.

42 f.; 30 cm.

Monografia apresentada Curso de Especialização em Gestão de recursos hídricos, ambientais e energéticos do Instituto de Engenharias e Desenvolvimento Sustentável da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB.

Orientadora: Profa. Dra. Regilany Paulo Colares

Inclui figuras, referências e tabelas.

1. Tratamento de esgoto. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Gestão de recursos hídricos. I. Títulos.

CDD 628.3

UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA
AFRO-BRASILEIRA

VICTÓRIA FERNANDES LEMOS

DISCUSSÃO SOBRE A LEGISLAÇÃO DE PADRÕES DE LANÇAMENTO
DE EFLUENTES E TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO

Monografia julgada e aprovada para obtenção do título de Especialista em da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira.

Data:____/____/____

Nota:_____

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Regilany Paulo Colares (Orientadora)

Profa. Dra. Maria Cristiane Martins de Souza

Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar fé, sabedoria, discernimento, determinação e por me guiar, iluminar e proteger durante todas as etapas da minha vida. Muita gratidão a ti, Senhor!

À minha mãe, Maristela, por ser o exemplo de mulher no qual eu me espelho, por todo amor a mim dedicado, por todo apoio e palavras encorajadoras, pelo conforto e por todos os valores que me deu.

Ao meu pai, Murilo, por todo o amor, por todos os abraços, por sempre buscar o melhor para mim e pela compreensão da minha ausência.

Às minhas avós Francisca e Maria do Carmo (*in memoriam*), por todo o afeto, por todas as conversas encorajadoras, por todas as orações, por sempre compreenderem meus medos e ambições, por me orientarem e por serem duas das minhas maiores inspirações.

À Prof. Dra. Regilany Paulo Colares, pelas orientações, discussões e planejamento ao longo da concepção deste trabalho.

À Prof. Dra. Maria Cristiane Martins de Souza e ao Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos, por aceitarem participar da banca examinadora.

À Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB e a todos os professores da Especialização em Gestão de Recursos Hídricos, Ambientais e Energéticos pelo conhecimento repassado.

À CAPES, por destinar os recursos necessários à realização do Curso de Especialização em Gestão de Recursos Hídricos, Ambientais e Energéticos.

E a todos que de alguma forma contribuíram para realização do presente trabalho.

DISCUSSÃO SOBRE A LEGISLAÇÃO DE PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES E TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO

Victória Fernandes Lemos¹

Regilany Paulo Colares²

RESUMO

Sendo a água um recurso essencial para manutenção da vida e diante do cenário hídrico atual, onde a seca castiga o Nordeste brasileiro e os reservatórios encontram-se com baixo nível de água, ressalta-se a importância do gerenciamento dos recursos hídricos. Este se faz necessário para manutenção da qualidade e garantia de disponibilidade dos recursos hídricos no futuro. Um dos aspectos envolvidos no gerenciamento é a definição de condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos. Entendendo a necessidade de legislar sobre a temática, o presente trabalho tem dentre seus objetivos, discutir as alterações sofridas pela legislação a nível federal e estadual, Ceará, verificando suas modificações e complementações. O trabalho tem uma abordagem qualitativa através de pesquisa bibliográfica, recorrendo à legislação federal e estadual e também a estudos anteriores que tratam a temática. O estudo aponta quem em ambos os níveis houve uma preocupação a definição de terminologias objetivando eliminar ruídos de entendimento e que a legislação se tornou mais restritiva com as alterações. Considerando a legislação um motivador para adequação às condições e padrões de lançamento de efluentes e os diferentes tipos de fontes poluidoras, abordou-se os Processos Oxidativos Avançados, POAs, onde estes destacam-se pela elevada eficiência de remoção de poluentes e pela utilização para destruição de contaminantes recalcitrantes, como substâncias tóxicas, orgânicas, inorgânicas, metais ou patógenos. Foram discutidos os processos fotoquímico e foto-fenton, observando eficiências de 95,8% de remoção em efluentes com corantes, 80% de remoção de carbono orgânico total, COT, em efluentes de indústrias de beneficiamento de castanha e 62,6% de remoção de DQO em efluentes reais contendo corante azo. Foi discutido que o aumento das concentrações de peróxido no processo fotoquímico aumenta a eficiência do processo até uma concentração máxima, a partir da qual o aumento da eficiência cessa com o aumento da concentração de peróxido. Dentre as vantagens desta tecnologia pode-se apontar a não necessidade de ajuste de pH, utilização como pré, pós ou único tratamento, estabilidade térmica e elevada reatividade, dentre as desvantagens tem-se a elevada quantidade de energia demandada, taxa de oxidação química limitada pela taxa de formação de radicais hidroxila. No que se refere ao processo foto-Fenton, observou-se que em pH em torno de 3 obtém-se melhores remoções. Dentre as vantagens desta tecnologia observa-se maior eficiência de degradação de poluentes, utilização como pré, pós ou único tratamento e elevada reatividade. E, como desvantagens tem-se a geração de lodo, a necessidade de redução de pH e posterior neutralização e possibilidade de precipitação de íons de ferro.

Palavras-chave: Legislação Estadual; Legislação Federal; Processos Oxidativos Avançados; Tratamento de esgoto.

¹ Estudante do Curso de Especialização em Gestão de Recursos Hídricos, Ambientais e Energéticos pela Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira e Universidade Aberta do Brasil, polo Redenção - CE.

² Professora Adjunta I, da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira e Universidade Aberta do Brasil, polo Redenção – CE.

ABSTRACT

Since water is an essential resource for life maintenance and in view of the current water scenario, where drought punishes the Northeast of Brazil and the reservoirs are in lower water levels, the importance of water resources management is emphasized. This is necessary to maintain its quality and guarantee the availability of water resources in the future. One of the aspects involved in management is the definition of effluent release conditions and standards in water bodies. Understanding the need to legislate on the theme, this work has, among its objectives, to discuss the changes undergone by the legislation at federal and state level, verifying their modifications and complements. This work has a qualitative approach through bibliographic research, recourse to Federal and State, Ceará, legislation and also to previous studies that deal with the theme. The study points out that at both levels there was a concern the definition of terminologies aimed at eliminating noises of understanding and that the legislation became more restrictive with the changes. Considering the legislation a motivator to adapt to the conditions and standards of effluent releases and the different types of pollutant sources, the Advanced Oxidative Processes (OAPs) were discussed, where these stand out for the high efficiency of pollutant removal and the use of destruction of recalcitrant contaminants, such as toxic, organic, inorganic, metal or pathogenic substances. Photochemical and photo-fenton processes were observed, observing efficiencies of 95.8% removal in dye effluents, 80% removal of total organic carbon, TOC, in effluents from the chestnut processing industries and 62.6% removal of COD in real effluent containing azo dye. It has been discussed that the increase of peroxide concentrations in the photochemical process increases the efficiency of the process to a maximum concentration, from which the increased efficiency ceases with increasing peroxide concentration. Among the advantages of this technology is the need to adjust the pH, use as pre, post or single treatment, thermal stability and high reactivity, among the disadvantages is the high amount of energy demand, limited chemical oxidation rate by the rate of formation of hydroxyl radicals. With respect to the photo-Fenton process, it was observed that at pH around three better removals were obtained. Among the advantages of this technology it is observed a greater efficiency of degradation of pollutants, use as pre, post or single treatment and high reactivity. The disadvantages are the generation of sludge, the need for pH reduction and subsequent neutralization and possibility of precipitation of iron ions

Keywords: Federal legislation; State legislation; Advanced Oxidative Processes; Sewage treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Metodologia	24
------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos.....	20
Tabela 2 – Comparativo Portaria SEMACE nº 154/2002 e Resolução COEMA nº 02/2017 – Lançamento de efluentes não sanitário no sistema coletor de esgoto.....	27
Tabela 3 – Comparativo Portaria SEMACE nº 154/2002 e Resolução COEMA nº 02/2017 – Efluente não sanitário e lançamento direto	28
Tabela 4- Eficiências de descoloração do corante RR2 (concentração de 26,8 mg/L) com a variação de concentração de H ₂ O ₂	31
Tabela 5 - Eficiências de descoloração da Fase I com a variação da H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ pH ≈ 7	32
Tabela 6 - Eficiências de descoloração da Fase I com a variação da H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ pH ≈ 3	32
Tabela 7 – Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/foto-Fenton.....	33
Tabela 8 – Resumo de resultados discutidos	35

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

COEMA	–	Conselho Estadual de Meio Ambiente
CONAMA	–	Conselho Nacional de Meio Ambiente
ETE	–	Estação de Tratamento de Esgotos
Fe	–	Ferro
Fe ²⁺	–	Íon de ferro (II)
H ₂ O ₂	–	Peróxido de hidrogênio
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	–	Relação peróxido de hidrogênio e íon de ferro (II)
•OH	–	Radical hidroxila
POA	–	Processo Oxidativo Avançado
PNMA	–	Política Nacional do Meio Ambiente
PNRH	–	Política Nacional de Recursos Hídricos
SEMACE	–	Superintendência Estadual de Meio Ambiente
SST	–	Sólidos Suspensos Totais
UV	–	Ultravioleta
UV/ H ₂ O ₂	–	Ultravioleta e Peróxido de Hidrogênio
VMP	–	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	13
3.1 LEGISLAÇÃO FEDERAL	13
3.2 LEGISLAÇÃO ESTADUAL	15
3.2 TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO	19
3.2.1 FOTOQUÍMICO (H ₂ O ₂ /UV)	21
3.2.2 FOTO- FENTON (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)	22
4 METODOLOGIA	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1 LEGISLAÇÃO FEDERAL	25
5.2 LEGISLAÇÃO ESTADUAL	26
5.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	29
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	37
REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

A Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), instituída pela Lei nº 9.433/97, é um dos instrumentos de gestão das águas no Brasil. Ela é constituída por um conjunto de diretrizes, metas e programas que contam com a mobilização e participação da sociedade. Dentre os principais desafios têm-se a elaboração de uma legislação restritiva que garanta a preservação do meio ambiente e o cumprimento da mesma.

A água é um recurso essencial para a manutenção da vida e diante do cenário hídrico atual, onde a seca castiga o estado do Ceará e os reservatórios encontram-se com níveis baixíssimos, chegando a volumes mortos, ressalta-se a importância do gerenciamento dos recursos hídricos. Este se faz necessário para manutenção da qualidade e garantia de disponibilidade dos cursos hídricos no futuro. O gerenciamento engloba a classificação e os usos dos recursos hídricos, bem como a definição de padrões de lançamento de efluentes.

O lançamento de efluentes em corpos receptores foi abordado em decorrência da necessidade da manutenção da qualidade da água e da grande gama de fontes poluidoras, sendo necessário voltar a atenção para estes e legislar sobre a temática.

Considerando a necessidade de reformulação da classificação das águas, até então existente, com o objetivo de proporcionar uma melhor distribuição dos usos das águas, melhorar as especificações de condições e padrões de qualidade requeridos. E, considerando, também, a proteção da saúde ser relacionada ao controle de poluição, buscando garantias de um meio ambiente ecologicamente equilibrado e de melhorias na qualidade de vida a Resolução CONAMA nº 357/2005 *“dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes”*, conforme afirma seu art. 1º.

Tendo a legislação seguido o princípio do não retrocesso, ou seja, proibição do retrocesso das leis verdes, em 2011 foi publicada a Resolução CONAMA nº 430 discorrendo sobre as condições de padrões de lançamento de efluentes, alterando e complementando a Resolução CONAMA nº 357/2004.

No que se refere à legislação estadual, a Portaria SEMACE nº 154/2002 dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. A concepção desta portaria foi resultado da necessidade de se estabelecer padrões de lançamento para os efluentes das fontes poluidoras situadas nos Distritos Industriais que possuíam Sistema Público de Esgoto munido de Estação de Tratamento de Esgoto. Também estabelecer padrões de

lançamento para efluentes industriais e outras fontes poluidoras em corpos receptores, nas regiões onde o sistema de esgotamento sanitário era inexistente. E, por último, padrões para efluentes industriais e outras fontes poluidoras que se utilizem da Rede Pública de Esgoto com destinação final no oceano através do Emissário Submarino, conforme disposto na legislação. Tal legislação, foi alterada pela Portaria SEMACE nº 111/2011 e passou por revisão no ano de 2017, sendo elaborada a Resolução COEMA nº 02/2017.

Diante do estabelecimento de legislação discorrendo sobre os padrões de lançamento de efluentes em cursos hídricos, as fontes poluidoras iniciaram um processo de adequação a estes requisitos com o objetivo de não sofrer sanções e de preservar o meio ambiente, onde foram então recorrendo a diversas tecnologias de tratamento desses efluentes. Os efluentes gerados pelas diversas fontes poluidoras, indústrias principalmente, apresentam diferentes composições químicas podendo conter compostos orgânicos e/ou inorgânicos, poluentes tóxicos e recalcitrantes (resistentes) aos sistemas convencionais de tratamento.

Diante das diferentes características dos efluentes, muitas dessas fontes poluidoras, buscando atender a legislação vigente, desenvolveram Estações de Tratamento de Esgoto – ETE – dentro das suas plantas industriais, onde diversas tecnologias são utilizadas de acordo com as características do efluente e nível de eficiência almejado.

Dentre as tecnologias de tratamento de águas residuais, os Processos Oxidativos Avançados têm ganhado espaço devido a ser um método de eficiência elevada na degradação de poluentes dos efluentes e águas residuais.

Sendo a legislação ambiental instrumento de inúmeras modificações e de grande interesse nacional, o presente trabalho vem com o objetivo de discorrer sobre as principais alterações sofridas no que se refere aos padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água. Além disso, abordar as tecnologias avançadas de tratamento de esgoto, explorando os processos de oxidação, fotoquímico e foto-fenton, e trazendo exemplos da literatura para ilustrar sua eficiência.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar as mudanças da legislação no que se refere às condições e padrões de lançamento de efluentes e discorrer sobre as tecnologias de tratamento de esgoto que possuem elevadas eficiências de remoção e permitem que os efluentes mais complexos atinjam concentrações dentro do permitido pela legislação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Discorrer sobre as principais alterações sofridas pela legislação referente aos padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água em nível federal;
- b) Discorrer sobre as principais alterações sofridas pela legislação referente aos padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água em nível estadual - Ceará;
- c) Abordar as tecnologias avançadas de tratamento de esgoto, tendo como foco os processos de oxidação, fotoquímico e foto-fenton, trazendo exemplos da literatura que ilustram a eficiência da tecnologia.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 LEGISLAÇÃO FEDERAL

As primeiras leis de proteção ambiental surgiram na década de 30. No que envolve os recursos hídricos tem-se o Decreto nº 24.643 de 10 de julho de 1934, Código das águas. O decreto deu ao poder público o direito de controlar e incentivar o aproveitamento das águas. Além disso, o documento aborda a posse d'água, concessões, autorizações, penalidades e desapropriações que se façam necessárias ao bom uso das águas. (QUEIRÓS,2017).

Em 1961, dois decretos discorrem sobre lançamento de resíduos nos corpos hídricos, o Código Nacional de Saúde – Decreto nº 49.974 de janeiro de 1961 – que tratam de restrições de lançamento de efluentes líquidos industriais e o Decreto nº 50.8777 de 29 de junho de 1961 que legisla sobre o lançamento de resíduos tóxicos ou oleosos na região litorânea, se fazendo necessário a realização de tratamento.

A Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), instituída pela Lei nº 9.433/97, é um dos instrumentos de gestão das águas no Brasil. Ela é constituída por um conjunto de diretrizes, metas e programas que contam com a mobilização e participação da sociedade. O art. 10º da referida lei afirma “*As classes de corpos de água serão estabelecidas pela legislação ambiental*”, sendo a legislação pertinente formulada pelo CONAMA, órgão consultivo e deliberativo, que tem por objetivo propor diretrizes governamentais para o meio ambiente e recursos naturais, bem como deliberar, no âmbito de sua competência, sobre normas e padrões compatíveis com o meio ambiente equilibrado e essencial á sadia qualidade de vida, conforme a Política Nacional do Meio Ambiente –PNMA-, Lei nº 6.938/81, art. 6º, inciso II.

A resolução CONAMA nº 20 de 18 de junho de 1986, estabeleceu a classificação das águas em nove classes – águas doces: classe especial, classe 1, classe 2, classe 3, classe 4; salinas: classe 5, classe 6; e salobras: classe 7, classe 8-, conforme seus usos preponderantes.

A Resolução CONAMA nº 357 de 18 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. As condições e padrões de lançamento são abordadas no capítulo IV da Resolução, artigos 24 a 37.

O artigo 24º tem a seguinte redação:

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após devido tratamento e desde que obedçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. (BRASIL, 2005)

Dessa forma, o artigo deixa claro que os estados podem e devem legislar, considerando as especificidades da região.

O artigo 34º engloba algumas condições e parâmetros e apresenta-se sob a seguinte redação:

Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedçam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis: [...]

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

1 - óleos minerais: até 20mg/L;

2- óleos vegetais e gorduras animais: até 50mg/L; e

VI - ausência de materiais flutuantes. (BRASIL, 2005)

A Resolução CONAMA nº 410 de 13 de maio 2011 foi elaborada devido ao entendimento da necessidade de propostas complementares à Resolução nº 357/05. Sua concepção ocorreu de forma participativa (PESKE, 2012 *apud* QUEIRÓS, 2017) e complementa e altera a resolução supracitada. Traz como diferencial o acréscimo de definições em seu artigo 4º, conforme os incisos I - capacidade de suporte do corpo receptor, V - efluente, VI - emissário submarino, VII - esgotos sanitários, IX - lançamento direto, X - lançamento indireto, XII - parâmetro de qualidade do efluente, XIII - testes de ecotoxicidade, XIV - zona de mistura. A definição deste último inciso é dada sob a redação:

XIV - zona de mistura: região do corpo receptor, estimada com base em modelos teóricos aceitos pelo órgão ambiental competente, que se estende do ponto de lançamento do efluente, e delimitada pela superfície em que é atingido o equilíbrio de mistura entre os parâmetros físicos e químicos, bem como o equilíbrio biológico do efluente e os do corpo receptor, sendo específica para cada parâmetro. (BRASIL, 2005)

Em seu artigo 16º a resolução traz as condições e parâmetros de lançamento, onde foram incluídos novos parâmetros e alguns limites de lançamento sofreram alterações, conforme evidenciado no tópico resultados e discussões do presente trabalho.

Os critérios de ecotoxicidade foram definidos e detalhados discriminando as características dos efluentes, do corpo receptor e os empreendimento e/ou atividades que se submeteriam a análise de tal parâmetro. As condições de lançamento em emissários submarinos também foram abordadas no artigo 20.

Art. 20. O lançamento de efluentes efetuado por meio de emissários submarinos deve atender, após tratamento, aos padrões e condições de lançamento previstas nesta Resolução, aos padrões da classe do corpo receptor, após o limite da zona de mistura, e ao padrão de balneabilidade, de acordo com normas e legislação vigentes. (BRASIL, 2011).

As condições e padrões lançamento de efluentes em sistemas de esgotamento sanitário foram abordadas no artigo 21º, inciso I.

I - Condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 e 9;
- b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) Demanda Bioquímica de Oxigênio-DBO 5 dias, 20°C: máximo de 120 mg/L, sendo que este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento com eficiência de remoção mínima de 60% de DBO, ou mediante estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.
- e) substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) até 100 mg/L; e
- f) ausência de materiais flutuantes (BRASIL, 2011)

3.2 LEGISLAÇÃO ESTADUAL

No cenário do estado do Ceará, a discussão sobre os padrões de lançamento de efluentes líquidos iniciou com a Portaria SEMACE nº 97 de 03 de abril de 1996, onde foram estabelecidos condições e padrões de lançamento. Vale ressaltar que o Estado do Ceará estava à frente da União nas discussões sob a temática, uma vez que a nível Federal a discussão só ocorreu realmente com a Resolução CONAMA nº 357 em 2005.

Os limites foram estabelecidos para as fontes poluidoras dotadas ou não de sistemas de esgotamento sanitário e com disposição final no oceano. Os padrões de lançamento na referida questão são definidos em diferentes artigos, com base nas características do corpo receptor. Onde no artigo 2º foram definidos os padrões de lançamento de efluente industrial lançado na rede coletora pertencente ao Sistema de Esgotamento Sanitário do Distrito Industrial. No artigo 3º, foram definidos os critérios e padrões de lançamento de qualquer fonte poluidora que esteja instalada em região de Rede Pública de Esgoto com disposição final nos

oceanos. Este artigo, apresenta-se sob redação similar à do artigo anterior, diferindo em relação as concentrações máximas permitidas de alguns elementos ou substancias. O artigo 4º apresenta os padrões para efluentes de qualquer fonte poluidora em áreas não dotadas de Rede Pública de Esgoto com Sistema de Tratamento.

A Portaria SEMACE nº 154 de 22 de julho de 2002 trata-se de uma revisão da portaria descrita acima que teve como principal objetivo tornar os padrões de lançamento mais rígidos em decorrência do lançamento indiscriminado nos cursos hídricos, resultando em problemas ambientais, poluição de ecossistemas e afetando a qualidade de vida da população. (QUEIRÓS,2017).

A portaria aborda em suas considerações iniciais o regime de intermitência dos corpos receptores e a escassez hídrica que assola Estado. Em seu artigo 2º - disposição em distritos industriais - traz modificações, onde pode ser ressaltado o limite máximo de materiais sedimentáveis de 5 para 20 mL/L e os limites máximos constantes no anexo I, já no artigo 3º - lançamento no oceano através dos emissários submarinos – o parâmetro seguiu o mesmo comportamento, de 5 para 20 mL/L.

Art. 2º O efluente industrial ao ser lançado na rede coletora pertencente ao Sistema de Esgotamento Sanitário dos Distritos Industriais, deverá obedecer aos seguintes padrões de lançamento:

I - pH : 6,0 a 10,0;

II - temperatura: inferior a 40º C;

III - materiais sedimentáveis: até 20,0 mL/L em teste de 1 hora em “Cone Imhoff”.

IV - substâncias solúveis em hexano: 100,0 mg/L;

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

VI - ausência de substâncias que causem ou possam causar obstruções das canalizações ou interferência na operação do sistema de tratamento;

VII - ausência de qualquer substância em concentração potencialmente tóxica aos processos biológicos de tratamento de esgoto;

VIII - concentração máxima dos seguintes elementos, ou substâncias, conforme Anexo I.

IX - regime de lançamento contínuo de 24 (vinte e quatro) horas por dia, com vazão máxima de até 1,5 (uma vez e meia) a vazão média horária;

X - ausência de águas pluviais em qualquer quantidade;

XI - qualquer lançamento de águas residuais no sistema público deverá ser feito por gravidade. Quando houver necessidade de recalque dos efluentes, estes deverão passar por uma caixa quebra de pressão, do qual partirá um conduto livre até o coletor;

XII - no ponto de ligação dos despejos industriais à rede pública de esgoto deverá haver medidor de vazão e facilidade de acesso à coleta para amostragem;

XIII - caso a concentração de qualquer elemento ou substância estabelecida nesta Portaria, atingir valores prejudiciais ao bom funcionamento do sistema de coleta, transporte e tratamento de esgotos, os limites fixados nos incisos I, III, IV e VIII, bem como as concentrações máximas de outras substâncias potencialmente prejudiciais, poderão ser revistos pela concessionária de serviços públicos responsável por sua operação com a prévia anuência desta autarquia de controle ambiental;

XIV - as indústrias com vazões de efluentes iguais ou superiores a 500,0 m³/ dia deverão dispor de medidores de vazão do tipo volumétrico, com capacidade para

medir vazão instantânea e para totalização de volume acumulado em períodos pré-determinados, bem como medidores de pH, temperatura e parâmetros especificados por esta autarquia de controle ambiental, respeitando-se a existência de tecnologia para a referida medição, devendo os dados estarem disponíveis a qualquer momento para esta entidade ambiental e para a concessionária dos serviços de esgotos;

XV - as indústrias com vazões de efluentes inferiores a 500,0 m³/dia deverão dispor de medidor de vazão calibrado de acordo com as normas da ABNT e certificado por instituição credenciada pelo INMETRO;

XVI - os efluentes industriais referidos no caput deste artigo deverão ser lançados na rede pública de esgotos, através de ligação única, cabendo à concessionária de serviços de esgotamento sanitário do sistema admitir, em casos excepcionais e tecnicamente justificáveis, o recebimento dos efluentes por mais de uma ligação; (SEMACE, 2002).

E para fontes poluidoras localizadas em áreas não dotadas de rede pública de esgotamento, artigo 4º de foram adicionados alguns padrões em relação a Portaria SEMACE nº 154/2002.

VIII- Demanda Química de Oxigênio (DQO): 200,0 mg/L; [...]

X - NMP de coliformes fecais: 5000 CF/100 mL; [...]

§ 2º Devido às características específicas, os efluentes provenientes de sistemas de lagoas de estabilização deverão obedecer aos mesmos padrões estabelecidos para o Art. 4º, com exceção dos seguintes:

I - pH: entre 7,5 à 10,0;

II - Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) da amostra filtrada em filtro de fibra de vidro e poro com diâmetro ($\emptyset$) entre 0,7 à 1,0 μ m: 60,0 mg/L;

III - Demanda Química de Oxigênio (DQO) da amostra filtrada em filtro de fibra de vidro e poro com diâmetro ($\emptyset$) entre 0,7 à 1,0 μ m: 200,0 mg/L;

IV - Sólidos em suspensão: 50,0 mg/L;

V - Oxigênio dissolvido > 3,0 mg/L. (SEMACE, 2002).

A legislação abordou pela primeira vez a Demanda Química de Oxigênio. Esta, segundo De Sousa (2015 *apud* QUEIRÓS,2017), avalia a quantidade de oxigênio dissolvido consumido que leva à degradação da matéria orgânica, sendo indispensável para caracterização dos efluentes industriais e caracterização de esgotos. A legislação também abordou pela primeira vez um valor máximo permitido, VMP, para os coliformes fecais.

Dentre as modificações desta portaria, vale ressaltar a inclusão de padrões de reuso no artigo 6º.

Art. 6º A reutilização de efluentes de origem doméstica em atividades agronômicas (irrigação e drenagem, dessedentação de animais e aquicultura) deverá obedecer aos seguintes limites:

I - Atividades Tipo 1 : Irrigação de vegetais ingeridos crus e sem remoção de película, dessedentação de animais e aquicultura, conforme se segue: a) Coliformes fecais < 1000 CF/100 mL.

b) Ovos de geohelmintos < 1 ovo/L de amostra.

c) Condutividade elétrica < 3000 μ S/cm

II - Atividades Tipo 2 : aquelas não referidas no inciso anterior, conforme se segue:

a) Coliformes fecais < 5000 CF/100 mL.

b) Ovos de geohelmintos < 1 ovo/L de amostra.

c) Condutividade elétrica < 3000 μ S/cm

§1º Os limites da alínea “a”, dos incisos I e II serão auferidos pela média geométrica de amostras coletadas durante 5 (cinco) semanas consecutivas.

§2º Os limites da alínea “b”. dos incisos I e II, serão auferidos pela média aritmética de amostras coletadas durante 5 (cinco) semanas consecutivas. (SEMACE, 2002).

O reuso surge uma alternativa para um bom gerenciamento de recursos hídricos vindo a suprir usos menos nobres e reduzindo a quantidade de efluentes dispostos no meio ambiente, reduzindo, conseqüentemente, a contaminação de corpos hídricos.

A Resolução COEMA nº 02 de 02 de fevereiro de 2017, além das condições, parâmetros, padrões e diretrizes de gestão do lançamento de efluentes em corpos receptores, estabelece diretrizes, critérios e parâmetros específicos para reuso não potável, conforme artigo 2º (SEMACE, 2017).

O artigo 4º traz uma lista de definições que anteriormente não haviam sido abordadas na legislação estadual. As definições têm como objetivo esclarecer as terminologias presentes ao longo das disposições da referida portaria, evitando ruídos no entendimento da legislação. Dentre as definições apresentadas vale destacar:

- XIII - Efluentes não sanitários: todo e qualquer efluente que não se enquadra na definição de efluente sanitário, incluindo os despejos líquidos provenientes das atividades industriais;
- XIV – Efluentes sanitários: denominação genérica para despejos líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos;
- XXII – Lançamento direto: condução direta do efluente ao corpo receptor, tendo este passado obrigatoriamente por algum processo de tratamento;
- XXIII - Lançamento indireto: condução do efluente, submetido ou não a tratamento, por meio de rede coletora que recebe outras contribuições até chegar a uma Estação de Tratamento de Efluentes; (SEMACE.2017)

As condições e padrões de lançamento foram abordadas de acordo com o lançamento dos seus efluentes, direto e indireto, onde a Seção II do Capítulo II traz as condições e os padrões de lançamento direto de efluentes e a Seção III traz as condições e padrões de lançamento indireto de efluentes.

Art.11. Os efluentes não sanitários, somente poderão ser lançados diretamente no corpo hídrico desde que obedeçam, resguardadas outras exigências cabíveis, as seguintes condições e padrões específicos:

- I - pH: entre 5,0 e 9,0;
- II - temperatura: inferior a 40°C;
- III - materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff;
- IV - substâncias solúveis em hexano:
 - a) óleos minerais: até 20 mg/L; e,
 - b) óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L.
- V - ausência de materiais flutuantes;
- VI - cor aparente: presença de corantes e pigmentos virtualmente ausentes;
- VII - sólidos suspensos totais: até 100,0 mg/L;
- VIII - NMP de coliformes termotolerantes: até 5000 NMP/100ml;
- IX - sulfeto: até 1 mg/L;
- X - nitrogênio amoniacal total, da seguinte forma:
 - a) até 20 mg/L, quando o pH for menor ou igual a 8,0; ou,

b) até 5 mg/L, quando o pH for maior que 8,0.
 XI - sulfato: até 500 mg/L;
 XII - Demanda Química de Oxigênio (DQO): até 200,0 mg/L;
 XIII - para os efluentes provenientes de lagoas de estabilização:
 OD > 3 mg/L; e
 XIV - cianeto total: até 1,0 mg/L;
 XV - cianeto livre: até 0,2 mg/L.
 XVI - valores máximos admissíveis das substâncias constantes
 do Anexo I, de acordo com o enquadramento do empreendimento,
 conforme Anexo III. (SEMACE,2017)

A Resolução COEMA nº 02/2017, traz no capítulo III as condições e padrões para reúso, onde apresenta as modalidades de reúso em seu artigo 37º e parâmetros específicos a cada modalidade nos artigos subsequentes.

Art.37. O reúso direto de água não potável, para efeito desta Resolução, abrange as seguintes modalidades:
 I – Reuso para fins urbanos: utilização de água de reúso para fins de irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações e combate de incêndio dentro da área urbana;
 II – Reuso para fins agrícolas e florestais: Aplicação de águas de reúso para a produção agrícola e cultivo de florestas plantadas;
 III – Reuso para fins ambientais: utilização de água de reúso para a implantação de projetos de recuperação do meio ambiente;
 IV – Reuso para fins industriais: utilização de reúso em processos, atividades e operações industriais;
 V – Reuso na aquicultura: utilização de água de reúso para a criação de animais ou para o cultivo de vegetais aquáticos (SEMACE,2017).

As alterações na legislação tornam as condições e padrões de lançamento de efluentes cada vez mais restritivas, dessa forma, é necessário o desenvolvimento de tecnologias que alcancem eficiências elevadas de remoção de poluentes e, conseqüentemente, que resultem em concentrações de poluentes dentro dos padrões de lançamento. Nesse cenário, têm-se as tecnologias avançadas de tratamento.

3.2 TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO

O uso da terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada” ocorreu pela primeira vez em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento e Águas e Efluentes. De Meritens apresentou seu trabalho em 1886, onde utilizou o ozônio, como desinfetante, combinado com a radiação ultravioleta com a finalidade de oxidar complexos de cianeto (CAMEL & BERMOND,1998).

Os Processo Oxidativos Avançados – POAs – são caracterizados pela transformação de contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, ânions inorgânicos e água, pela ação de espécies transitórias que promovem a degradação de inúmeros compostos (TEXEIRA; JARDIM, 2004). Sendo cada vez mais comum a presença de composto recalcitrante e se

fazendo necessária a utilização de métodos mais intensos de degradação de contaminantes. As tecnologias de oxidação avançadas têm sido uma alternativa eficiente na destruição de contaminantes, como as substâncias tóxicas, incluindo as orgânicas, inorgânicas, metais ou patógenos (SANZ; LOMBRAÑA; LUIS, 2013), e em especial os compostos orgânicos recalcitrantes (SOTTORIVA, 2006).

Os POAs possuem como principal vantagem ser um processo destrutivo, ou seja, ocorre a degradação dos contaminantes por meio de uma série de reações químicas (HIGARASHI ET AL, 2000 *apud* HASSEMER, 2006). Também são caracterizados pela formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que possuem elevado poder oxidante, são extremamente reativos e de baixa seletividade.

Segundo Sottoriva (2006), dentre as vantagens dos POAs podem ser destacadas:

- Não transferência de fase do contaminante;
- Capacidade de mineralizar completamente o contaminante;
- Não geram produtos da reação que necessitem de tratamento ou disposição final adequada;
- Capacidade de tratar contaminantes refratários que são resistentes a outros métodos de tratamento – biológico, principalmente.

Dentre as desvantagens o mesmo estudo apresenta:

- Formação de subprodutos reativos;
- Possível utilização de reatores de bateladas, devido aos elevados tempos de retenção;
- Elevados custos;
- Necessidade de mão-de-obra treinada.

O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é um oxidante não seletivo e promove a degradação dos compostos orgânicos devido à sua elevada reatividade. O que justifica o uso do radical ser preferencialmente gerado no meio em que a reação deve ocorrer. A formação deste oxidante pode envolver catalisadores sólidos, sendo denominados sistemas heterogêneos, enquanto as demais tecnologias, que não envolvem catalisadores, são denominadas sistemas homogêneos.

Tabela 1 - Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos.

Sistema Homogêneo	
Com Irradiação	O_3/UV
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

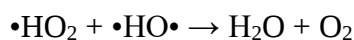
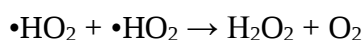
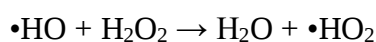
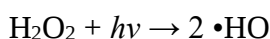
	FEIXE DE ELÉTRONS
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
Sem irradiação	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH-
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
Sistema Heterogêneo	
Com Irradiação	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
Sem irradiação	ELETRO-FENTON

Fonte: modificado MORAIS, 2005.

3.2.1 FOTOQUÍMICO (H₂O₂/UV)

O processo fotoquímico é um sistema homogêneo (H₂O₂/UV) que envolve a combinação de peróxido H₂O₂ com a radiação UV, sendo considerado um processo simples de produção de radicais hidroxilas.

O processo de fotólise do peróxido de hidrogênio tem rendimento quântico de dois radicais hidroxila por quanta de radiação absorvido, como demonstra a equação 1, gerando assim, o radical hidroxila (•OH) através da cisão da ligação O-O e iniciando uma série de reações em cadeia (HASSEMER, 2006):



Como observado, além da quebra da molécula H₂O₂ resultando em dois radicais •OH, há a possibilidade de recombinação dos radicais em peróxido de hidrogênio (HUANG ET ALIII, 1993, LEGRINI ET ALII,1993 *apud* TEXEIRA; JARDIM, 2004).

A velocidade de degradação do contaminante é condicionada pela formação de radicais hidroxilas. Assim sendo, para se obter a melhor eficiência do processo, é necessário otimizar a velocidade de formação dos radicais hidroxila, acelerando o processo de fotólise do peróxido de hidrogênio, através da manipulação da concentração do oxidante e do pH. Estes são os principais fatores que influenciam na eficiência de degradação (HASSEMER, 2006).

O processo fotoquímico trata-se de uma tecnologia que não ocasiona a produção de lodos ou outros resíduos, ocasionando assim redução dos níveis de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT) em tempos de reação adequados. A reação normalmente tem como produtos, compostos oxigenados de baixo peso molecular facilmente biodegradado ou dióxido de carbono e água, quando tratados compostos orgânicos. É uma das tecnologias que tem se demonstrado mais competitiva e eficiente no tratamento de efluentes da indústria têxtil, devido sua metodologia simples (Guise, 2003; Malik e Sanyal, 2004).

Diversas matrizes de interesse ambiental como fenóis e congêneres, pesticidas, efluentes papaleiros e têxteis, entre outros, têm sido alvo de estudos de eficiência de degradação do sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e os seus resultados documentados na literatura (SOTTORIVA, 2006).

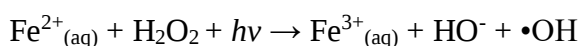
3.2.2 FOTO- FENTON ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

Trata-se também de um sistema homogêneo que combina a radiação UV-B (280-320 nm), UV-A (320-400 nm) ou UV-VIS (400-800 nm) a uma reação de fenton, acelerando a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{HO}$), devido à reação ser catalisada pelo íon Fe^{2+} . Por consequência, a presença do Fenton, ocasiona uma maior eficiência de degradação. (SOTTORIVA, 2006; TEXEIRA e JARDIM, 2004).

O reagente fenton, por sua vez, trata-se de uma combinação de sal de ferro e peróxido, onde a decomposição catalítica do H_2O_2 pelo ferro em meio ácido dá origem a um processo de elevada potencialidade em tratamento de efluentes.

O fenton facilita a formação de hidroxilas por meio de um conjunto de reações cíclicas que envolvem os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores da quebra das moléculas de peróxido, originando radicais hidroxila (MACHADO, 2014).

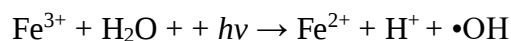
Como supramencionado, o foto-fenton envolve a associação de radiação UV-Vis e fenton, sendo regida pela equação geral descrita a baixo.



Conforme Lucas e Peres (2006), a decomposição de H_2O_2 se inicia e é catalisada pelo íon Fe^{2+} , resultando na formação de radicais $\bullet\text{OH}$ que são capazes de reagir rapidamente com substratos orgânicos (RH) resultando numa decomposição química por abstração de H e adição de ligações instauradas (-C-C-).

Adicionalmente, os íons Fe^{3+} formados sofrem fotoredução, devido a irradiação do reagente de Fenton, o que resulta na produção de mais um mol do radical hidroxila, conforme demonstrado abaixo. Duas reações acontecem concomitantemente, a fotoredução dos íons

férricos e reação de Fenton, esta é a mais favorecida durante o processo quando em pHs abaixo de 4,0 (MORAIS,2005).



O pH influencia diretamente na eficiência desta tecnologia, uma vez que em pH menor que 2,5 as altas concentrações de H^+ podem sequestrar o radical e em pH maior que 3 têm-se a precipitação do Fe^{3+} . Sendo assim, necessário a correção de pH – faixa ótima entre 3 e 5 - para eliminar esta limitação do processo e, posterior neutralização antes do descarte do efluente (BAUTITZ, 2006 apud MORAES, 2010).

A tecnologia Foto-fenton tem sido abordada em tratamento de elevados níveis de poluição orgânica, águas residuais de centros de pesquisa e laboratórios, efluentes têxteis que dentro de seu processo produtivo têm branqueamento com peróxido de hidrogênio e/ou corantes e em lixiviados de aterros sanitários. (ARSLAN e BALCIOGLU,2010; APLIN e WAITE, 2000).

Dentre os fatores que influenciam a eficiência do processo foto-fenton, têm-se as condições de pH, concentração e composição do efluente, a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e o consumo energético.

Dentre as vantagens do processo têm-se que o custo e o tempo de reação são reduzidos e a eficiência elevada, devido à regeneração do Fe^{2+} . Além disso, ocorre uma melhoria de aproveitamento do reagente e do catalizador, devido à presença de radiação UV (MACHADO,2014).

Dentre as desvantagens que processo foto-fenton apresenta podem ser citadas a geração de lodos, que acaba por deixar o processo mais oneroso pela necessidade de tratamento e disposição controlada deste. E, a ação rápida do processo, tendo em vista que as reações cessão logo que o peróxido de hidrogênio seja decomposto em sua totalidade (HASSEMER,2006).

4 METODOLOGIA

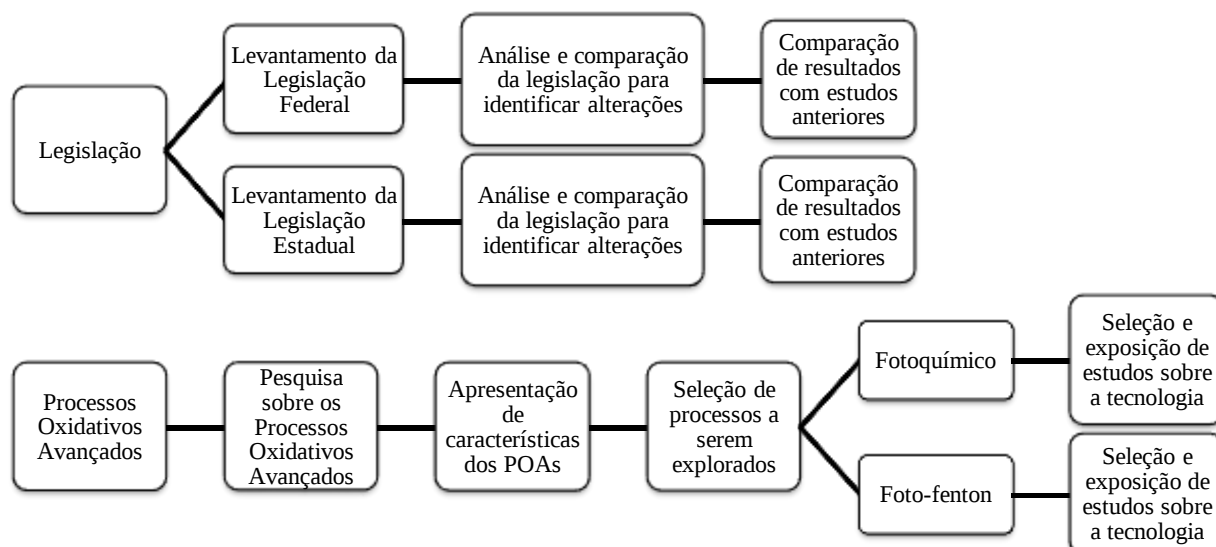
A revisão bibliográfica teve como principal objetivo a promoção das principais bases teóricas sobre a temática abordada. A metodologia do presente trabalho traz uma abordagem qualitativa em pesquisa bibliográfica, onde se recorreu à legislação em níveis federal e estadual a fim de verificar e analisar as mudanças ocorridas na legislação no que envolve os padrões de lançamento de efluentes. Além da legislação, foram utilizados estudos anteriores envolvendo a mesma temática.

Considerando as diferentes características e composições das águas residuais, abordou-se as tecnologias de elevada eficiência de remoção de compostos recalcitrantes, explorando os Processos Oxidativos Avançados - POAs. Foi realizada uma revisão da literatura sobre dois potenciais sistemas de tratamento de efluentes, o Fotoquímico e o Foto-fenton, apresentando, também, os fatores que influenciam os sistemas, os limitantes e as vantagens e desvantagens de cada um.

Com o objetivo de analisar experimentos com processos oxidativos avançados, foram selecionados alguns estudos com diferentes tipos de poluentes e diferentes abordagens para discorrer sobre a eficiência destas tecnologias.

A pesquisa se deu por meio digital, visitando sites de publicações de artigos, nacionais e internacionais; acervos on-line de diferentes universidades com produções a nível de monografia, dissertação e teses; bem como pesquisas online sobre o estado da arte no que concerne a legislação e os processos oxidativos avançados. A figura 1 resume a metodologia.

Figura 1 – Metodologia



Fonte: Autor (2018).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 LEGISLAÇÃO FEDERAL

A Resolução CONAMA nº 430/11 altera e complementa a Resolução CONAMA nº 357/05. Dentre as reformulações apresentadas têm-se a inclusão de definições complementares as definições apresentadas na Resolução CONAMA nº 357/05, apresentadas no artigo 2º da revisão. Dentre as definições apresentadas podemos destacar as citadas abaixo.

- I - Capacidade de suporte do corpo receptor: valor máximo de determinado poluente que o corpo hídrico pode receber, sem comprometer a qualidade da água e seus usos determinados pela classe de enquadramento;
- V - Efluente: é o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos;
- VI - Emissário submarino: tubulação provida de sistemas difusores destinada ao lançamento de efluentes no mar, na faixa compreendida entre a linha de base e o limite do mar territorial brasileiro;
- VII - Esgotos sanitários: denominação genérica para despejos líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos;
- IX - Lançamento direto: quando ocorre a condução direta do efluente ao corpo receptor;
- X - Lançamento indireto: quando ocorre a condução do efluente, submetido ou não a tratamento, por meio de rede coletora que recebe outras contribuições antes de atingir o corpo receptor;
- XIII - Testes de ecotoxicidade: métodos utilizados para detectar e avaliar a capacidade de um agente tóxico provocar efeito nocivo, utilizando bioindicadores dos grandes grupos de uma cadeia ecológica; (BRASIL,2011)

As condições de lançamento não foram modificadas, conforme demonstra o artigo 16º, inciso I, foram acrescidos os limites de lançamento de DBO, Demanda Bioquímica de Oxigênio. No que se refere aos padrões de lançamento, abordado no inciso II do mesmo artigo, observa-se a divisão do parâmetro cromo total para cromo hexavalente e cromo trivalente e aumento do valor máximo do cianeto total, dentre os parâmetros inorgânicos. Tratando dos parâmetros orgânicos, foi observada a inclusão no benzeno, estireno, etilbenzeno, tolueno e xileno, corroborando com as observações sinalizadas por Queirós (2017).

Vale destacar a inclusão de critérios de ecotoxicidade, onde o efluente não poderá causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor, conforme dispõe o art. 18º. A determinação de quais empreendimentos e atividades deverão ser determinadas pelo órgão ambiental competente e deverão considerar as características dos efluentes gerados e do corpo receptor.

A resolução de 2011 também aborda o lançamento de efluentes por meio de emissários submarinos, que deverão atender, após o tratamento, aos padrões da classe do corpo receptor, segundo o artigo 20º.

A seção III da Resolução CONAMA nº 430/11 trata das condições e padrões para efluentes de Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários, o que demonstra a consideração pelos aspectos característicos do setor de saneamento (MF,2012). Onde vale ressaltar serem estabelecidas regras de lançamento para os esgotos sanitários que recebam lixiviados de aterros sanitários – Tabela I e inciso II do artigo 16 - e que os efluentes destes sistemas poderão ser alvo de testes de ecotoxicidade.

5.2 LEGISLAÇÃO ESTADUAL

A discussão será pautada nas duas últimas portarias publicadas no Estado do Ceará e terá como principal aspecto a discussão sobre condições e padrões de lançamentos voltados para efluentes industriais.

A primeira alteração observada entre a Portaria nº 154/02 e a Portaria nº 02/2017 está nas considerações desta segunda, onde foi acrescida a importância de se prevenir a contaminação do subsolo e das águas subterrâneas – bens públicos e reservas estratégicas para abastecimento de água, os impactos do lançamento de efluentes do solo ou em águas superficiais e subterrâneas, escassez de recursos hídricos no Estado e a consideração do reuso como uma prática de racionalização e conservação dos recursos hídricos (SEMACE,2017). Corroborando com Queirós (2017), é observado uma maior preocupação em relação à contaminação das águas subterrâneas e do solo.

O artigo 2º deixa bem claro que a portaria tem uma abordagem mais profunda em relação ao reuso, apresentando diretrizes, critérios e parâmetros para cada modalidade de reuso abordada naquele documento.

O capítulo I aborda definições, trazendo o significado de 33 (trinta e três) terminologias importantes para o entendimento da Resolução COEMA nº 02/2017, facilitando o entendimento da legislação e diferindo da Portaria nº 154/02 que não apresenta definições. Dentre as conceituações, vale ressaltar os incisos XIV - efluentes sanitários -, XV – efluentes

não sanitários -, XXII – lançamento direto – e XXIII – lançamento indireto -, cujas definições estão supracitadas, pois os padrões e as condições de lançamento são apresentadas com base nos tipos de lançamento e nos tipos de efluente.

Visando analisar as alterações sofridas pela Portaria nº 154/02 no que se refere ao lançamento de efluentes industriais lançados ao sistema de esgotamento sanitário dos distritos industriais, artigo 2º, observa-se as seguintes modificações ao se comparar com o artigo 24º da Resolução COEMA nº 02/2017. Este artigo aborda as condições e padrões de lançamento indireto dos efluentes não sanitários – que podem ser efluentes industriais e efluentes não domésticos - no sistema coletor das operadoras de esgoto, sob a seguinte redação.

- I - pH entre 6,0 e 10,0;
- II - temperatura: inferior a 40°C;
- III - materiais sedimentáveis: até 10 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff.
- IV - regime de lançamento contínuo, com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor:
QMÁX = 1,5 x QMÉDIA DIÁRIA.
- V - óleos e graxas:
 - a) óleos minerais: até 40 mg/L;
 - b) óleos vegetais e gorduras animais: até 60 mg/L.
- VI - Demanda Química de Oxigênio (DQO): até 600,0 mg/L;
- VIII - sólidos suspensos totais: até 150,0 mg/L.
- IX - sulfato: até 1.000 mg/L.
- X - sulfeto: até 1,0 mg/L.
- XI - nitrogênio amoniacal: até 20 mg/L. (CEARÁ, 2017)

As condições sublinhadas não sofreram alterações, conforme pode ser visualizado no Tabela 2, os padrões de pH, temperatura, vazão máxima de 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária, sulfato e sulfeto em relação a Portaria nº 154/02. A concentração de materiais sedimentáveis aceita foi reduzida pela metade em teste de 1 hora em cone de Imhoff passando de 20 mL/L para 10 mL/L. Foram incluídos a Demanda Química de Oxigênio, sólidos suspensos totais e nitrogênio amoniacal.

Tabela 2 – Comparativo Portaria SEMACE nº 154/2002 e Resolução COEMA nº 02/2017 – Lançamento de efluentes não sanitário no sistema coletor de esgoto

Parâmetros	Portaria SEMACE nº 154/2002 (art. 2º)	Resolução COEMA nº 02/2017 (art. 24º)
pH	entre 6,0 e 10,0	entre 6,0 e 10,0
Temperatura (°C)	< 40°C	< 40°C
Materiais sedimentáveis (mL/L em 1 hr)	< 20 mL/L	< 10 mL/L
Vazão máx (regime de lançamento contínuo)	< 1,5 x QMÉDIA DIÁRIA	< 1,5 x QMÉDIA DIÁRIA

Óleos e graxas (mg/L)	substâncias solúveis em hexano: 100,0 mg/L;	a) óleos minerais: até 40 mg/L b) óleos vegetais e gorduras animais: até 60 mg/L
DQO (mg/L)	-	< 600,0 mg/L
SST (mg/L)	-	< 150,0 mg/L
Sulfato (mg/L)	< 1000,0 mg/L	< 1000,0 mg/L
Sulfeto (mg/L)	< 1,0 mg/L	< 1,0 mg/L
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	-	< 20,0 mg/L

Fonte: Autor (2018).

No que se refere ao lançamento direto de efluentes não sanitários têm-se as condições e os padrões determinados no artigo 11º, seção II do Capítulo II, com redação supramencionada. Este deve ser comparado ao artigo 4º da Portaria nº 154/02 que trata do lançamento de efluentes industriais ou de qualquer fonte poluidora em áreas não dotadas de sistema público de esgotamento sanitário.

Observa-se que as condições foram mantidas em relação ao pH, temperatura, materiais sedimentáveis, materiais flutuantes, substâncias solúveis em hexano, coliformes termotolerantes, sulfeto, sulfato e sólidos em suspensão, corroborando com as observações de QUEIRÓS (2017). E, que foram acrescentados os padrões de nitrogênio amoniacal (até 20 mg/L quando pH menor ou igual a 8 e até 5 mg/L quando pH maior que 8) e de cor aparente (presença de corantes e pigmentos virtualmente ausentes).

Tabela 3 – Comparativo Portaria SEMACE nº 154/2002 e Resolução COEMA nº 02/2017 – Efluente não sanitário e lançamento direto

Parâmetros	Portaria SEMACE nº 154/2002 (art. 4º)	Resolução COEMA nº 02/2017 (art. 11º)
pH	entre 5,0 a 9,0	entre 5,0 a 9,0
Temperatura (°C)	< 40°C	< 40°C
Materiais sedimentáveis (mL/L em 1 hr)	< 1 mL/L	< 1 mL/L
Vazão máx (regime de lançamento contínuo)	< 1,5 x QMÉDIA DIÁRIA	< 1,5 x QMÉDIA DIÁRIA
Óleos e graxas (mg/L)	substâncias solúveis em hexano: a) óleos minerais: até 20 mg/L b) óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L	substâncias solúveis em hexano: a) óleos minerais: até 20 mg/L b) óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L
Mateirias Flutuantes	Ausência	Ausência
Cor aparente	-	Ausência de corantes e pigmentos ausente
DQO (mg/L)	< 200,0 mg/L	< 200,0 mg/L

SST (mg/L)	a) para efluentes industriais: 100,0 mg/L b) para efluentes predominantemente domésticos: 50,0 mg/L;	< 100,0 mg/L
Sulfato (mg/L)	< 500,0 mg/L	< 500,0 mg/L
Sulfeto (mg/L)	< 1,0 mg/L	< 1,0 mg/L
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	-	a) até 20 mg/L, quando o pH for menor ou igual a 8,0; ou, b) até 5 mg/L, quando o pH for maior que 8,0
Cianeto (mg/L)	< 0,2 mg/L	XIV - cianeto total: até 1,0 mg/L; XV - cianeto livre: até 0,2 mg/L.

Fonte: Autor (2018).

Dentre as disposições gerais apresentadas no Capítulo II, Seção I, observa-se que o empreendedor deverá informar ao órgão ambiental a qualidade do corpo receptor durante seu processo de licenciamento e quando se tratar de licença de operação deverá ocorrer a caracterização conforme estabelecido na resolução, sendo facultativo para as empresas operadoras de serviços de esgoto solicitar ao órgão ambiental informações sobre as substâncias geradas por empreendimentos que realizam lançamento indireto.

Destaca-se a proibição de lançamento de efluentes de processos nos quais possam ocorrer formação de dioxinas e furanos. Segundo QUEIRÓS (2017), essas substâncias são consideradas poluentes orgânicos persistentes (POPs), tendo origem principalmente antropogênica e sendo caracterizados pela semivolatilidade e resistência a degradação.

Além disso, fica proibida a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade para fins de diluição antes de seu lançamento com objetivo principal de preservar os corpos hídricos.

Dentre as disposições observadas na seção III, condições e padrões de lançamento indireto de efluentes, destaca-se que as indústrias deverão instalar medidores de vazão e capazes de gerar dados no ponto de ligação dos despejos não sanitários à rede coletora de esgoto. Os despejos não sanitários deverão ser lançados na rede pública de esgotos através de ligação única, salvo exceções tecnicamente comprovadas.

5.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Diante de problemáticas como a disponibilidade de água potável existente em todo o mundo e da dificuldade de se estabelecer um bom gerenciamento de recursos hídricos, a legislação tende a se tornando cada vez mais restritivas. Estudo em tecnologias de tratamento

de efluentes vem sendo disseminados com o objetivo de buscar entender, desenvolver e/ou otimizar tecnologias de elevadas eficiências de remoção de contaminantes, principalmente em efluentes industriais.

As diferentes composições de efluentes podem limitar a eficiência de variados processos convencionais de tratamento, necessitando da aplicação de outras tecnologias que removam os compostos recalcitrantes. É diante deste cenário que se encontra os POAs, uma alternativa para remover os poluentes de difícil degradação – recalcitrantes - e que podem ser aplicados em diversos tipos de efluentes devido a sua baixa seletividade (HASSEMER, 2006). Assim sendo, o objetivo deste tópico é ilustrar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados, com base em experimentos e/ou trabalhos que constam na literatura com diferentes efluentes.

Na tese de doutorado de MORAIS (2005) foi discutido o tratamento de chorume de aterros sanitários utilizando os processos oxidativos avançados como tratamento anterior ao processo biológico. O chorume apresentava elevado teor de matéria orgânica, coloração marrom, que é um forte indicativo da presença de substâncias húmicas, estas é um indicativo da estabilidade e reduzida biodegradabilidade do chorume. Ao realizar experimentos com o Foto-Fenton, foram consideradas as variáveis de pH, concentração de peróxido e de Fe^{2+} no tratamento de chorume sem diluição, que passaram por processo de otimização das variáveis, através de sistema de planejamento fatorial de experimentos. Após a otimização, o chorume foi submetido ao experimento em um reator de bancada de 120 mL, com radiação UV durante o tempo de 180 minutos, pH ajustado entre 2,8 e 3,0 e concentrações de 10 mg/L de Fe^{2+} e 2000 mg/L de H_2O_2 , onde foram obtidas eficiências em remoção de DQO em 32,90% e de remoção de cor avaliada por espectroscopia de 84,10 %. Em adicional, os autores realizaram experimentos para verificar a eficiência do processo fotoquímico, onde foi observado que a redução de pH e aumento da concentração de H_2O_2 aumenta os efeitos de degradação do processo. Após otimização de condições, o chorume foi submetido à tecnologia fotoquímica em seu pH natural, 8,1 aproximadamente, e concentrações de 2000 mg/L e 2200 mg/L de H_2O_2 . Foram verificadas eficiências de 43% em remoção de DQO e de 78,7 % em remoção de cor. O estudo também apontou que os processos oxidativos avançados induzem modificações importantes na matriz do chorume – proporcionando a fragmentação de elevado número de componentes orgânicos - que resultam em melhorias significativas do desempenho do tratamento biológico posterior, pelo qual o efluente foi submetido, sendo assim, uma alternativa extremamente benéfica ao tratamento prévio de amostras de chorume. Corroborando com Hao,

Kim e Chiang (2000) que afirmam que os POAs quando utilizados como pré-tratamento tem a capacidade de aumentar a biodegradabilidade de compostos biologicamente resistentes. Adicionalmente, ressaltou a importância de ao final do processo fotoquímico não existir H_2O_2 e, assim, a integração de processo ser possível.

O estudo apresentado por Lemos (2016) objetivou estudar os processos oxidativos avançados como alternativa de pós tratamento de reatores anaeróbio e microaeróbios, tratando o corante azo RR2.

No que se trata do processo fotoquímico, os fatores que influenciam a eficiência de remoção de cor são intensidade de radiação UV, pH, concentração de H_2O_2 , estrutura do corante e concentração (ROBINSON et al., 2001). O estudo demonstrou que quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio, maior será a remoção de cor dentro do intervalo estudado (200 – 1000 mg/L de H_2O_2), corroborando com os resultados de Ghodbane e Hamdaoui (2010), que defendiam a mesma ideia. Corroborado com Hassemer (2006), Lemos defende que o fenômeno ocorre devido a maior quantidade de H_2O_2 no meio, aumentando a radiação absorvida maior e, por consequência, maior produção de radicais hidroxila que ficaram responsáveis pela oxidação do corante, conforme pode ser visualizado na tabela 4.

Tabela 4- Eficiências de descoloração do corante RR2 (concentração de 26,8 mg/L) com a variação de concentração de H_2O_2 .

[H₂O₂] Tempo (min)	Eficiência de remoção do RR2 (mg/L)				
	1000	800	600	400	200
1	22,6	22,4	17,5	0,8	0,4
2	35,0	34,9	28,0	18,1	16,3
3	46,6	45,4	38,9	34,0	20,6
4	53,9	53,3	47,6	40,8	24,3
5	61,1	58,9	52,9	46,8	27,4
10	78,9	76,6	71,3	63,7	39,4
15	87,0	84,9	80,9	73,6	48,1
20	91,6	89,4	85,0	79,1	55,2
25	94,3	91,7	87,5	81,7	58,4
30	95,8	93,4	89,0	84,3	61,5

Fonte: Lemos (2016) adaptado.

O gráfico demonstra que nos testes realizados as taxas de descoloração aumentaram com a concentração de H_2O_2 dentro do intervalo estudado, ocorrendo a melhor remoção de cor em cerca de 95,8% para pH de aproximadamente 7 e $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ de 1000 mg/L.

Os autores também ressaltam que há uma concentração máxima de H_2O_2 a partir da qual o aumento da eficiência de remoção cessa com o aumento da concentração de H_2O_2 . Segundo Chang *et al.* (2010), este efeito ocorre porque em elevadas concentrações, o peróxido consome os radicais hidroxila, dando origem ao radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$) com capacidade de oxidação reduzida e resultando na aceleração de consumo dos radicais $\text{OH}\bullet$ e redução das taxas de oxidação do poluente.

No que se trata do processo foto-fenton, o estudo buscou verificar a influência do pH e a relação ótima de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, onde foram realizados testes em pH 7 e em pH 3 variando a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 1 a 25, conforme mostra as tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Eficiências de descoloração da Fase I com a variação da $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ pH $\approx$ 7

		Eficiência de remoção do RR2 (mg/L)					
Tempo (min)	$[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$	1	5	10	15	20	25
1		29,5	13,8	9,6	7,9	12,7	8,0
2		25,2	14,0	18,3	8,8	13,8	8,7
3		27,4	14,0	11,8	9,9	13,9	9,9
4		20,2	15,2	15,1	11,3	16,1	10,3
5		26,7	15,4	18,5	11,4	17,4	10,9
10		28,9	17,3	17,2	14,4	26,4	16,1
15		30,9	18,9	25,0	17,8	32,7	18,7
20		31,3	20,9	26,4	21,4	38,0	25,5
25		34,6	22,9	27,8	24,2	42,2	26,0
30		36,0	25,0	30,3	27,6	45,3	28,5

Fonte: Lemos (2016) adaptado.

Tabela 6 - Eficiências de descoloração da Fase I com a variação da $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ pH $\approx$ 3

		Eficiência de remoção do RR2 (mg/L)					
Tempo (min)	$[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$	1	5	10	15	20	25
1		31,9	28,5	28,7	35,2	34,7	54,4
2		33,3	34,5	29,7	37,3	36,0	45,8
3		36,8	36,3	43,0	42,4	37,6	46,4
4		40,5	37,2	36,7	44,1	39,0	47,5
5		45,2	40,1	38,4	45,9	41,0	48,1

10	53,4	54,0	56,1	57,8	46,1	43,7
15	63,9	67,9	62,6	67,0	50,9	57,8
20	71,6	72,3	69,3	71,8	54,8	62,9
25	77,8	76,8	69,3	78,7	57,1	69,1
30	84,2	78,0	80,2	80,7	58,0	69,3

Fonte: Lemos (2016) adaptado.

Os experimentos demonstram que em pH igual 3 as eficiências de remoção são consideravelmente maiores que em pH em torno de 7, demonstrando assim a importância de baixos pHs para esta tecnologia. Dentre as explicações para o fenômeno, os autores apresentam a tese de Sassano (2008) que considera que o processo é catalisado por $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, íons que podem ser hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, e quando em pH maior que 6 os íons de ferro iniciam precipitação em forma de hidróxidos; e a tese de Parsons (2005) que defende que em pH maior que 3, a interação com o H_2O_2 é reduzida consideravelmente e em pH abaixo de 2,5 as espécies de Fe mantem-se solúveis.

A melhor relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, em pH ≈ 7 , obtida foi a de 20, com eficiência de 45,3% e, em pH ≈ 3 , foi a de 1 com eficiência de descoloração de 84, 2%.

Em artigo publicado da revista Química Nova, Nogueira *et al.* (2007) apresenta o processo Foto-Fenton como alternativa de único, pré ou pós- tratamento de efluentes e realiza levantamento bibliográfico resultando na Tabela 7.

Tabela 7 – Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/foto-Fenton.

Matriz	Alvo	Eficiência	Referência
Efluente de papelaria	carga orgânica carga orgânica	88% de remoção de COT 90% de remoção de COT após 15 min de reação	Perez, M.; Torrades, F.; Hortal, J. A. G.; Doménech, X.; Peral, J.; <i>Appl. Catal., B</i> 2002 , 36, 63. Torrades, F.; Pérez, M.; Mansilla, H. D.; Peral, J.; <i>Chemosphere</i> 2003 , 53, 1211.
Efluente de indústria petroquímica	Compostos fenólicos (CF) Gasolina e diesel	95% de degradação de CF Remoção média de 66 a 91% da carga orgânica após 4,5 h	Chen, J.; Rulkens, W. H.; Bruning, H.; <i>Water. Sci. Technol.</i> 1997 , 35, 231. Moraes, J. E. F.; Silva, D. N.; Quina, F. H.; Chiavone-Filho, O.; Nascimento, C. A. O.; <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2004 , 38, 3746.
Efluente de indústria de pesticidas	formetanato, etamidofos, propamocarb, midacloprid, oxamyl, endossulfan α - β , lufenuron, entre outros. DDT, DMDT, fenitrothion,	80% de remoção de COT após 2h de irradiação Degradação média de 90%	Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; <i>Z. Phys. Chem.</i> 1999 , 213, 67. Barbunsiki, K.; Filipek, K.; <i>Pol. J. Environ. Studies</i> 2001 , 10, 207.

	chlorfenvinphos entre outros		
Efluente de indústria de processamento de cortiça	Fenóis e compostos aromáticos	98% de remoção de COT e 75% de fenóis	Peres, J. A.; Heredia, J. B.; Domínguez, J. R.; <i>J. Hazard. Mater.</i> 2004 , <i>107</i> , 115.
Efluente de indústria farmacêutica	DQO (36,2 g de O ₂ /L)	Redução de 90% de DQO após 10 min de experimento	Martínez, N. S. S.; Fernandez, J. F.; Segura, X. F.; Ferrer, A. S.; <i>J. Hazard. Mater.</i> 2003 , <i>101</i> , 315.
Efluente de indústria de tintas	Carga orgânica	75% de remoção de COD	Silva, M. R. A.; Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P.; <i>Ecl. Quim.</i> 2004 , <i>29</i> , 19.
Efluente de indústria química	ácido <i>p</i> -nitrotolueno- <i>o</i> -sulfônico	redução de 95% de DQO	Bandara, J.; Pulgarin, C.; Peringer, P.; Kiwi, J.; <i>J. Photochem. Photobiol., A</i> 1997 , <i>111</i> , 253.

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; DBO5: Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias; COT: Carbono Orgânico Total; COD: Carbono Orgânico Dissolvido.

Fonte: Nogueira *et al.* (2007) adaptado

Nogueira *et al.* (2007) ressalta que Bandara e colaboradores estudaram o processo Foto-Fenton na degradação de ácido *p*-nitrotolueno-*o*-sulfônico – indústrias químicas -, onde verificaram a mineralização total do contaminante. No entanto, o processo é economicamente inviável nesta situação, pois o foto-fenton foi tomado como tratamento único e em 30 min obteve 60% de remoção de DQO e o restante como carga orgânica dificilmente degradada, o que torna o processo caro.

Souza (2005) analisou a tecnologia avançada Foto-fenton na degradação de Carbono Orgânico Total – COT - de águas residuárias de uma indústria de beneficiamento de castanha de caju. O experimento se deu em escala laboratorial, em um reator com refluxo aberto e dentre as conclusões obtidas neste estudo, tem-se que o processo Foto-Fenton apresentou ótimo desempenho na degradação do COT, as condições ótimas obtidas foram de pH entre 3 e 3,4 e temperatura constante de 30°C e as eficiências obtidas no sistema foram de 80% a mínima e de 95% a máxima.

Com base no exposto, pode-se observar que os Processos Oxidativos Avançados conseguem atingir elevadas eficiências e, assim, adequar-se as legislações pertinentes. Cunha (2014) defende que os POAs possuem aplicabilidade no tratamento de uma grande variedade de efluentes industriais, onde Bandala *et al.* (2008) aplicaram o processo Foto-Fenton em efluentes reais coloridos, chegando a obter eficiência de 62,6% em remoção de DQO e Sirtori *et al.* (2009 apud CUNHA, 2014) utilizaram o foto-fenton posterior ao tratamento biológico de águas residuais uma indústria farmacêutica, observando degradação total de ácido nalidixico e redução de toxicidade.

Cunha (2014) também lista como principal restrição da aplicação dos POAs em nível industrial os altos custos de energia e reagentes. Onde no processo Foto-fenton a utilização de catalisador torna o processo mais acessível economicamente, já no processo fotoquímico, uma solução de baratear o processo é a utilização de fotocatalisadores, que tenham como fonte de energia a luz solar. Doménech *et al.* (20001) e Freire *et al.* (2000) corroboram que os custos elevados limitam a aplicabilidade da tecnologia e acrescentam como fator limitante a formação de subprodutos, algumas vezes tóxicos, de reações. Naves (2009) aponta como desvantagem do foto-Fenton a necessidade de reduzir o pH do efluente à valores próximos de 3 e, posteriormente, neutralizar o efluente e destaca a importância de se otimizar a dosagem dos reagentes e melhorar o custo-benefício.

Com base nas informações discutidas anteriormente, foi elaborada a Tabela 8, a qual apresenta as principais alterações sofridas nas legislações, os principais métodos que podem ser utilizados no tratamento de efluentes, suas vantagens e desvantagens, bem como, as condições otimizadas para obtenção de uma maior eficiência, de acordo com o processo utilizado.

Tabela 8 – Resumo de resultados discutidos

Processo	Autor	Efluente tratado	Condições ótimas	Eficiência (%)	Vantagens	Desvantagens
Fotoquímico	Morais (2005)	Chorume de aterro sanitário	pH natural do efluente [H ₂ O ₂] = 2000 e 2200 mg/L	43% DQO 78,7% cor	Geralmente, não necessita de ajuste de pH; Utilizado como pré, pós ou único tratamento; Estabilidade térmica;	Necessidade de utilização de elevada quantidade de energia; Aplicação industrial pouco viável devido ao gasto energético;
	Lemos (2016)	Efluente sintético de corante RR2	pH natural do efluente [H ₂ O ₂] = 1000 mg/L	95,8% cor	Elevada reatividade;	Taxa de oxidação química limitada pela taxa de formação de radicais hidroxila;
Foto-Fenton	Morais (2005)	Chorume de aterro sanitário	pH entre 2,8 e 3,0 [H ₂ O ₂] = 2000 mg/L [Fe ²⁺] = 10 mg/L	32,9% DQO 84,10 % cor	Maior eficiência de degradação de poluentes;	Geração de lodo; Necessidade de reduzir o pH e, posterior, neutralização;

Lemos (2016)	Efluente sintético de corante RR2	pH 7 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$ pH 3 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 1$	45,3% cor 84,2% cor	Utilizado como pré, pós ou único tratamento; Maior quantidade de pesquisas; Elevada reatividade.	Possibilidade de precipitação de íons de ferro na forma de hidróxidos
Souza (2005)	Efluente de indústria de beneficiamento de castanha	pH entre 3 e 3,4 Temp 30°C	80% COT (min) 95% COT (máx)		
Bandala et al. (2008)	efluentes reais contendo corante azo	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$	62,6% DQO 56% cor		

Fonte: Autor (2018).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A nível de legislação federal, a Resolução CONAMA nº 430/11 apresentou diversas definições não abordadas anteriormente com o objetivo de tornar suas disposições mais claras, inseriu dentre as suas condições e padrões de lançamento de efluentes, os parâmetros de DBO, benzeno, estireno, etilbenzeno, tolueno e xileno. Além disso, abordou critérios de toxicidade para os efluentes que possam causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos.

Vale ressaltar que a resolução abordou as condições e padrões para efluentes provenientes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários, demonstrando, assim, consideração pelas peculiaridades do setor de saneamento e sendo um considerável avanço para legislação nacional.

Em nível de legislação estadual, a Resolução COEMA nº 02 / 2017 trouxe a definição de 33 terminologias importantes para a eliminação de possíveis ruídos no entendimento, entre elas as de efluentes sanitários e não sanitários e de lançamento direto e indireto, possui uma abordagem mais profunda no que se refere ao reuso, apresentando diretrizes, critérios e parâmetros para as diferentes modalidades de reuso. Além disso, resolução foi segmentada baseada nos conceitos de lançamentos diretos e indiretos e nos tipos de efluentes, sanitários ou não sanitários, com o objetivo principal de ser mais clara nas definições das condições e padrões de lançamento.

A revisão vem com disposições mais claras e restritivas no que se trata da definição de condições e padrões de lançamento de efluentes e de reuso, traz em suas disposições gerais que o empreendedor deverá informar a qualidade do corpo receptor, curso hídrico ou solo, durante o processo de licenciamento, e a caracterização de seus efluentes, quando em processo de obtenção de licença de operação. Estas determinações visam acompanhar e monitorar o corpo receptor e qualidade do efluente demonstrando uma maior preocupação com os recursos hídricos.

Os processos oxidativos avançados são uma alternativa eficiente para o tratamento de águas residuais e podem ser aplicados como pré e pós tratamento. Ao ser aplicado como pré-tratamento, tem como principal vantagem aumentar a biodegradabilidade dos poluentes presentes no efluente e consequente melhoria de remoção de poluentes das operações unitárias posteriores, já como pós-tratamento tem como finalidade realizar o polimento do efluente, buscando eliminar os poluentes recalcitrantes.

A eficiência dos Processos Oxidativos Avançados na remoção de contaminantes é influenciada por fatores como a composição química dos efluentes, parâmetros operacionais, concentrações de reagentes, pH do meio, relação entre catalisadores e oxidantes, entre outros aspectos que vem incentivando diversas pesquisas. Vale ressaltar a importância de estudos de otimização a cada projeto, tratamento de diferentes tipos de efluentes, com o objetivo de identificar qual o melhor processo a ser utilizado e de otimizar os aspectos que exercem influência nestes processos.

Os processos oxidativos podem ser utilizados em efluentes de diversas indústrias e de diversas atividades e conseguem atingir elevadas eficiências. Estudos apontam que a tecnologia apresenta aplicabilidade nas indústrias, no entanto, apresenta como principal restrição o consumo energético, quantidade de reagentes utilizados, tornando o processo caro. Estudos em busca de alternativas de barateio da tecnologia têm sido realizados com principal objetivo de tornar a tecnologia mais acessível e, conseqüentemente, ter a sua utilização facilitada e níveis de eficiência acrescidos. Dentre os fatores de maior custo, tem-se o consumo energético, este pode ser reduzido com a aplicação de tecnologias solares reduzindo assim a energia necessária para geração de radiação UV.

REFERÊNCIAS

ARSLAN, A. I.; BALCIOGLU, I. A. - **Degradation of Remazol Black B dye and its simulated dyebath wastewater by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media.** Coloration Technology. V117 (2001), p.38-42.

APLIN, R.; WAITE, T. D. - **Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes.** Water Science and Technology. V42 N5-6 (2000), p.345-354.

CAMEL, V.BERMOND, A. **The use of ozone and associated oxidation process in drinking water treatmente.** Water Research. 1998

BANDALA, E. R.; PELÁEZ, M. A.; GARCÍA-LÓPEZ, A. J.; SALGADO, M. D.; MOELLER, G. **Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes.** Chemistry Engineering and Processing, v. 47, p. 169-176, 2008.

BRASIL. (2005). CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília. DF.

BRASIL. (2011). CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, completa e altera a Resolução nº 357, de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília. DF.

CHANG, M.W.; CHUNG, C.C.; CHERN, J. M.; CHEN, T. S. **Dye decomposition kinetics by UV/H2O2: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology.** Chemical Engineering Science, v. 65, p. 135-140, 2010.

CUNHA, P.C.R; ARAÚJO, K.S; MALPASS, G. R. P; URIAS, P. M. **Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicações no Tratamento de Águas Residuais e Efluentes Industriais.** Belo Horizonte: IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 9 p, 2014.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes.** In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

EFLUENTES: RESOLUÇÃO CONAMA 430/2011, O QUE MUDOU? São Paulo: Revista Mf, 22 fev. 2012. Disponível em: <<http://meiofiltrante.com.br/internas.asp?id=12652&link=noticias>>. Acesso em: 18 mar. 2018.

FIGUEIREDO, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. **PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL.** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, [s.l.], v. 18, n. 1, p.79-91, 7 abr. 2014. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>.

FREIRE, S.R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** Química Nova. V.23, p. 504-511, 2000.

GUISE, L. M. T. - **Estudo da Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis por Radiação Ultravioleta.** Dissertação (Mestrado em Química Têxtil). Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal, 2003.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 449-505, 2000.

HASSEMER, Maria E.N. **Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂ – Para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil.** Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

LEMOS, Victória Fernandes. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados no Pós-Tratamento de reatores anaeróbios e microaeróbios tratando corante Azo RR2.** 2016. 88 f. TCC (Graduação em Engenharia Ambiental). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

MACHADO, G. C. X. M. P. **Tratamento de efluentes de serviço de saúde por processos oxidativos avançados.** 2014. 106 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MALIK, P. K.; SANYAL, S. K. - **Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process.** Separation and Purification Technology. v.36, p.167-175, 2004.

MARTINS, L.M.; SILVA, C.E.; NETO, J.M.M.; LIMA, A.S.; MOREIRA, R.F.P.M. **Aplicação de Fenton, Foto-fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC.** Eng. Sanit Ambient, v.16, n.3, p.261-270, 2011.

MORAES, Larissa Arianá Roveroni. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos.** 2010. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Cap. 62.

MORAIS, J. L. de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2005.

NAVES, Fabiano Luiz. **Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados.** 2009. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

NOGUEIRA, Raquel F Pupo et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton.** Química Nova, Araraquara, v. 30, n. 2, p.400-408, 2007.

PARSONS, S. **Advanced oxidation process for water treatment**. 2nd ed. United Kingdom, 2005.

QUEIRÓS, Ana Rhennara Silva. **Alteração da Legislação do Estado do Ceará relativa aos padrões de lançamento de efluentes líquidos e seu impacto no programa de automonitoramento**. 2017. 51 f. TCC (Graduação em Engenharia Ambiental). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative**. Bioresource Technology, v. 77, p. 247-255, 2001.

SANZ, Josu; LOMBRAÑA, José Ignacio; LUIS, Ana de. **Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias**. Afinidad, Espanha, v. 70, p.25-33, mar. 2013.

SASSANO, F. C. N. **Integração entre os Processos Foto Fenton e Lodo Ativado no Tratamento de Efluentes contendo Compostos Orgânicos Recalcitrantes**. 2008. 87 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SEMACE. Superintendência Estadual do Meio Ambiente. **Portaria N° 097**, de 03 de abril de 1996. Dispõe sobre condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por qualquer fonte poluidora. CE. 1996.

SEMACE. Superintendência Estadual do Meio Ambiente. **Portaria N° 154**, de 22 de Julho de 2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. CE. 2002. 51

SEMACE. Superintendência Estadual do Meio Ambiente. **Portaria N° 151**, de 25 de Novembro de 2002. Dispõe sobre normas técnicas e administrativas necessárias à execução e acompanhamento do automonitoramento de efluentes líquidos industriais. CE. 2002.

SEMACE. Superintendência Estadual do Meio Ambiente. **Portaria N° 111**, de 05 de Abril de 2011. CE. 2011.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, SP, Brasil, 2006.

SOUZA, Kátia Regina. **Degradação foto-fenton de carbono orgânico total em efluentes da indústria de beneficiamento de castanha de caju**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004. (Caderno Temático, v.3)2. Disponível em: < <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 08 mar. 2018.