

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**TRATAMENTO DE EFLUENTE LÁCTEO POR REAÇÃO FOTO-FENTON
SEGUIDO DE ELETROCOAGULAÇÃO**

LUANA BRAUN

TOLEDO – PR - BRASIL

2018

LUANA BRAUN

TRATAMENTO DE EFLUENTE LÁCTEO POR REAÇÃO FOTO-FENTON
SEGUIDO DE ELETROCOAGULAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Monitoramento e Controle Ambiental.

Orientadora: Prof. Dr^a. Daniela Estelita Goes Trigueros

Co-orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

TOLEDO – PR - BRASIL

2018

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e coragem durante toda esta caminhada.

Aos meus pais Jackson José Braun e Ana Elisabete Liesenfeld Braun, que sempre acreditaram em mim e me apoiaram em todos os momentos.

Ao meu irmão Andrei Braun, por estar sempre presente e torcendo pelo meu sucesso.

Ao meu companheiro Matheus Philippsen Pereira da Silva, que esteve ao meu lado durante toda esta trajetória, me incentivando a continuar mesmo quando a saudade tomou conta. Obrigada pela compreensão da minha ausência e pelas palavras de apoio e amor.

A minha orientadora, professora Dr^a. Daniela Estelita Goes Trigueros e ao meu co-orientador, professor Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, agradeço pela compreensão, auxílio e confiança depositada para a realização desta pesquisa. Muito obrigada pela disponibilidade em me orientar e por todos os conhecimentos compartilhados.

A todos os professores do programa de Pós Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos.

Aos colegas de pós-graduação, Isabela Dall' Oglio, Poliane Locatelli, Meline Gurtat, Caroline Ribeiro, Júnior Staudt, e João Paulo de Andrade pela amizade.

A Aline Roberta de Pauli pela amizade, ensinamentos, auxílio e disponibilidade durante toda a pesquisa.

À equipe técnica e colegas de laboratório, pela colaboração durante a pesquisa.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação e estiveram presentes na realização deste trabalho.

A todos, muito obrigada!

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	vi
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivos Específicos.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Produção leiteira	6
3.2 Efluente lácteo	7
3.3 Legislação ambiental	9
3.4 Tratamento de efluentes lácteos	10
3.5 Processos Oxidativos Avançados	12
3.5.1 Foto-Fenton	15
3.5.2 Influência das condições operacionais	18
3.5.2.1 Influência do pH	18
3.5.2.2 Influência da concentração de peróxido de hidrogênio	18
3.5.2.3 Influência da concentração de íons ferrosos	19
3.5.2.4 Influência da irradiação	19
3.6 Tratamento eletroquímico	20
3.6.1 Eletrocoagulação	21
3.6.2 Influência das condições operacionais	24
3.6.2.1 Densidade de corrente	24
3.6.2.2 pH da solução	25
3.6.2.3 Condutividade	26
3.6.2.4 Disposição dos eletrodos	26
3.6.2.5 Material do eletrodo	27
3.6.2.6 Tempo de eletrólise	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Coleta do efluente	29
4.2 Reagentes	29
4.3 Medidas analíticas	29
4.3.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	30
4.3.2 Determinação de turbidez	30
4.3.3 Determinação de cor	31

4.3.4	Determinação do pH	31
4.3.5	Determinação de sólidos	32
4.3.6	Determinação da massa de lodo	33
4.3.7	Determinação dos elementos Cl, Ca, K, Zn e Fe	33
4.3.8	Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	34
4.4	Procedimento experimental para a reação foto-Fenton	35
4.5	Procedimento experimental para a reação de eletrocoagulação	36
4.6	Planejamento experimental Box-Behnken Design	37
4.7	Abordagens de maximização das respostas experimentais	40
4.8	Bioensaio de toxicidade aguda	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Caracterização inicial do efluente	44
5.2	Tratamento do efluente por reação foto-Fenton	44
5.2.1	Planejamento experimental Box-Behnken Design	44
5.2.2	Maximização da remoção de DQO e COD	55
5.2.2.1	Função desejabilidade global	55
5.2.2.2	Modelo de regressão	56
5.2.2.3	Respostas experimentais nas condições de maximização	58
5.3	Tratamento do efluente por eletrocoagulação	59
5.3.1	Planejamento experimental Box-Behnken Design	59
5.4	Tratamento por reação foto-Fenton seguida de eletrocoagulação	68
5.5	Caracterização final do efluente	77
5.6	Bioensaios de toxicidade	79
6	CONCLUSÃO	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Produção leiteira no Brasil no período de 1975 a 2016.....	6
Figura 3.2. Processo produtivo das indústrias de produtos lácteos.....	8
Figura 3.3. Classificação dos POAs em função de faixas de comprimento de onda.	20
Figura 3.4. Hidrólise do alumínio em função do pH.....	23
Figura 4.1. Esquema do foto reator em sistema batelada	35
Figura 4.2. Esquema do reator de eletrocoagulação em sistema batelada	36
Figura 5.1. Gráfico Pareto dos efeitos linear (q_i) e quadrático (q_i^2) de H_2O_2 (q_1), Fe^{2+} (q_2), pH inicial (q_3) e suas interações ($q_i:q_j$) durante o tratamento UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 segundo a remoção de (A) remoção de DQO e (B) remoção de COD.	46
Figura 5.2. Contribuição dos efeitos significativos para a reação foto-Fenton segundo as respostas experimentais remoção de DQO e COD.....	49
Figura 5.3. Análise dos resíduos do modelo de regressão ajustado aos dados experimentais de remoção de DQO e COD do processo foto-Fenton: (a) Distribuição da probabilidade normal dos resíduos; (b) Resíduos em função do número da corrida experimental; (c) Valores previstos em função dos valores observados; (d) Resíduos em função dos valores previstos.....	52
Figura 5.4. Superfície de resposta da remoção de DQO prevista para o tratamento UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 por 180 min em função: (a) da concentração de H_2O_2 e pH com 300 mg L ⁻¹ de Fe^{2+} ; (b) da concentração de Fe^{2+} e pH com 10000 mg L ⁻¹ H_2O_2 ; (c) das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} em pH3.....	53
Figura 5.5. Superfície de resposta da remoção de COD prevista para o tratamento UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 por 180 min em função: (a) da concentração de H_2O_2 e pH com 300 mg L ⁻¹ de Fe^{2+} ; (b) da concentração de Fe^{2+} e pH com 10000 mg L ⁻¹ H_2O_2 ; (c) das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} em pH3.....	54
Figura 5.6. Perfis dos valores preditos pela função desejabilidade para o processo foto-Fenton	55
Figura 5.7. Gráfico Pareto dos efeitos linear (q_i) e quadrático (q_i^2) referentes a densidade de corrente (q_1), tempo (q_2), pH inicial (q_3), e suas interações ($q_i:q_j$) durante o tratamento por eletrocoagulação segundo a (a) remoção de DQO e (b) remoção de COD	61
Figura 5.8. Análise dos resíduos do modelo de regressão ajustado aos dados experimentais de remoção de DQO e COD do processo eletrocoagulação: (a) Distribuição da probabilidade normal dos resíduos; (b) Resíduos em função do número da corrida experimental; (c) Valores previstos em função dos valores observados; (d) Resíduos em função dos valores previstos.....	63
Figura 5.9. Perfis dos valores preditos pela função desejabilidade para o processo de eletrocoagulação.	64
Figura 5.10. Superfícies de resposta da remoção de DQO e COD prevista para o tratamento por eletrocoagulação em função: (a) Tempo de reação e Densidade de corrente em pH inicial 7; (b) Densidade de corrente e pH inicial durante 35 min de reação; (c) pH inicial e Tempo de reação sob 85,71 A m ⁻² de densidade de corrente.....	65

Figura 5.11. Contribuição dos efeitos significativos para o processo de eletrocoagulação segundo a remoção de DQO e COD.	66
Figura 5.12. Evolução do pH da reação em função do tempo de eletrólise em duas condições de maximização: C1 (85,71 A m ⁻² e 35 min) e C2 (107,14 A m ⁻² e 60 min).	67
Figura 5.13. Cinética da quantidade residual de H ₂ O ₂ na condição de maximização da remoção de DQO: 14000 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; 198 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ e pH 3,5.	70
Figura 5.14. Gráficos Pareto dos efeitos linear (q _i), quadrático (q _i ²) e de interação (q _i :q _j) da densidade de corrente (q ₁) e do tempo de reação eletroquímica (q ₂) durante pós-tratamento por eletrocoagulação.	72
Figura 5.15. Valores médios ± erro padrão das respostas experimentais obtidas nos ensaios de pós-tratamento definidos por planejamento BBD 3 ²	73
Figura 5.16. Superfícies de resposta da remoção de DQO, COD e Fe ²⁺ prevista para o pós-tratamento eletrocoagulação em função do Tempo de reação e Densidade de corrente em pH inicial 2,95.	74
Figura 5.17. Perfis simulados pela abordagem de maximização da função desejabilidade global e individual das respostas remoção de DQO, COD e Fe ²⁺	76
Figura 5.18. Evolução do pH da reação em função do tempo de eletrólise em duas condições de maximização: C1 (85,71 A m ⁻² e 35 min) e C2 (107,14 A m ⁻² e 60 min).	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Potencial redox dos principais agentes oxidantes _____	13
Tabela 3.2. Principais sistemas de POAs _____	13
Tabela 4.1. Parâmetros e métodos utilizados na caracterização do efluente lácteo _____	30
Tabela 4.2. Nível e valor real das variáveis estudadas no processo foto-Fenton _____	38
Tabela 4.3. Nível e valor real das variáveis estudadas no processo de eletrocoagulação _____	38
Tabela 4.4. Matriz do planejamento experimental Box-Behnken Design _____	39
Tabela 4.5. Composição da solução Meyer _____	42
Tabela 5.1. Caracterização inicial do efluente lácteo _____	44
Tabela 5.2. Valores reais definidos para o planejamento Box-Behnken Design e dados experimentais obtidos pelo processo UV/Fe ⁺² /H ₂ O ₂ _____	45
Tabela 5.3. Estatística das réplicas do ponto central do BBD definido para foto-Fenton _____	46
Tabela 5.4. ANOVA dos fatores e regressão dos dados de remoção de DQO obtidos nos ensaios de foto-Fenton _____	48
Tabela 5.5. ANOVA dos fatores e regressão dos dados de remoção do COD obtidos nos ensaios de foto-Fenton _____	48
Tabela 5.6. Condição estimada pela maximização do modelo, valores preditos e observados nos ensaios foto-Fenton _____	58
Tabela 5.7. Valores reais definidos para o planejamento Box-Behnken Design e dados experimentais obtidos pelo processo de eletrocoagulação _____	59
Tabela 5.8. Estatística das réplicas do ponto central do BBD definido na eletrocoagulação _____	60
Tabela 5.9. ANOVA dos fatores e regressão dos dados de remoção de DQO obtidos nos ensaios de eletrocoagulação _____	61
Tabela 5.10. ANOVA dos fatores e regressão dos dados de remoção de COD obtidos nos ensaios de eletrocoagulação _____	62
Tabela 5.11. Condição experimental, valores predito e observado nos ensaios de eletrocoagulação _____	67
Tabela 5.12. Caracterização do efluente ao final da reação foto-Fenton por 120 min _____	69
Tabela 5.13. Nível e valor real das variáveis estudadas no pós-tratamento por eletrocoagulação _____	70
Tabela 5.14. Valores reais definidos para o planejamento BBD 3 ² e respostas experimentais obtidas no pós-tratamento por eletrocoagulação _____	70
Tabela 5.15. Estatística das réplicas do ponto central do BBD 3 ² definidos para os ensaios de foto-Fenton seguido de eletrocoagulação _____	71
Tabela 5.16. Resultados do ajuste do modelo de regressão às respostas experimentais dos ensaios de pós-tratamento definidos no planejamento BBD 3 ² _____	73

Tabela 5.17. Maximização e simulação do modelo e resposta prevista no ensaio de pós-tratamento _____	75
Tabela 5.18. Condição experimental, resposta predita e observada no pós-tratamento	76
Tabela 5.19. Caracterização final do efluente tratado por reação foto-Fenton seguido de eletrocoagulação _____	78
Tabela 5.20. Mortalidade de Artemia salina em função da diluição (%) e CL ₅₀ estimados para os tratamentos do efluente lácteo _____	79

BRAUN, Luana. Tratamento de efluente lácteo por reação foto-Fenton seguido de eletrocoagulação. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Química. 102 p. 2018. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo do tratamento de efluente lácteo a partir dos processos foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺) e eletrocoagulação, visando à obtenção de parâmetros físico-químicos abaixo dos valores padrões de descarte em corpos hídricos em conformidade com as legislações ambientais. A partir de um número reduzido de ensaios atingiu-se a região de maximização de respostas experimentais remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COD) e ferro remanescente na solução (Fe²⁺). Foi aplicado um planejamento de experimentos chamado Box-Behnken Design (BBD) que possibilita a aplicação da metodologia de superfície de resposta. Foi realizado um total de 48 ensaios experimentais de tratamento do efluente lácteo. Dentre estes, no tratamento do efluente por reação foto-Fenton, realizaram-se 17 ensaios planejados (BBD 3³) para a determinação da região de maximização de ambas as respostas DQO e COD; seguidos de 3 ensaios independentes para a certificação das condições experimentais de maximização da superfície de ambas as respostas. Na sequência, para o tratamento por eletrocoagulação, foram realizados outros 17 ensaios planejados (BBD 3³), acrescidos de 2 ensaios independentes. Na combinação de ambos os processos foi realizado um planejamento de 7 ensaios (BBD 3²), além de 2 ensaios experimentais independentes. As melhores condições do processo foto-Fenton forneceram as remoções: 61% de DQO e 72% de COD; enquanto o processo de eletrocoagulação resultou em: 51% e 20% para a DQO e COD, respectivamente. A aplicação do processo de eletrocoagulação após o processo foto-Fenton resultou nas remoções de 92% de DQO (170 mg L⁻¹) e 88% de COD (72 mg L⁻¹), também assegurando valores de outros parâmetros físico-químicos dentro dos limites de descarte estabelecidos pelas legislações ambientais. O descarte do efluente tratado pela combinação dos processos foto-Fenton e eletrocoagulação mostra-se ambientalmente seguro, uma vez que bioensaios de toxicidade aguda por *Artemia salina* indicaram uma redução na sua toxicidade.

Palavras-Chave: Box-Behnken Design; Foto-Fenton; Efluente lácteo; Eletrocoagulação; Toxicidade.

BRAUN, Luana. Treatment of dairy effluent by photo-Fenton reaction followed by electrocoagulation. 102 p. 2018. West Parana State University.

ABSTRACT

This paper presents a study of the treatment of dairy effluent from photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺) and electrocoagulation processes, aiming to obtain physico-chemical parameters below the standard values for disposal in water bodies according to environmental legislation. From a small number of assays the maximization region of experimental responses was reached to removal of Chemical Oxygen Demand (COD), Total Organic Carbon (TOC) and iron remaining in the solution (Fe²⁺), using a experiments called Box-Behnken Design (BBD) that enables the application of the response surface methodology. A total of 48 assays were carried out in the treatment of dairy effluent. Among these, in the treatment of effluent by photo-Fenton reaction, 17 planned assays (BBD 3³) were carried out to determine the maximization region of both COD and TOC responses; followed by 3 independent assays for the certification of experimental conditions for surface maximization of both responses. Then, for the treatment of the effluent by electrocoagulation, another 17 planned assays (BBD 3³) were performed, with 2 more independent assays. In the combination of both processes, 7 assays were performed (BBD 3²), in addition to 2 independent assays. The best conditions of the photo-Fenton process provided the removal rates: 61% COD and 72% TOC; while the electrocoagulation process resulted in: 51% and 20% for COD and TOC, respectively. The application of the electrocoagulation after the photo-Fenton process resulted in the removal of 92% COD (170 mg L⁻¹) and 88% TOC (72 mg L⁻¹), also assuring values of other physicochemical parameters within the limits of discarding established by the environmental legislations. The disposal of the effluent treated by the combination of both processes is environmentally safe, since bioassays of acute toxicity by *Artemia salina* indicated their low toxicity.

Key-words: Box-Behnken Design; Photo-Fenton; Dairy effluent; Electrocoagulation; Toxicity.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da produtividade e, conseqüentemente da quantidade de substâncias nocivas ao meio ambiente e a saúde humana, que advém do crescimento industrial, traz consigo a necessidade de tratamento e gerenciamento de efluentes cada vez mais eficientes para seu adequado descarte. Para isso, legislações tornam-se fundamentais na fiscalização de impactos ambientais, impondo restrições às indústrias quanto ao lançamento e descarte de efluentes em corpos hídricos. Para atender a essa necessidade, a comunidade acadêmica vêm avaliando e estudando os diversos processos de tratamento sob diferentes aspectos, seja de viabilidade técnica e/ou econômica, com o objetivo de aprimorar e propor tecnologias e metodologias que sejam capazes de minimizar os riscos ambientais inerentes à geração e/ou descarte de efluentes industriais.

Dentre os diversos setores produtivos, as indústrias de laticínios destacam-se pela diversidade de produtos finais e, portanto pelo volume de efluente gerado durante o beneficiamento da matéria prima. Em geral, os efluentes da indústria de lácteos possui elevada concentração de matéria orgânica, advindo dos constituintes do leite, além de detergentes e desinfetantes utilizados para a lavagem dos equipamentos (KOLHE *et al.*, 2002). O leite bovino, por exemplo, é composto por aproximadamente 87,2% de água; 4,9% de lactose; 3,5% de proteínas; 3,7% de lipídios e 0,7% de sais minerais (MICHEAL, 1981). Essa composição impulsionou pesquisas sobre as potencialidades acerca da aplicação de subprodutos do leite, tais como o soro de leite e o permeado de soro de leite, na produção de biomassa celular, etanol, ácido acético e outros produtos biotecnológicos (TRIGUEROS *et al.*, 2016). Contudo, embora o reaproveitamento seja uma alternativa viável, existe o efluente final que precisa de tratamento para atender ao índice aceitável de lançamento em corpos hídricos.

No tratamento de efluentes lácteos são utilizados os métodos físico-químicos convencionais, seguidos de processos biológicos (KÁRPÁTI *et al.*, 1995; RUSTON, 1993), apesar da desvantagem dessa aplicação ser o acúmulo de lipídios, principalmente de ácidos graxos, que pode inibir a digestão anaeróbia (DEMIREL *et al.*, 2005). Por outro lado, os Processos Oxidativos Avançados têm mostrado resultados satisfatórios no tratamento de efluentes que apresentam alta

carga orgânica (KHENNAOUI *et al.*, 2017; AMOR *et al.*, 2015; MÓDENES *et al.*, 2012a).

Os Processos Oxidativos Avançados (MUNTER, 2001) são eficientes na degradação de compostos orgânicos (GILPAVAS *et al.*, 2017; BILINSKA *et al.*, 2016), transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos e/ou transformando as substâncias recalcitrantes em biodegradáveis (MALATO *et al.*, 2000). São processos que envolvem a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um forte oxidante ($E^{\circ}_{\text{OH}}=2.80 \text{ V}$), e outros radicais intermediários ($E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_2}=1.78 \text{ V}$) (DOMÈNECH *et al.*, 2001; GLIGOROVSKI *et al.*, 2015), os quais reagem com as moléculas do poluente durante as reações químicas ou fotoquímicas. As diferentes reações de oxidação que geram os radicais ($\cdot\text{OH}$) classificam os Processos Oxidativos Avançados em: reações Fotólise (UV, UV-Vis ou Solar) (MONTEAGUDO *et al.*, 2011), reações Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) (KHATAEE *et al.*, 2015) e reações foto-Fenton (UV-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) (MÓDENES *et al.*, 2012b; GIRI & GOLDBER, 2014).

Em função das características físico-químicas do efluente submetido ao tratamento Fenton ou foto-Fenton e das condições experimentais, as reações de oxidação podem provocar a precipitação de ferro, reduzindo a disponibilidade de íons férrico responsáveis – na presença de peróxido de hidrogênio –, pela formação de radicais hidroxila (DE LAAT *et al.*, 2004; SOARES *et al.*, 2014; MANENTI *et al.*, 2014). A constante disponibilidade de íons férrico ao longo da reação pode ser alcançada pela indução de complexos ferrosos durante o processo (SOARES *et al.*, 2015; MANENTI *et al.*, 2015; RUALES-LONFAT *et al.*, 2016).

Além disso, a reação foto-Fenton pode não proporcionar o decréscimo desejado nas concentrações de compostos tais como cloretos, fosfatos, sulfatos, nitrogênio amoniacal, ressaltando-se que o ferro remanescente em solução torna necessária a combinação com outros processos de tratamento (MÓDENES *et al.*, 2012a; PRAZERES *et al.*, 2013), de tal forma que a caracterização final do efluente alcance o limite mínimo para o descarte.

A combinação sequencial do processo foto-Fenton e da eletrocoagulação tem sido estudada no tratamento de efluentes provenientes de diferentes

indústrias geradoras de efluentes (FLORES *et al.*, 2018; MÓDENES *et al.*, 2012a; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017). Pelo processo de eletrocoagulação, a corrente elétrica aplicada proporciona a geração de hidróxidos metálicos que são responsáveis pela desestabilização e remoção de muitas espécies remanescentes em solução (SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009; MOLLAH *et al.*, 2004).

No presente estudo alguns testes preliminares foram realizados para verificar a tratabilidade de um efluente lácteo por reação foto-Fenton convencional e reação foto-Fenton com indução do complexo ferrioxalato ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$). Diante das mesmas condições experimentais, ambos os processos mostraram-se similares segundo a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e do Carbono Orgânico Dissolvido (COD).

Dentro do contexto, o trabalho apresenta o tratamento de um efluente lácteo pelos processos foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺) e eletrocoagulação, isolados e combinados. Propõe-se a maximização das respostas experimentais (DQO, COD e Fe²⁺) por meio da metodologia de superfície de resposta (MSR) definida a partir de planejamento experimental do tipo Box-Behnken Design (BBD). As variáveis independentes investigadas na reação foto-Fenton foram: pH inicial da solução e as concentrações adicionadas de H₂O₂ e de Fe²⁺; e no processo de eletrocoagulação foram: pH inicial da solução, densidade de corrente elétrica e tempo de reação eletroquímica. Além disso, testes de toxicidade foram realizados a fim de verificar os efeitos tóxicos em sistemas biológicos, causados pela presença de possíveis subprodutos formados durante o tratamento. Especificamente, nesse estudo comprova-se que experimentos planejados e a aplicação da ferramenta de otimização ou programação matemática fornecem informações fundamentais para a maximização de respostas experimentais, sem a necessidade de um número elevado de ensaios.

O desenvolvimento desse trabalho justifica-se pela constante demanda por tecnologias e metodologias aprimoradas de tratamento de efluentes em geral, seja a partir de processos conhecidos pela sua fácil aplicabilidade, menor custo de tratamento ou eficiência, seja a partir da combinação de processos capazes de alcançar padrões de lançamento de efluente em corpos hídricos.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do estudo consiste no tratamento de efluente lácteo a partir da reação foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺) seguido de eletrocoagulação, de modo que assegure os parâmetros físico-químicos com padrões de descarte em corpos hídricos segundo legislações ambientais.

2.1 Objetivos Específicos

Busca-se as condições experimentais da reação foto-Fenton (pH inicial da solução e concentrações de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos), bem como da eletrocoagulação (pH inicial da solução, densidade de corrente elétrica e tempo de eletrólise) que garantem a máxima remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e de Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Estas respostas experimentais foram determinadas pois a redução da fração orgânica pode ser representada pela DQO e a mineralização/biodegradabilidade dos compostos pela remoção de COD. Para ambos os tratamentos realizados isoladamente, busca-se o número mínimo de experimentos planejados que possibilite a aplicação da metodologia de superfície de resposta (MSR). Procura-se confirmar experimentalmente as respostas previstas pela MSR a partir de ensaios independentes, a fim de que tais condições experimentais sejam utilizadas no tratamento do efluente lácteo por reação foto-Fenton, seguida de eletrocoagulação, que assegure os valores aceitáveis de DQO, COD e Fe²⁺ para descarte final.

Os objetivos supracitados foram divididos nas seguintes etapas:

- Caracterização físico-química inicial do efluente lácteo;
- Planejamento experimental BBD 3³ para os ensaios de foto-Fenton;
- Planejamento experimental BBD 3³ para os ensaios de eletrocoagulação;
- Análise estatística dos resultados experimentais de ambos BBD 3³; estimativa dos efeitos das variáveis independentes; variância experimental; ANOVA; ajuste e validação de modelo de regressão;

- Uso da MSR: maximização das respostas experimentais remoção de DQO e COD;
- Ensaios experimentais independentes nas condições de maximização das respostas experimentais;
- Planejamento experimental BBD 3² para os ensaios de foto-Fenton, seguido de eletrocoagulação;
- Análise estatística dos resultados experimentais do BBD 3²; estimativa dos efeitos das variáveis independentes; variância experimental; ANOVA; ajuste e validação de modelo de regressão;
- Ensaio experimental independente na condição de maximização das respostas experimentais remoção de COD; DQO e Fe²⁺;
- Caracterização físico-química final do efluente lácteo;
- Estimativa de CL₅₀ a partir de ensaios experimentais de toxicidade aguda no efluente tratado por reação foto-Fenton e eletrocoagulação, isolados e combinados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção leiteira

Principalmente, após a Revolução Industrial, ocorreu a expansão das indústrias dos mais diversos segmentos. Dente elas, as indústrias de laticínio que envolvem uma ampla cadeia produtiva, sendo de suma importância no desenvolvimento econômico dos países. A produção de leite no Brasil vem crescendo, conforme indica os dados do período de 1975 a 2016 (Figura 3.1). Segundo a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), em 2016 o Brasil ocupou a sexta posição no ranking mundial de países produtores de leite, atrás da União Europeia, Índia, Estados Unidos, China e Paquistão.

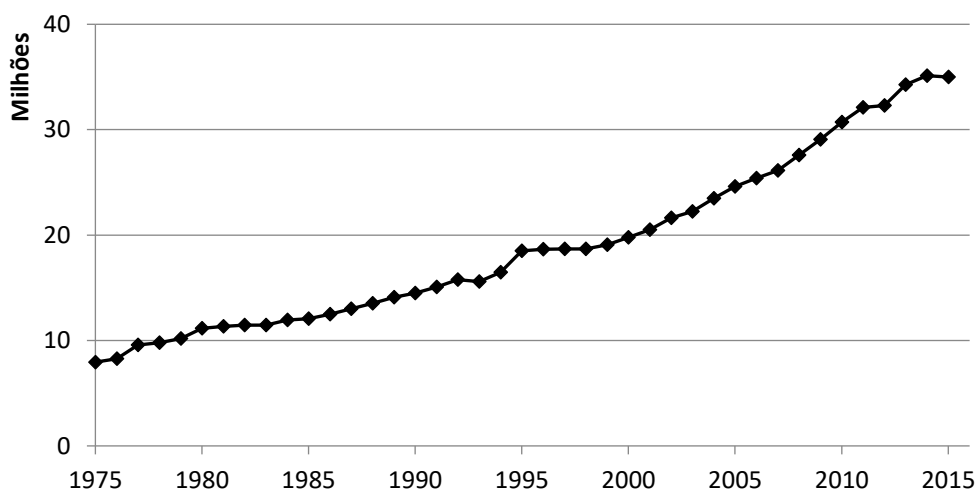


Figura 3.1. Produção leiteira no Brasil no período de 1975 a 2016.

Fonte: Adaptado do IBGE, 2016.

A região sul do Brasil, que corresponde aos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, é a região com maior volume de leite produzido, sendo responsável por 37,1% da produção nacional. O Paraná ocupa a segunda posição no ranking dos estados produtores de leite, com 4,7 bilhões de litros, e tem o município com maior produção, Castro, que alcançou 250 milhões de litros em 2016 (IBGE, 2016). O estado de Minas Gerais ocupa a primeira posição nacional, com 8,97 bilhões de litros, e representa 26,7% da produção brasileira.

3.2 Efluente lácteo

O processamento da matéria-prima nas indústrias de laticínios envolve significativas quantidades de água, resultando em grande volume de efluentes que necessitam de um adequado tratamento. Estima-se a geração de 6 a 10L de águas residuárias por litro de leite processado, dependendo do processo empregado (KOLHE & PAWAR, 2011), podendo ser até 4% deste total de perda de leite *in natura* (VLYSSIDES *et al.*, 2012).

A composição do leite bovino pode variar devido a alguns fatores, como: raça, idade do animal, tipo de alimentação, clima, dentre outros. Contudo, sua composição percentual média é de aproximadamente 87,2% de água, 4,9% de lactose, 3,5% de proteínas, 3,7% de lipídios e 0,7% de sais minerais (SHARM & JOSHI, 1992; MICHEAL, 1981).

A lactose é um dissacarídeo e é o principal carboidrato presente no leite. Nos processos de fabricação de produtos lácteos, a lactose é fundamental para a fermentação, e como resultado da atividade das bactérias do ácido láctico, é degradado em glicose e galactose (WOUTERS *et al.*, 2002).

A caseína é a proteína que representa cerca de 80% da fração proteica total (GASPARD *et al.*, 2017). As caseínas podem ser utilizadas em aplicações alimentícias de três formas: diretamente do leite, dissociado em caseinatos ou parcialmente hidrolisado em peptídeos (ATAMER *et al.*, 2017; THORN *et al.*, 2015). A caseína consiste em quatro tipos de monômeros de proteínas associadas a estruturas coloidais, devido a ligação de hidrogênio e a interação hidrofóbica e eletrostática, sendo elas: α_{s1} , α_{s2} , β e k-caseínas (ATAMER *et al.*, 2017; JAKOB & PUHAN, 1992). O restante é composto praticamente de albuminas e globulinas (DUPONT *et al.*, 2013; GROENEN & POEL, 1994).

A fração de lipídeos no leite bovino é caracterizada por óleos, graxas, gorduras e ácidos graxos livres, além de vitaminas lipossolúveis A, D, E e K e compostos aromáticos voláteis (SINGH & GALLIER, 2017). Lipídeos são compostos que causam grandes danos ao meio, como a formação de filmes de óleo nas superfícies aquáticas, impedindo a difusão de oxigênio do ar para este meio, promovendo a mortandade da vida aquática (RAUNKJER *et al.*, 1994).

Nas indústrias, após o recebimento do leite *in natura*, ocorre a sua pasteurização que consiste em um tratamento térmico para garantir segurança microbiológica e prolongar a vida útil (MILKOVSKA-STAMENOVA *et al.*, 2017). Diferentes produtos podem ser fabricados a partir do leite, como manteiga, iogurte, sorvetes e queijos, e as características do efluente irão variar dependendo do tipo de sistema, dos métodos de operação utilizados e das taxas de fluxo (VIDAL & CARVALHO, 2000). Portanto, as características do efluente lácteo dependem do tipo de processamento da matéria-prima e do produto que resultará destes processos.

O soro de leite é o principal constituinte dos efluentes de indústrias de laticínios após o processamento do leite *in natura*, e pode ser transformado em novos produtos após ser seco, servindo como matéria-prima nas indústrias alimentícia e farmacêutica, resultando em produtos como concentrado proteico, permeado em pó e soro de leite em pó, agregando valor ao resíduo (ver Figura 3.2) (VLYSSIDES *et al.*, 2012).

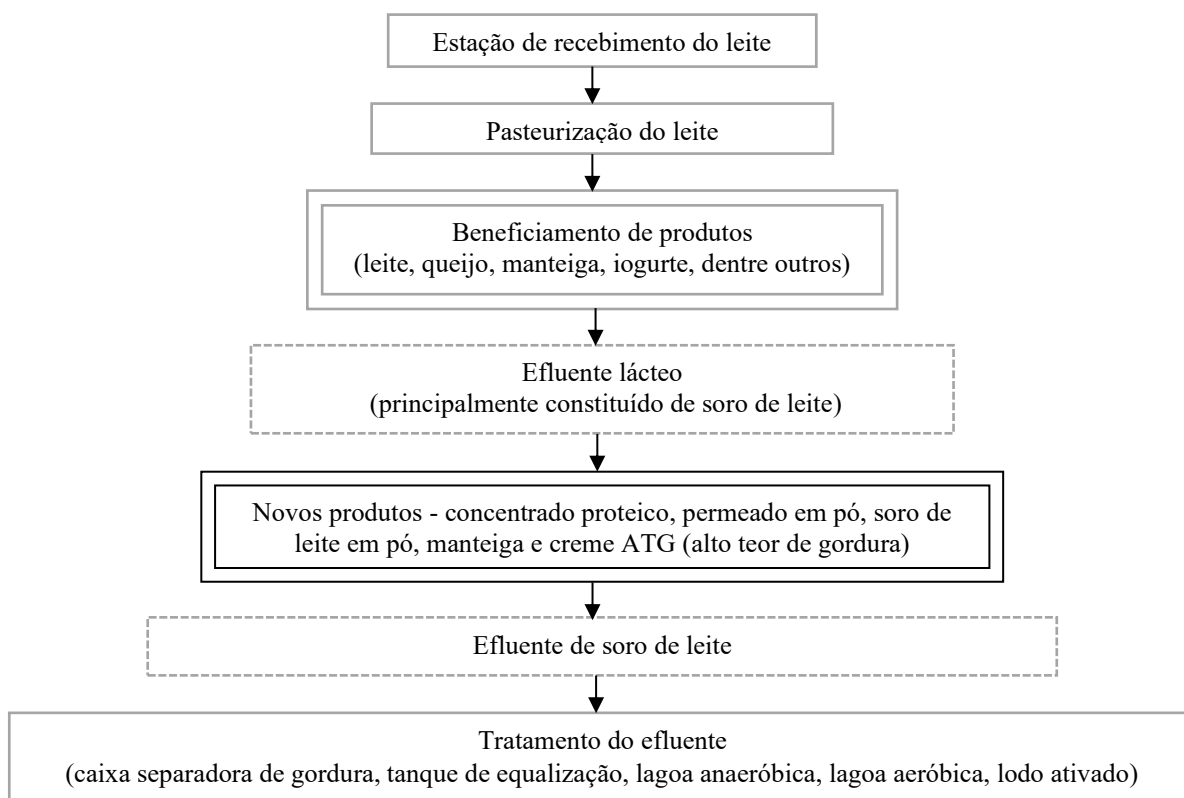


Figura 3.2. Processo produtivo das indústrias de produtos lácteos.

Fonte: adaptado de KOLHE *et al.* (2002).

Entretanto, mesmo após o reaproveitamento do soro de leite na fabricação de novos produtos, têm-se a geração de um efluente que contém grande quantidade de constituintes do leite, como caseína e lactose, além de detergentes e desinfetantes utilizados para a lavagem de equipamentos (KOLHE *et al.*, 2002). Efluentes lácteos apresentam alta concentração de matéria orgânica, devido à presença de proteínas, carboidratos (principalmente lactose) e lipídios, óleos e gorduras em suspensão, além de valores elevados de DQO (80-95000 mg L⁻¹) e DBO (40-48000 mg L⁻¹) (FARIZOGLU & UZUNER, 2011; KUSHWAHA *et al.*, 2011).

A utilização de produtos de limpeza e desinfetantes ácidos e alcalinos na indústria de laticínios influencia nas características das águas residuárias e resulta em um pH altamente variável (DANALEWICH *et al.*, 1998). Dependendo da técnica aplicada para o tratamento deste efluente, pode ocorrer a transformação para compostos que venham a afetar negativamente o meio ambiente, como através da formação de compostos orgânicos voláteis (PAGE *et al.*, 2013).

Além disso, leite *in natura* contém nitrogênio, que se origina principalmente de proteínas do leite, e está presente em várias formas, como nitrogênio orgânico (proteínas, ureia, ácidos nucleicos), ou íons como NH₄⁺, NO₂⁻ e NO₃⁻. O fósforo é geralmente encontrado na forma inorgânica, como ortofosfato (PO₄³⁻) e polifosfato (P₂O₇⁴⁻) (GUILLEN-JIMENEZ *et al.*, 2000). Sólidos suspensos (SS) e sólidos suspensos voláteis (SSV) também são constituintes avaliados na tratabilidade da água residuária, sendo o primeiro advindo de leite coagulado, rebarbas de queijo e aromatizantes (DANALEWICH *et al.*, 1998). Águas residuárias de laticínios ainda podem conter os seguintes elementos: sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), cobalto (Co), Níquel (Ni), e manganês (Mn) (KASAPGIL *et al.*, 1994).

3.3 Legislação ambiental

A Constituição Federal Brasileira (1998) define no artigo 225 do capítulo VI que “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem se uso

comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida”. Nesse sentido, e considerando o tratamento de efluentes, faz-se necessário aplicar um processo de tratamento adequado e/ou eficiente, atendendo aos padrões estabelecidos nas legislações ambientais vigentes.

A Resolução CONAMA nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes. Esta normativa foi complementada e alterada pela Resolução CONAMA nº 430/2011.

Segundo estas legislações, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados em corpo receptor, desde que não modifiquem as características originais e atendam as condições estabelecidas, dentre elas:

- pH entre 5 a 9;
- temperatura inferior a 40 °C, não podendo haver variação superior a 3 °C na zona de mistura;
- ausência de materiais flutuantes;
- regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor.

Contudo, não são determinados padrões para determinados parâmetros, como: DQO, cor e sólidos, acarretando em dificuldades quanto à fiscalização realizada pelos órgãos competentes.

O estado do Paraná não possui legislações específicas para o descarte/tratamento de efluentes, mas outros estados como o Rio Grande do Sul, por meio da CONSEMA-RS 128/2006, estabelecem restrições para o descarte de efluentes, servindo como parâmetro para análise do efluente que será tratado.

3.4 Tratamento de efluentes lácteos

Os efluentes lácteos são usualmente tratados a partir de métodos físico-químicos associados com processos biológicos. Os tratamentos físico-químicos permitem a remoção parcial da carga orgânica por precipitação de proteínas e

gorduras com a utilização de compostos químicos como: sulfato de alumínio e cloreto férrico. É um processo oneroso devido aos custos dos reagentes, que promove baixa remoção da DQO, sendo necessária a utilização do processo biológico (KÁRPÁTI *et al.*, 1995; RUSTON, 1993). Dentre os processos biológicos, o tratamento em lagoas, lodo ativado e tratamento aeróbio e/ou anaeróbio são comumente empregados, apesar de apresentarem as seguintes limitações: requer uma população microbiana diversificada e estável; é de difícil controle de pH e temperatura; necessita de grande área para implantação das estações de tratamento; apresenta oscilações da carga orgânica (VILLA *et al.*, 2007; DEMIREL *et al.*, 2005).

O tratamento anaeróbio apresenta algumas vantagens sobre os demais tratamentos biológicos para águas residuárias com alta concentração de matéria orgânica, sendo algumas delas: não há necessidade de equipamento de aeração; e geração de baixa quantidade de lodo (PERLE *et al.*, 1995; SAYED *et al.*, 1988). Segundo DEMIREL *et al.* (2005), as pesquisas devem ser direcionadas para o tratamento de efluentes lácteos, pois os lipídios são potenciais inibidores em sistemas anaeróbios, impossibilitando a completa degradação dos compostos. Além disso, as altas concentrações de sólidos em suspensão presentes em efluentes lácteos podem afetar o desempenho dos tratamentos anaeróbios convencionais (VLYSSIDES *et al.*, 2012).

Em águas residuárias de processamento de queijos, estima-se que 97,7% da DQO é composta por lactose, lactato, proteína e gordura, podendo ser definido como um complexo de substrato, favorecendo a degradação por bactérias anaeróbias (FANG & YU, 2000). A caseína é a principal proteína na composição dos efluentes lácteos, a degradação anaeróbia é muito rápida e os produtos da degradação não são inibitórios (PERLE *et al.*, 1995). Durante a degradação anaeróbia, o lipídio é hidrolisado em glicerol e ácidos graxos de cadeia longa, seguido por β -oxidação, produzindo acetato e hidrogênio (MCINERNEY, 1988). O glicerol é um composto não inibidor, contudo ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) atuam como inibidores de bactérias metanogênicas e acetogênicas retardando a produção de metano, formando espumas e a flotação da biomassa, devido ao acúmulo de ácidos graxos não biodegradáveis, aumentando o tempo de retenção hidráulica do efluente nas lagoas, e conseqüentemente diminuindo a

degradação completa dos compostos do efluente (PERLE *et al.*, 1995; ANGELIDAKI & AHRING, 1992; HENZE, 1992; KOSTER, 1987).

Além dos métodos convencionais, outros métodos e técnicas vêm sendo investigados no tratamento de efluentes lácteos, tais como: processo físico-químico integrado a Fenton (SIVRIOGLU & YONAR, 2015), método eletroquímico (DAVARNEJAD & NIKSERESHT, 2016), foto-Fenton/solar (VILLA *et al.*, 2007), coagulação química integrada com membranas (SARKAR *et al.*, 2006), eletrocoagulação (TCHAMANGO *et al.*, 2009), fotocatalise (KANJWAL *et al.*, 2016; KANJWAL *et al.*, 2015), processo de separação por membranas (AGHILI *et al.*, 2017; GARCÍA *et al.*, 2017).

Segundo YEN *et al.* (2007) e WILHELM FILHO (1996), no processo de peroxidação lipídica, ou seja, na degradação dos lipídios que estão presentes em diversos efluentes provenientes de indústrias alimentícias, dentre eles os efluentes lácteos, os ácidos graxos reagem com espécies reativas de oxigênio e nitrogênio, em especial com o radical hidroxila, permitindo a formação de hidroperóxidos que são degradados a baixo teor molecular. Este processo não ocorre em sistemas biológicos convencionais, uma vez que não há disponibilidade de espécies reativas no meio, necessitando-se assim, da aplicação de novas tecnologias/técnicas para o tratamento adequado deste efluente.

3.5 Processos Oxidativos Avançados

A aplicação de um método de tratamento considera a natureza e as propriedades físico-químicas das águas residuárias, sendo geralmente os processos convencionais combinados a novas tecnologias para garantir um eficiente tratamento do efluente. Dentre outras alternativas surgiram os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que por meio de reações químicas envolvendo espécies metálicas e oxidantes, tem a capacidade de degradar a maioria dos contaminantes orgânicos e transformá-los em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, e/ou tornar substâncias recalcitrantes em biodegradáveis (NOGUEIRA *et al.*, 2007; MALATO *et al.*, 2000).

O conceito inicial define os POAs como processos que envolvem a geração e utilização de espécies altamente reativas (ver Tabela 3.1), sendo o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) ($E^0=2,80\text{ V}$) o principal agente oxidante. Este pode ser gerado fotoquimicamente, não é seletivo, e tem a capacidade de degradar inúmeros compostos (DOMÈNECH *et al.*, 2001; HUANG *et al.*, 1993).

Tabela 3.1. Potencial redox dos principais agentes oxidantes

Espécie	Potencial redox E^0 (V, 25° C)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: DOMÈNECH *et al.* (2001).

Os POAs possibilitam uma gama de combinações entre oxidantes para a formação de ($\cdot\text{OH}$) e, em geral, são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, com ou sem irradiação ultravioleta. Alguns dos principais sistemas de POAs são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Principais sistemas de POAs

Sistema homogêneo		Sistema heterogêneo	
Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	UV/ H_2O_2	Eletro-Fenton	UV/ TiO_2
$\text{O}_3/\cdot\text{OH}$	UV/ O_3	Fe^0	UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Feixe de elétrons		Fotoeletrocatalise

Fonte: QUIROZ *et al.* (2011).

Nos sistemas homogêneos não existe a presença de catalisadores na forma sólida e a degradação dos poluentes orgânicos pode ocorrer pelos mecanismos de fotólise direta com irradiação ultravioleta e geração do radical hidroxila. Já os sistemas heterogêneos são caracterizados pela presença de catalisadores semicondutores, aumentando a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico sem sofrer alteração química (MUNTER, 2001).

Segundo DOMÈNECH *et al.* (2001), as vantagens atribuídas aos POAs:

- Possibilitam tratamento *in situ*;
- São eficientes na degradação de contaminantes refratários persistentes a outros métodos de tratamento, sendo transformados em compostos biodegradáveis;
- Geralmente, proporcionam a mineralização completa do poluente;
- Resultam em baixa geração de lodo, reduzindo gastos com tratamento e/ou disposição posterior;
- São utilizados para tratar contaminantes em baixíssimas concentrações;
- Normalmente, melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos (por exemplo: incineração);
- Possibilitam a integração com outros processos de tratamento.

Dentre as diversas possibilidades de aplicação de POAs, algumas técnicas vêm sendo estudadas no tratamento de águas residuárias de lácteos (DAVARNEJAD & NIKSERESHT, 2016; PRAZERES *et al.*, 2013).

DAVARNEJAD & NIKSERESHT (2016), avaliaram o processo eletro-Fenton utilizando eletrodo de ferro para o tratamento deste tipo de efluente. As variáveis analisadas foram: tempo de reação, densidade de corrente, pH e razão molar H_2O_2/Fe^{2+} . A MSR foi utilizada para determinar a melhor condição de operação e otimizar o processo. Os autores obtiveram 93,93% de remoção da DQO com 90 minutos de tempo de reação, densidade de corrente de 56 mA cm^{-2} , pH 7,52 e razão molar de H_2O_2/Fe^{2+} de 3,965. Também obtiveram 97,32% de

remoção da cor com 86 minutos de tempo de reação, densidade de corrente de 55,1 mA cm⁻², pH 7,48 e razão molar de H₂O₂/Fe²⁺ de 3,97.

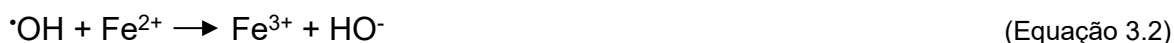
PRAZERES *et al.* (2013) estudaram a tratabilidade da água residuária de lácteos, proveniente exclusivamente da produção de queijos, pelo processo Fenton-*like* combinado com dois sistemas: o primeiro com um pré-tratamento de coagulação/floculação (FeCl₃); e o segundo com um processo de precipitação (Ca(OH)₂) e digestão aeróbica. O Fenton-*like* foi aplicado como último estágio em ambos casos. No primeiro caso, ocorreu remoção de 80% da DQO ao final de todos os processos; no segundo sistema verificou-se a remoção quase completa da DQO, num tempo de reação mais baixo, uma vez que o remanescente de DQO foi menor após o pré-tratamento com precipitação e digestão aeróbica.

3.5.1 Foto-Fenton

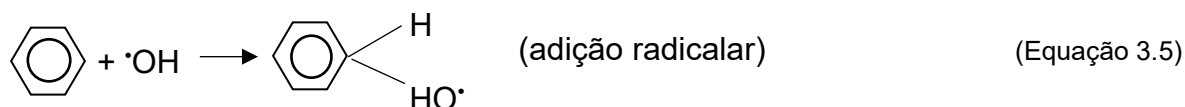
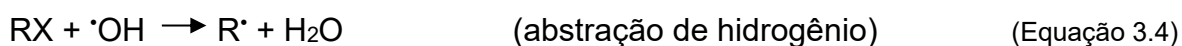
O processo Fenton foi descoberto a mais de cem anos por Henry J. Fenton, que verificou que o H₂O₂ poderia ser ativado por sais de ferro e oxidar o ácido tartárico. Contudo, somente por volta de 1990 intensificaram-se as pesquisas da aplicação desta técnica para o tratamento de águas residuárias (PIGNATELLO *et al.*, 2006). O processo Fenton convencional baseia-se na decomposição do H₂O₂ na presença de ferro (Fe²⁺) em condições ácidas (pH<4) de modo a gerar radicais hidroxilas ([•]OH) e Fe³⁺, conforme apresentado na Equação 3.1 (MUNOZ *et al.*, 2014). Para cada mol de peróxido de hidrogênio que participa da reação é gerado um mol de radical hidroxila (GOZZO, 2001; MORAIS, 2005).



Íons ferrosos são facilmente doadores de elétrons para sistemas radiculares, sendo assim, a reação de decomposição do radical hidroxila pode ser representada pela Equação 3.2 (MORAIS, 2005).



Os radicais hidroxila podem atuar sob vários mecanismos diferentes, dependendo da estrutura do contaminante orgânico, de maneira a produzir compostos oxidados, como: transferência de elétrons, abstração de hidrogênio e adição radicalar (Equações 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente) (TARR, 2003; HUANG *et al.*, 1993).

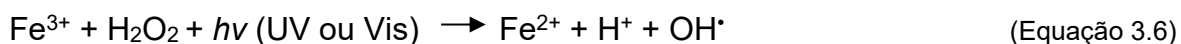


Por estes mecanismos a decomposição do radical hidroxila é altamente favorecida ($k \sim 10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$), bem como a degradação dos compostos orgânicos (com $k \sim 10^7 - 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (MORAIS, 2005).

De maneira a produzir maior eficiência na degradação dos compostos, é aplicada a irradiação à reação Fenton, podendo ser realizado sob lâmpadas artificiais ou com irradiação de luz solar, resultando no processo foto-Fenton (CLARIZIA *et al.*, 2017). A fotólise do peróxido de hidrogênio e a oxirredução que ocorre com o ferro (II), resultando na sua regeneração na presença de H_2O_2 em excesso, acelera a produção de radicais ($\cdot\text{OH}$), aumentando consequentemente, a velocidade de degradação. Dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorvância das espécies presentes na solução a ser tratada, diferentes reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema foto-Fenton, que podem ou não favorecer a reação. As reações químicas provenientes da fotólise são favorecidas em solução ácida ($\text{pH} \sim 3$), uma vez que a absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível e o pH influencia na formação de

espécies hidroxiladas, as quais apresentam maior absorção no visível (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Conforme apresentado na Equação 3.6, a irradiação combinada com os reagentes Fenton provoca a fotorredução dos íons Fe^{3+} previamente formados, gerando mais um mol de radical hidroxila (CLARIZIA *et al.*, 2017; MORAIS, 2005).



Devido à eficácia na remoção de uma ampla faixa de carga orgânica, nos últimos anos, pesquisadores vêm estudando a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes de diversas matrizes, tais como: pesticidas (ZAPATA *et al.*, 2009; MARTÍN *et al.*, 2008); fármacos (FUNAI *et al.*, 2017; AMMAR *et al.*, 2016; CATALÁ *et al.*, 2015); efluentes de curtume (MÓDENES *et al.*, 2012a); efluentes têxteis (KHENNAOUI *et al.*, 2017; PUNZI *et al.*, 2015); lixiviado de aterro sanitário (AMOR *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2013) dentre outras.

Segundo VILLA *et al.* (2007), a concentração de ferro presente no leite bovino é relativamente baixa, conseqüentemente tem-se baixa concentração deste metal no efluente. Além disso, geralmente o ferro encontra-se associado aos componentes do leite, tais como lipídios, proteínas e carboidratos, reduzindo a disponibilidade no meio reacional, sendo necessária a adição de ferro em solução para que ocorra a reação com o H_2O_2 , caracterizando o processo foto-Fenton. No estudo realizado pelos pesquisadores o teor de COT no efluente lácteo bruto foi de 335 mg L^{-1} e foram obtidas remoções entre 50 e 90% de COT após 3,5 h, sendo a maior remoção alcançada para as concentrações de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e 6 mmol L^{-1} de Fe^{2+} .

Dessa forma, o processo foto-Fenton é um atrativo devido a facilidade e manuseio dos reagentes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e a sua capacidade de degradação de diversos compostos orgânicos, e especificamente em efluentes lácteos da possibilidade de degradação de lipídios que ocasionam problemas em sistemas convencionais, conforme mencionado anteriormente.

3.5.2 Influência das condições operacionais

Algumas variáveis que interferem diretamente na eficiência do processo foto-Fenton são apresentadas nesta seção, sendo as principais: pH inicial da solução, concentração de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos, e fonte de irradiação.

3.5.2.1 Influência do pH

O pH inicial da solução a ser tratada é um parâmetro crucial para maximizar a eficiência do processo foto-Fenton. O pH controla a solubilidade das espécies de ferro, interferindo diretamente na produção de radicais hidroxila, que são responsáveis pela degradação dos componentes orgânicos. NOGUEIRA & GUIMARÃES (2000), avaliaram o comportamento do pH, e observaram um estreito intervalo (2,5 a 2,8) onde a eficiência de degradação do processo era máxima.

A velocidade de degradação diminui em pH inferior a 2,8, devido ao declínio da produção de radicais hidroxila, ocasionado pelo efeito de sequestradores desses radicais pelos íons H^+ e formação de íons $Fe(H_2O)^{2+}$ que reagem com H_2O_2 , além de impedir a interação entre Fe^{3+}/H_2O_2 e diminuir a estabilidade do H_2O_2 , formando H_3O^{2+} , impossibilitando a produção de $\cdot OH$ (TANG & HUANG, 1996; GALLARED, DE LAAT, LEGUBE, 1998; PIGNATELLO, 1992; CHEN, WU, CHUNG, 2009) . Em pH superior a 3 ocorre favorecimento de precipitação do ferro, acarretando em menor interação com o H_2O_2 , e conseqüentemente da produção de radicais hidroxila (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

3.5.2.2 Influência da concentração de peróxido de hidrogênio

A determinação da concentração ideal de H_2O_2 permite que não ocorra a formação de produtos intermediários não desejáveis. A adição de H_2O_2 em excesso, provoca uma reação com os radicais hidroxila livres, resultando na

produção de radicais hidroperoxila, que são menos reativos e não favorecem a degradação dos compostos orgânicos (ver Equação 3.7) (PIGNATELLO *et al.*, 2006, BIELSKI *et al.*, 1985).



Além disso, o radical hidroperoxila pode reagir com o radical hidroxila, formando moléculas de H₂O e de O₂, não ocorrendo a formação dos radicais hidroxila, afetando o comportamento do processo, conforme Equação 3.8.



3.5.2.3 Influência da concentração de íons ferrosos

A taxa de degradação é proporcional à concentração de catalisador adicionada ao sistema, ou seja, quanto maior a adição de íons ferrosos, maior a taxa de remoção do substrato, até alcançar um valor onde a adição de íons ferrosos não mais altera a velocidade de reação. Nesse sentido, a determinação da concentração de íons ferrosos é necessária para garantir que todos os fótons UV sejam transferidos para a solução, foto-ativando o catalisador e conseqüentemente, obtendo maiores taxas de oxidação (MANENTI *et al.*, 2014; SANZ *et al.*, 2003).

3.5.2.4 Influência da irradiação

A fonte de emissão de fótons utilizada nos processos foto-Fenton é a irradiação ultravioleta, que pode ser emitida por fonte natural ou artificial (DANIEL & CAMPOS, 1992). Dentre os tipos de lâmpadas existentes comercialmente, as lâmpadas de vapor de mercúrio são as mais utilizadas em aplicações laboratoriais e industriais, pois possuem baixo custo e apresentam boa eficiência energética e

espectral. A irradiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético, sendo dividida nas faixas de comprimento de onda UV-A (315 – 400 nm), UV – B (280 – 315 nm), UV - C (200 – 280 nm) e UV vácuo (40- 200 nm) (KÖNING, 2001). Os POAs podem ser classificados em função das faixas de comprimentos de onda onde são foto ativados, conforme apresentado na Figura 3.3.

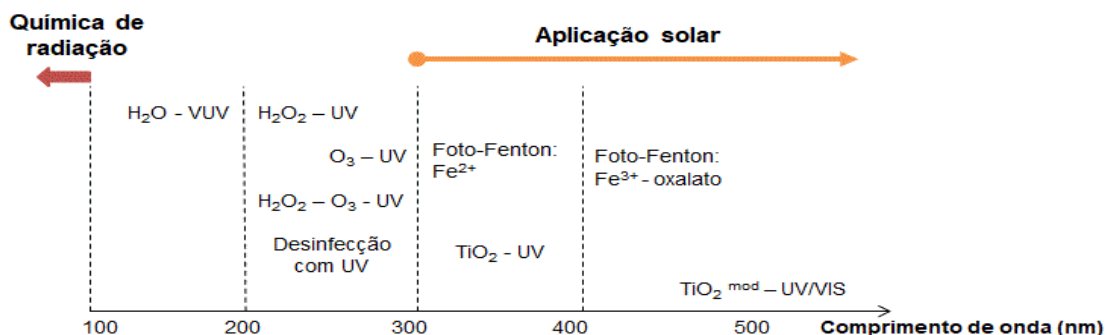


Figura 3.3. Classificação dos POAs em função de faixas de comprimento de onda.

Fonte: adaptado de Oppenländer, 2003.

3.6 Tratamento eletroquímico

Processos eletroquímicos são conhecidos por apresentarem grande eficiência no tratamento de efluentes, ser uma tecnologia de baixo custo e por utilizar um reagente limpo, o elétron. Processos eletroquímicos são capazes de degradar uma ampla gama de contaminantes, sua aplicação é eficiente em temperatura e pressão ambiente e são facilmente adaptados às taxas de fluxo (CAÑIZARES *et al.*, 2009; SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009).

Estes processos têm como fundamento a aplicação de uma densidade de corrente em um eletrodo (constituído de cátodo e ânodo) através de uma solução aquosa. As reações de oxidação e redução que ocorrem na célula eletroquímica oferecem um meio eficiente para a remoção dos poluentes, sendo promissora a utilização deste tipo de tecnologia no tratamento de efluentes (TRAN *et al.*, 2017; SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009).

Pesquisas vêm sendo realizadas com vários processos eletroquímicos, dentre eles: eletrocoagulação (MÓDENES *et al.*, 2017; ESPINOZA-QUIÑONES *et*

al., 2016); eletroflotação (ALAM & SHANG, 2017; EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2006); eletro-Fenton (FLORES *et al.*, 2018); eletro-oxidação (LIU *et al.*, 2018; LTAÏEF *et al.*, 2017); foto eletro-Fenton (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR., 2012).

3.6.1 Eletrocoagulação

A coagulação é um processo físico-químico, que utiliza sais de alumínio ou ferro, para que ocorra a formação de precipitados, separando a fase aquosa da fase sólida. A eletrocoagulação parte deste princípio, mas neste processo o coagulante é liberado para o meio através do desgaste de eletrodos metálicos (MOLLAH *et al.*, 2004). Segundo KOPARAL & OGUTVEREN (2002), a eletrocoagulação pode ser definida como um processo que se fundamenta em criar hidróxidos metálicos em meio aquoso por eletro dissolução de ânodos solúveis, sendo estes comumente feitos de ferro ou alumínio.

Dessa forma, o processo de eletrocoagulação consiste em submeter eletrodos metálicos a uma diferença de potencial, de acordo com a condutividade elétrica da solução, de modo a propiciar a oxidação do material do ânodo formando íons metálicos, e a redução do cátodo formando íons hidroxilas. A interligação entre estes íons resulta em hidróxidos metálicos, que em solução promovem a neutralização das cargas superficiais, a desestabilização das partículas coloidais e quebra de emulsões. A formação de flocos ocorre pela aglutinação das partículas desestabilizadas devido à formação dos hidróxidos metálicos. Dependendo da densidade dos flocos formados, a remoção dos poluentes pode ocorrer tanto por precipitação (formação de lodo), quanto por flotação (com a formação de gases e espuma) (GARCIA, *et al.*, 2015).

A eletrocoagulação é diretamente influenciada pelas reações eletroquímicas que ocorrem no reator e pelos parâmetros físico-químicos tais como: pH, corrente elétrica, condutividade, material do eletrodo, dentre outros (MOLLAH *et al.*, 2001; ISA *et al.*, 2014).

Independente da utilização de eletrodos de ferro ou alumínio, os íons gerados serão submetidos a reações espontâneas de modo a gerar hidróxidos

e/ou poli-hidróxidos respectivo a cada metal. Na oxidação eletroquímica do eletrodo de alumínio, os íons de Al^{3+} na hidrólise podem gerar $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}$, e além destes produtos poderem gerar outras espécies (monoméricas e poliméricas) em uma ampla faixa de pH. Os complexos de alumínio são responsáveis por remover os contaminantes do meio aquoso, adsorvendo-nos e formando coágulos maiores (CRESPILHO *et al.*, 2004). As Equações 3.9 – 3.12 descrevem o processo de hidrólise do alumínio, onde a dissolução eletrolítica do ânodo de alumínio produz espécies catiônicas monoméricas, como Al^{3+} e o agente coagulante $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ em pH baixo, sendo em valores apropriados de pH transformados em $\text{Al}(\text{OH})_3$ e posteriormente polymerizados em vários complexos de alumínio, responsáveis por remover contaminantes pelo fato de adsorverem-se às partículas. Estes complexos conferem uma característica gelatinosa ao meio.

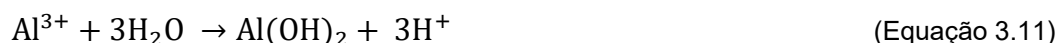
Oxidação do alumínio sólido (reação anódica):



Solvatação do cátion formado:



Formação do agente coagulante:



Reações secundárias:



Durante o processo de eletrocoagulação ocorrem reações simultâneas dos cátions e ânions. O agente coagulante ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é formado a partir da reação entre o cátion Al^{3+} com moléculas de água, sendo que ele pode agir diretamente

com o poluente, ser hidrolisado e formar complexos, pode se precipitar ou ainda formar microbolhas de hidrogênio que são responsáveis pela flotação de óleos, graxas e outros compostos particulados (MOLLAH *et al.*, 2001). Nas Equações 3.13 e 3.14 estão apresentadas as reações para a formação do hidrogênio quando em pH neutro ou alcalino e em pH ácido, respectivamente, uma vez que a reação que ocorre no cátodo é dependente do pH.



Conforme apresentado na Equação 3.12, vários complexos de alumínio podem ser formados, além de outras espécies iônicas como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (MOLLAH *et al.*, 2001). O diagrama de hidrólise do alumínio com os tipos de compostos existentes em solução aquosa em função do pH está apresentado na Figura 3.4.

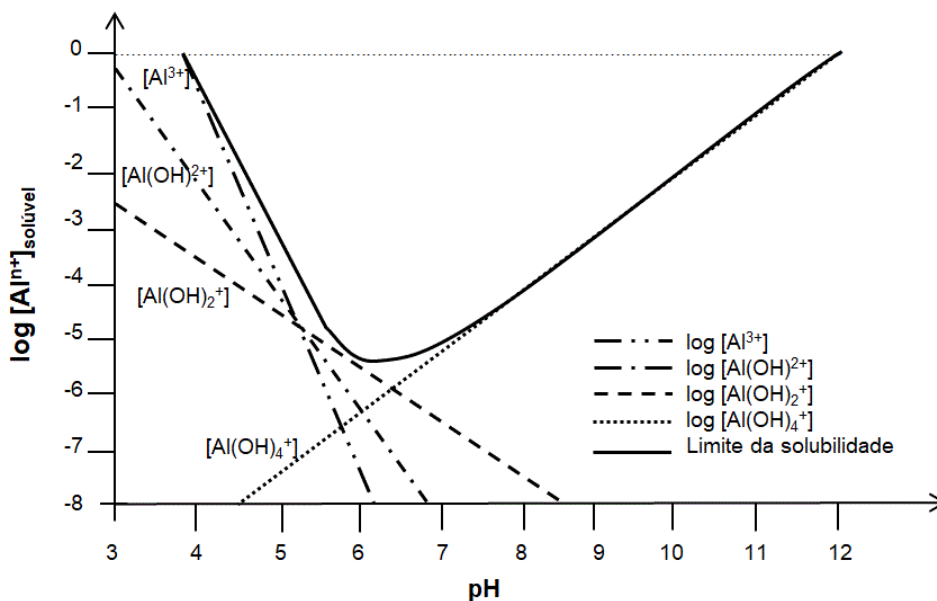


Figura 3.4. Hidrólise do alumínio em função do pH.

Fonte: adaptado de CRESPILO *et al.*, 2004.

Devido à simplicidade de operação, o processo de eletrocoagulação vem sendo aplicado em estudos de diversas matrizes, tais como: fármacos

(ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2016; BARAN *et al.*, 2018; NARIYAN *et al.*, 2017), lixiviado de aterro sanitário (DE PAULI *et al.*, 2017), abatedouro de aves (MÓDENES *et al.*, 2017), têxtil (VERMA, 2017; KHANDEGAR & SAROHA, 2013; KHEMILA *et al.*, 2018), metais (XU *et al.*, 2017, UN *et al.*, 2017).

SENGIL & ÖZACAR (2006), avaliaram o processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro para o tratamento de efluente lácteo. Foram avaliados os efeitos do pH, tempo de eletrólise, DQO, condutividade e densidade de corrente. As variáveis de resposta foram DQO e óleos e graxas, sendo que o efluente bruto continha 18300 mg DQO L⁻¹ e 4570 mg L⁻¹ de óleos e graxas, e foram observadas remoções de 98 e 99%, respectivamente. Estas remoções foram obtidas na condição de densidade de corrente de 0,6 mA cm⁻², pH 7 e tempo de eletrólise de 1 minuto.

BASSALA *et al.* (2017) estudaram a aplicação do processo de eletrocoagulação no tratamento de efluente lácteo artificial. Foram utilizados eletrodos de alumínio, inclinados para formar um ângulo de 7°, para aumentar a eficiência do processo. Observaram que esta configuração possibilitou uma boa circulação dentro do reator, evitando o acúmulo de flocos nos eletrodos além de uma boa estabilidade elétrica. Foram alcançadas remoções de 80% para DQO, 98% para fosfato e 100% para sólidos em suspensão e turbidez. O consumo de energia foi de 0,163 kWh m⁻³.

3.6.2 Influência das condições operacionais

Alguns fatores interferem diretamente na eficiência do processo de eletrocoagulação e são apresentados nesta seção, sendo os principais: densidade de corrente, pH da solução, condutividade, disposição dos eletrodos, material do eletrodo e tempo de eletrólise.

3.6.2.1 Densidade de corrente

A densidade de corrente é um dos parâmetros mais importante no processo de eletrocoagulação, uma vez que determina as taxas de produção de coagulante e de geração das bolhas de hidrogênio, além de ser determinante no tamanho e crescimento dos flocos, e é governado pelas leis de Faraday (1ª e 2ª leis da eletrólise). O aumento na densidade de corrente possibilita maior dissolução do eletrodo no meio, e conseqüentemente da maior formação de hidróxidos associados ao metal de interesse (íons de Al^{3+} ou Fe^{2+}), acarretando maior eficiência na remoção dos poluentes (KHANDEGAR & SAROHA, 2013). Contudo, a eficiência do processo sofre um declínio caso aplicada uma tensão superior à condição otimizada, ocasionando a polarização e passivação do eletrodo (MOLLAH *et al.*, 2001).

Reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no cátodo e no ânodo, respectivamente, assim que uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos imersos em uma solução (CHEN, 2004). A densidade de corrente também afeta a hidrólise das espécies por meio da evolução do pH durante o processo como função da alcalinidade da água, criando um ambiente físico-químico dinâmico que reage diretamente no mecanismo de coagulação/floculação e favorece a eletromigração dos íons (HARIF & ADIN, 2007).

3.6.2.2 pH da solução

O pH da solução desempenha papel importante nos processos eletroquímicos e de coagulação química. O coagulante em solução apresenta diferentes espécies em equilíbrio, dependendo do pH: espécies iônicas de metais e complexos de hidróxidos monoméricos e poliméricos (BARRERA-DÍAZ *et al.*, 2003, CHEN *et al.*, 2000). O tipo e a quantidade dessas espécies são relevantes porque apresentam diferentes interações com os poluentes, interferindo na eficiência do processo. Geralmente são utilizadas condições ligeiramente ácidas, sendo que para os eletrodos de ferro estima-se o intervalo de pH 4-5; e para os eletrodos de alumínio estima-se valores entre 5 a 6. O valor ideal favorece a solubilidade e a condutividade elétrica dos hidróxidos metálicos e o tamanho das

partículas coloidais dos complexos coagulantes (VERMA *et al.*, 2012; VASUDEVAN *et al.*, 2012).

Quando utilizadas soluções com pH entre 3 a 7, durante o processo de eletrocoagulação ocorre o aumento do pH que está correlacionado com a produção dos íons hidroxila e das bolhas de hidrogênio por redução catódica. Quando o pH inicial é superior a 9 o valor final do pH é reduzido, possivelmente causado por reações de hidrólise e consumo dos íons hidroxila (KUMAR *et al.*, 2004). Assim, o processo de eletrocoagulação pode atuar também como uma tecnologia para a neutralização de pH em tratamento de efluentes (LI *et al.*, 2012).

3.6.2.3 Condutividade

A eficiência na remoção dos poluentes depende fortemente da condutividade, ou seja, a solução deve ter uma condutividade mínima para o fluxo de corrente elétrica. A utilização de uma condutividade adequada reduz o tempo de tratamento e, conseqüentemente o consumo de energia. Frequentemente, é utilizado cloreto de sódio (NaCl) para aumentar a condutividade. A adição do sal melhora o fluxo de elétrons do meio, aumenta a produção de coagulante e possibilita um aumento de remoção de matéria orgânica (CHEN, 2004; CHOU, 2010).

3.6.2.4 Disposição dos eletrodos

A disposição e a distância entre os eletrodos pode afetar significativamente a eficiência do processo de eletrocoagulação, mas também o consumo de energia e o custo. O arranjo dos eletrodos pode ser classificado em monopolar ou bipolar e com conexão paralela ou em série. Três configurações são mais utilizadas: (i) eletrodo monopolar com conexão paralela; (ii) eletrodo monopolar com conexão em série; e (iii) eletrodo bipolar com conexão em série. Em geral, eletrodos monopolares requerem baixa tensão e maior densidade de corrente, enquanto os eletrodos bipolares operam sob altas tensões e baixas densidades de corrente (MOLLAH *et al.*, 2001; GOLDER *et al.*, 2007).

O consumo de energia diminui com a diminuição do espaço entre os eletrodos. À medida que a distância entre os eletrodos diminui mais bolhas de hidrogênio são formadas, aumentando a taxa de reação entre as espécies coagulantes e os poluentes (MARTÍNEZ-VILLAFANE *et al.*, 2009). Em casos onde a condutividade for elevada, distâncias maiores entre os eletrodos podem ser adotadas (CRESPILHO *et al.*, 2004).

3.6.2.5 Material do eletrodo

Diferentes materiais de eletrodos têm diferentes características eletroquímicas, sendo cada um responsável por liberar íons e espécies metálicas específicas em solução. A seleção adequada do material está associada à eficiência de remoção dos poluentes e ao custo de tratamento. Geralmente, eletrodos de ferro e alumínio são usados, pois possuem altas taxas de eletrodissolução, fácil disponibilidade e baixo custo (LINARES-HERNÁNDEZ *et al.*, 2009; PEARSE, 2003).

3.6.2.6 Tempo de eletrólise

A eficiência na remoção dos poluentes também depende do tempo de eletrólise, que determina a taxa de produção de íons metálicos em solução. Segundo KOBYA *et al.* (2006), a primeira fase do processo de eletrocoagulação (desestabilização dos poluentes) é curta, enquanto a segunda fase (agregação na formação dos flocos) é consideravelmente longa.

A eficiência de remoção dos poluentes é proporcional ao aumento do tempo de eletrólise, devido ao aumento na concentração de íons e dos flocos de hidróxidos. Entretanto, além do tempo de eletrólise ideal a remoção dos poluentes torna-se constante e não aumenta com o aumento no tempo de eletrólise (KHANDEGAR & SAROHA, 2013). Além disso, maiores tempos de eletrólise levam a uma maior geração de lodo residual, uma vez que muitos dos poluentes são separados da solução e flotados e/ou decantados (KOBYA *et al.*, 2006).

De acordo com ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2009), a cada 30 min de tempo de eletrólise pode ocorrer a formação de uma película isolante na superfície das placas de alumínio do reator, diminuindo a quantidade de íons de alumínio em solução, prejudicando o processo eletroquímico. Para minimizar este fenômeno, indica-se a inversão da conexão elétrica nos terminais de alimentação da fonte de corrente contínua, reduzindo a passivação das placas de alumínio em função do tempo de reação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes experimentais foram realizados no Laboratório de Controle de Poluição do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus Toledo*/PR.

4.1 Coleta do efluente

O efluente lácteo foi coletado em uma indústria de beneficiamento de produtos lácteos localizada na cidade de Marechal Cândido Rondon, Paraná – Brasil. Um volume total de cerca de 60 litros foi obtido do tanque de equalização, para onde são diariamente destinados os efluentes gerados na indústria. Os procedimentos da coleta, acondicionamento e preservação do efluente tratado e não-tratado foram realizados de acordo com a metodologia padrão recomendado pela Associação Americana de Saúde Pública (APHA, 2005).

4.2 Reagentes

Os reagentes utilizados no processo de oxidação avançada foto-Fenton foram peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 35% w/v; $1,13 \text{ g cm}^{-3}$) e sulfato de ferro hepta-hidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $1,89 \text{ g cm}^{-3}$). Para os ensaios do processo de eletrocoagulação foi utilizado NaCl para aumentar a condutividade elétrica da solução. Para o ajuste do pH da solução foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4 3M) e hidróxido de sódio (NaOH 6M). Quando necessário, as soluções e reagentes foram preparados a partir de água deionizada. Todos os reagentes utilizados apresentavam grau de pureza analítica (P.A.).

4.3 Medidas analíticas

O efluente lácteo tratado e não tratado foi caracterizado de acordo com parâmetros e métodos analíticos apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros e métodos utilizados na caracterização do efluente lácteo

Parâmetro	Método	Referencial
DQO	Refluxo fechado/Colorimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Cor	Colorimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
pH inicial	Potenciométrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Turbidez	Nefelométrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Sólidos totais (ST)	Gravimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Sólidos fixos totais (SFT)	Gravimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Sólidos voláteis totais (SVT)	Gravimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Massa de lodo	Filtração/Secagem	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Análise elementar	TXRF	Espinoza-Quiñones, (2015)
Carbono orgânico dissolvido (COD)	OCC 680 °C	Shimadzu

TXRF: Fluorescência de raio-X por reflexão total; OCC: Oxidação Catalítica por Combustão 680 °C

4.3.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da concentração da DQO, pelo método de refluxo fechado/colorimétrico (*Standard Methods*, 2005) baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio em temperaturas elevadas em meio ácido. A curva de calibração foi elaborada a partir de padrões de biftalato de potássio preparados com concentrações entre 40 e 1200 mg O₂ L⁻¹.

O procedimento consiste em adicionar nos frascos de digestão 1,5 mL da solução digestora (dicromato de potássio; sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico), 2,5 mL da amostra e 3,5 mL da solução catalítica (sulfato de prata e ácido sulfúrico). Os frascos são aquecidos (150 ± 5 °C) durante 120 minutos no bloco digestor. Após o resfriamento dos frascos a temperatura ambiente, as amostras são analisadas em espectrofotômetro a 600 nm. A os resultados são interpolados a curva de calibração, sendo o resultado expresso em mg O₂ L⁻¹.

A metodologia para determinação da DQO foi verificada em triplicata, em análises com uma solução padrão (Combi-check 20) com 750 ± 5 mg O₂ L⁻¹.

4.3.2 Determinação de turbidez

A determinação da turbidez baseia-se na leitura da intensidade da luz dispersa pela amostra, ou seja, é uma medida do espalhamento de luz produzido pela presença de partículas coloidais ou em suspensão. A determinação da turbidez foi realizada com a utilização de um turbidímetro (Tecnal TB1000), pelo método nefelométrico (*Standard Methods*, 2005). O resultado desse parâmetro é expresso como Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU). A calibração do equipamento foi realizada com soluções padrão de formazina, nos valores de 0,1; 0,8; 8; 80 e 1000 NTU.

4.3.3 Determinação de cor

A cor aparente foi determinada pelo método Platina-Cobalto, descrita pelo *Standard Methods* (2005). A partir de diluições de uma solução padrão de Platina-Cobalto de 500 ppm, foi elaborada uma curva de calibração com leitura no espectrofotômetro (Shimadzu UV-1800) no comprimento de onda de 455 nm. Uma unidade de cor corresponde àquela produzida por 1 mg L⁻¹ de Platina na forma de íon cloroplatinado. O resultado após interpolação com a curva de calibração é expresso em Pt-Co.

4.3.4 Determinação do pH

A determinação do pH foi realizada pelo método eletrométrico (*Standard Methods*, 2005), utilizando um pHmetro digital (MS Tecnopon – MB10). O princípio da medição do pH consiste na determinação da ativação dos íons de hidrogênio por potenciometria utilizando um eletrodo de vidro. Dentro do eletrodo, uma membrana de fibra de vidro separa dois líquidos de diferentes concentrações de íons H⁺, e a diferença de potencial elétrico que é medida em relação a um potencial de referência (eletrodo saturado de calomelano ou eletrodo de prata/cloreto de prata), resulta no valor do pH. A calibração do equipamento foi realizada com a utilização de padrões com valores de pH de 4; 7 e 9.

4.3.5 Determinação de sólidos

A análise de sólidos foi realizada pelo método gravimétrico (*Standard Methods*, 2005), e baseia-se na diferença de peso seco e úmido, em relação ao volume da amostra, sendo os resultados são expressos em mg L^{-1} . Para determinar os sólidos totais (ST) foram adicionados 100 mL da amostra em uma cápsula de porcelana, previamente limpa e submetida à mufla para aferição (P1), e mantido sob evaporação em banho-maria. Após, a cápsula foi colocada em estufa, em uma temperatura de $105 \pm 7 \text{ }^\circ\text{C}$ até obter massa constante (P2). A diferença entre a massa inicial e final da cápsula é utilizada na determinação da concentração de sólidos totais, conforme a Equação 4.1.

$$\text{ST (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(P2 - P1)1000}{V} \quad \text{(Equação 4.1)}$$

sendo *P1* a massa (g) da cápsula vazia; *P2* a massa (g) da cápsula após secagem da amostra a $105 \pm 7 \text{ }^\circ\text{C}$; *V* o volume (L) da amostra.

A concentração dos sólidos fixos totais (SFT) foi determinada submetendo a cápsula final (P2) à mufla, em temperatura de $550 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, resultando na massa após calcinação (P3) (Equação 4.2).

$$\text{SFT (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(P3 - P1)1000}{V} \quad \text{(Equação 4.2)}$$

sendo *P3* a massa (g) da cápsula após calcinação da amostra a $550 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$; *V* o volume (L) da amostra.

A determinação dos sólidos voláteis totais (SVT) foi obtida a partir da diferença entre os sólidos totais e os sólidos fixos totais (Equação 4.3).

$$\text{SVT (mg L}^{-1}\text{)} = \text{ST} - \text{SFT} \quad \text{(Equação 4.3)}$$

4.3.6 Determinação da massa de lodo

A análise da massa de lodo foi realizada através do método de filtração/secagem. Para determinar a quantidade de lodo gerado (flotado e decantado) o efluente foi separado de fase por processo de filtração. A massa de lodo (g L^{-1}) foi submetida à estufa em temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ até que o peso permanecesse constante.

4.3.7 Determinação dos elementos Cl, Ca, K, Zn e Fe

A concentração de elementos traços das amostras foi determinada por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF), utilizando um espectrômetro de bancada portátil (Bruker, modelo S2 PICOFOX™). O método analítico do TXRF é descrito detalhadamente por ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2015) e permite uma análise simultânea e multielementar dos elementos presentes na amostra. Esta quantificação baseia-se na sensibilidade relativa dos elementos, do espectrômetro e do padrão interno adicionado, conforme apresentado na Equação 4.4.

$$C_i = \frac{C_{IS} N_i S_{IS}}{N_{IS} S_i} \quad (\text{Equação 4.4})$$

sendo C_i a concentração do elemento “i” analisado; C_{IS} a concentração do padrão interno; N_i número de impulsos líquidos dentro do espectro de medição do elemento “i” analisado; N_{IS} o número de impulsos líquidos dentro do espectro de medição do padrão interno; S_i a sensibilidade relativa do elemento “i” analisado; S_{IS} a sensibilidade relativa do padrão interno.

Geralmente, utilizam-se elementos raros como padrão interno, como o Gálio, o Escândio ou o Germânio, uma vez que o padrão não deve estar presente na amostra a ser analisada. Sua função é corrigir instabilidades do sistema, como a oscilação no gerador de raios-X; a emissão de raios-X pelo ânodo; a detecção de raios-X; e problemas operacionais, como o posicionamento não homogêneo das amostras (MOREIRA *et al.*, 2006).

Para as análises utilizaram-se amostras líquidas preparadas em microtubos do tipo *Eppendorf*, com a adição de 990 μL de amostra e 10 μL do padrão interno Gálio, resultando em uma concentração de Gálio de 10 mg L^{-1} . Antes das análises, os discos de quartzo foram limpos com solução de RBS (5%) sob aquecimento por 30 min. Em seguida, os discos foram enxaguados com água destilada e colocados em solução de ácido nítrico (10%) sob aquecimento por 2 h. Por fim, os discos foram lavados em água ultra pura (Milli-Q) por 30 min. Após o processo de limpeza dos discos, estes foram mantidos em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente para completa secagem.

Para a realização das análises, primeiramente, uma alíquota de 5 μL de silicone foi pipetada no centro dos discos para aglutinar e fixar a amostra na superfície do disco, e em seguida 5 μL da amostra preparada anteriormente foi adicionada sob este disco. Os discos foram mantidos em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente por 24 h, para secagem da amostra. Posteriormente, iniciou-se a análise dos elementos Cl, Ca, K, Fe e Zn, em triplicata.

4.3.8 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A determinação das concentrações de carbono permite identificar quantitativamente os carbonos ligados em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas, pela conversão das moléculas orgânicas a CO_2 , uma forma molecular simples e de fácil quantificação. Os métodos de análise necessitam de calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidação química em fase líquida ou ainda a combinação destes métodos.

As análises de COD foram realizadas pelo método de Oxidação Catalítica por Combustão (OCC) a 680 $^{\circ}\text{C}$ utilizando um analisador TOC-L (Shimadzu) com amostrador automático, calibrado com soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio (para determinação de carbono total) e da mistura de hidrogenoftalato de sódio/carbonato de sódio (para determinação de carbono inorgânico). Esta análise baseia-se na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO_2 por espectroscopia infravermelho. As amostras foram previamente filtradas em membranas de 0,45 μm , para posterior análise em duplicata.

4.4 Procedimento experimental para a reação foto-Fenton

Para a realização dos experimentos foi utilizado um foto reator de escala laboratorial (Figura 4.1), com as seguintes características: (1) sistema de agitação magnética com controle de rotação (modelo 752 A, Fisatom); (2) três reatores de borosilicato com volume útil de 250 mL cada; (3) sistema de irradiação por luz ultravioleta composto por três lâmpadas de alta pressão de vapor de mercúrio, 250 W (modelo HPL-N, Philips), sem o bulbo original, fixadas na parte superior do compartimento a 30 cm de distância do foto-reator; (4) mini exaustores laterais para minimizar o aquecimento interno e (5) compartimento de madeira (80 x 80 x 50 cm) revestido internamente com folhas de aço inox polidas, para maximizar o efeito da irradiação.

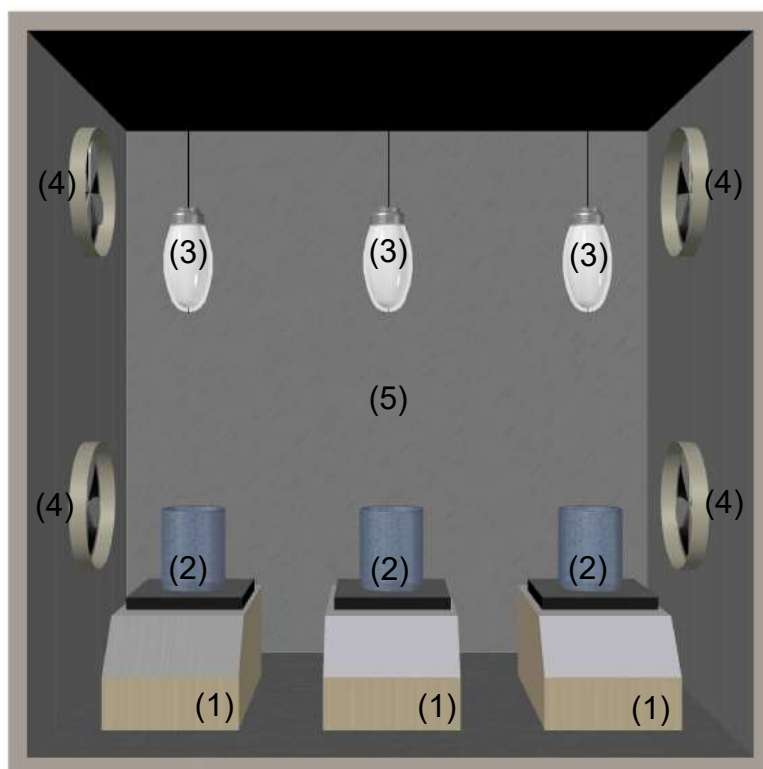


Figura 4.1. Esquema do foto reator em sistema batelada

Conforme planejamento experimental as corridas definidas para o tratamento do efluente lácteo por foto-Fenton foram realizadas de acordo com as seguintes etapas: (i) inicialmente foi adicionado no reator de vidro um volume de

200 mL de efluente; (ii) o pH da solução foi ajustado na condição inicial; (iii) através de um sistema de agitação magnética foi aplicada uma velocidade de rotação de aproximadamente 150 rpm; (iv) soluções de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 foram adicionadas no reator de acordo com as concentrações estabelecidas no planejamento experimental; (v) o sistema de lâmpadas e mini exaustores foi ligado, iniciando o tratamento foto-Fenton cujo tempo de reação foi de 180 min. Ao término de cada ensaio retirou-se alíquotas que foram armazenadas sob refrigeração para posteriores análises físico-químicas. Os parâmetros DQO e COD foram analisados em duplicata analítica.

4.5 Procedimento experimental para a reação de eletrocoagulação

Para os experimentos do processo de eletrocoagulação foi utilizado um reator, em sistema batelada, que apresenta as seguintes características: (1) sistema de eletrodos feitos de placas de alumínio (6 placas de 2 mm), separados a uma distância de 20 mm, com altura de 155 mm, largura de 2 mm e comprimento de 90 mm; (2) reator de acrílico com volume útil de 1000 mL, possuindo as seguintes dimensões: 120 mm de altura, 127 mm de largura e 110 mm de comprimento e (3) fonte de alimentação de corrente contínua (DC Power Supply – FA 3005). A esquematização do módulo experimental está apresentada na Figura 4.2.

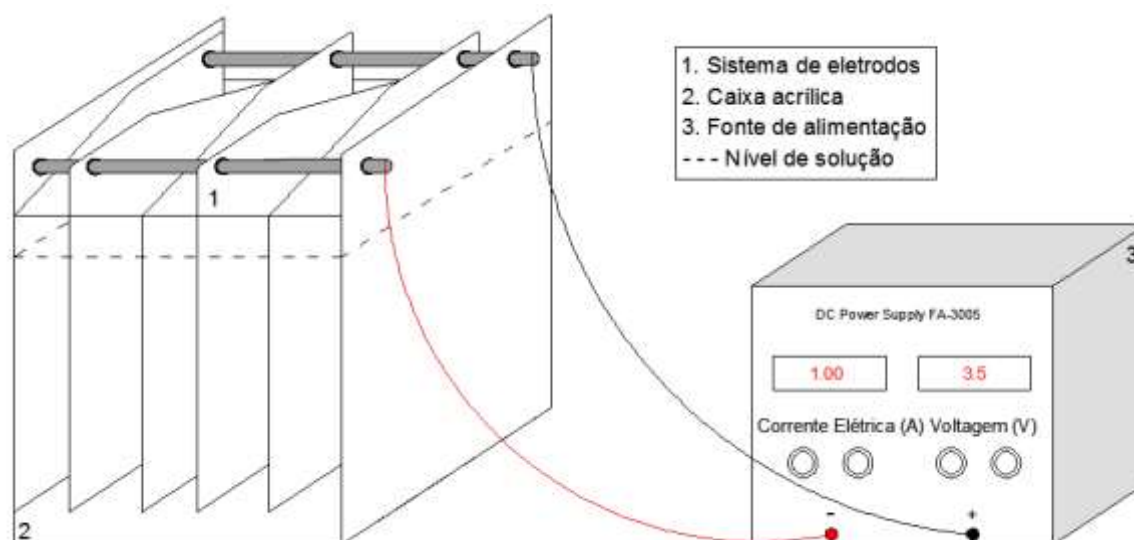


Figura 4.2. Esquema do reator de eletrocoagulação em sistema batelada

Os ensaios do planejamento experimental proposto para o tratamento do efluente lácteo por eletrocoagulação seguiram as seguintes etapas: (i) inicialmente foi adicionado no reator um volume de 1000 mL de efluente; (ii) o pH da solução foi ajustado na condição inicial; (iii) foi adicionado 0,5 g de NaCl para aumento da condutividade elétrica; (iv) os eletrodos de alumínio foram inseridos no reator; (v) e foi aplicada uma tensão elétrica por meio de uma fonte de alimentação, iniciando o tratamento. A cada 15 min de reação foi realizada a inversão de polaridade dos eletrodos. Ao término de cada corrida experimental foram retiradas e armazenadas alíquotas para posteriores análises físico-químicas. Os parâmetros DQO e COD foram analisados em duplicata analítica.

4.6 Planejamento experimental Box-Behnken Design

As melhores condições experimentais das reações foto-Fenton e eletrocoagulação aplicados em efluente lácteo foram alcançadas pela metodologia de superfície de resposta (MSR), no qual o comportamento das variáveis de projeto frente à resposta do tratamento gera uma função multiparamétrica onde é possível visualizar a região de otimização da variável resposta, bem como avaliar estatisticamente a região de minimização do número de corridas experimentais. Para a aplicação da MSR escolheu-se o Box-Behnken Design (BBD) que consiste em um planejamento de pontos fatoriais fracionários e não permite a combinação entre os níveis mais altos e mais baixos das variáveis simultaneamente. Por isso, é um planejamento baseado em blocos incompletos balanceados entre as combinações de níveis que estão nos pontos médios das arestas do espaço tridimensional e no centro (BOX & BEHNKEN, 1960), gerando o número de ensaios (n) definido pela Equação 4.5. As vantagens atribuídas ao uso da MSR a partir de um planejamento BBD são: possibilidade de ajuste de um modelo quadrático; detecção de falta de ajuste do modelo; e demanda de menor número de ensaios em comparação com planejamento composto central, uma vez que não avalia os níveis extremos das variáveis independentes (DAS & MISHRA, 2017).

$$n = 2k(k - 1) + C_0 \quad (\text{Equação 4.5})$$

sendo k o número de variáveis independentes e C_0 o número de réplicas no ponto central (0).

As variáveis de projeto do processo foto-Fenton (variáveis independentes) foram as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} e o pH da solução; e do processo de eletrocoagulação foram a densidade de corrente, o tempo de reação e o pH da solução. As variáveis respostas (variáveis dependentes) avaliadas foram as remoções da DQO e do COD.

Os valores das variáveis independentes em cada nível, bem como a escolha do ponto central, foram estabelecidos a partir de testes experimentais preliminares. Essas informações permitiram definir os valores investigados no planejamento BBD, conforme se apresenta na Tabela 4.2 e Tabela 4.3, para o processo foto-Fenton e para a eletrocoagulação, respectivamente.

Tabela 4.2. Nível e valor real das variáveis estudadas no processo foto-Fenton

Variável independente	Coef.	Nível		
		-1	0	+1
H_2O_2 (mg L ⁻¹)	q_1	6000	10000	14000
Fe^{2+} (mg L ⁻¹)	q_2	150	300	450
pH inicial da solução	q_3	2	3	4

Tabela 4.3. Nível e valor real das variáveis estudadas no processo de eletrocoagulação

Variável independente	Coef.	Nível		
		-1	0	+1
Densidade de corrente (A m ⁻²)	q_1	42,85	85,71	128,57
Tempo (min)	q_2	10	35	60
pH inicial da solução	q_3	5	7	9

Os planejamentos BBD foram definidos por 17 experimentos executados aleatoriamente, onde as três variáveis independentes variaram em um fatorial 3³,

sendo 5 experimentos realizados no ponto central, conforme apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Matriz do planejamento experimental Box-Behnken Design

Ensaio	Condições experimentais		
	q ₁	q ₂	q ₃
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Utilizou-se o modelo empírico polinomial de segunda ordem apresentado pela Equação 4.6 (MONTGOMERY, 2008) para ajustar-se aos dados experimentais da variável resposta (DQO e COD).

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j q_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} q_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} q_i q_j + \varepsilon \quad (\text{Equação 4.6})$$

sendo Y a variável dependente predita pelo modelo de regressão; β os coeficientes do modelo representando as termos lineares (β_j), quadráticas (β_{jj}), e de interação (β_{ij}) entre as variáveis independentes (q_1 , q_2 e q_3) definidas como variáveis de projeto; k é o número de variáveis independentes e ε o erro experimental ou ruído na resposta.

A análise estatística da variável resposta experimental permite analisar o grau de significância (representatividade estatística) de cada coeficiente proposto no modelo de ajuste. Os dados experimentais obtidos nos planejamentos BBD foram submetidos à análise de variância (ANOVA), utilizando-se o *software* STATISTICA® (Statsoft, Inc.). O ajuste do modelo foi realizado assumindo erros aleatórios e independentes, com distribuição normal, média zero e variância constante. A significância estatística do modelo ajustado aos dados experimentais foi avaliada pelo teste F ao nível de 5% de significância. A qualidade do ajuste foi avaliada pelos coeficientes de determinação (R^2), correlação (coef. correl.) e determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$), e também pela análise gráfica dos resíduos: Valores observados em função dos Valores previstos; Resíduos em função do Número do ensaio experimental; Distribuição da Probabilidade Normal dos Resíduos; e Resíduos em função dos Valores previstos.

O efeito de cada variável independente sobre as respostas (remoções da DQO e do COD) foi estimado pela estatística *t-Student* (MONTGOMERY, 2008). Esse efeito está dividido entre os fatores linear (q_j), quadrático (q_j^2) e interações entre os fatores ($q_i q_j$). O gráfico Pareto foi utilizado para mostrar a magnitude dos efeitos de fatores que foram significativos ($p\text{-valor} < 0,05$).

O percentual de contribuição de cada efeito (CE, %) linear (L) e quadrático (Q), bem como das interações entre os fatores, foi estimado pelos respectivos valores da Soma Quadrática (SQ) fornecidos na ANOVA (YETILMEZSOY et al., 2009; DOPAR et al., 2011), conforme a Equação 4.7.

$$CE (\%) = 100 \frac{\sum_{i=1}^{\text{Fator}} \sum_{j=1}^{\text{Efeito}} SQ_{ij}}{SQ_{regressão}} \quad (\text{Equação 4.7})$$

sendo SQ_{ij} o valor da Soma dos Quadrados do fator “i” do efeito “j”; $SQ_{regressão}$ o valor da Soma dos Quadrados do modelo de regressão.

4.7 Abordagens de maximização das respostas experimentais

A função desejabilidade global (MONTGOMERY, 2008) foi utilizada na maximização simultânea de ambas as respostas experimentais (remoções da DQO e do COD) obtidas no planejamento BBD, utilizando-se a abordagem de programação matemática disponível no *software* STATISTICA®. A função consiste na conversão de ambas as respostas numa única função global (Equação 4.8) que utiliza os valores da função desejabilidade individual (d_i) da resposta experimental (Equação 4.9). Portanto, todas as variáveis dependentes são convertidas em funções que variam entre 0 e 1. À medida que ambas as respostas tornam-se mais desejáveis (maximização ou minimização da variável dependente), a desejabilidade global tende a 1, resultando no conjunto das variáveis independentes da função resposta.

$$D = [d_1 * d_2 * \dots * d_m]^{\frac{1}{m}} \quad (\text{Equação 4.8})$$

$$d_i = \begin{cases} 0 & y_i < L \\ \left(\frac{y_i - L}{T - L}\right)^s & L \leq y_i \leq T \\ 1 & y_i > T \end{cases} \quad (\text{Equação 4.9})$$

sendo d_i a desejabilidade individual de cada resposta “i”; m o número de respostas; y_i o valor da resposta “i”; L o limite inferior aceitável da resposta; T o valor alvo da resposta; s o peso da resposta.

Outra programação matemática foi a maximização do modelo de regressão sujeito às restrições experimentais extraídas dos resultados da desejabilidade global dada pelo *software* STATISTICA®. Para isso, utilizou-se o solucionador CONOPT, disponível no *software* GAMS (*General Algebraic Modeling*) para determinar o conjunto de variáveis independentes que fornecem a maximização individual da remoção da DQO e da remoção de COD. O problema de programação consiste em maximizar a função objetivo, sujeito às restrições de igualdade e/ou desigualdades, conforme as Equações 4.10 – 4.12.

$$\text{Maximizar } f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (\text{Equação 4.10})$$

$$\text{Sujeito a } \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \quad (\text{Equação 4.11})$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \quad (\text{Equação 4.12})$$

Os vetores x e y representam p variáveis reais contínuas e q variáveis inteiras, respectivamente. Os vetores h e g representam n restrições de igualdade e m restrições de desigualdades, respectivamente.

4.8 Bioensaio de toxicidade aguda

Os testes de toxicidade aguda (ecotoxicidade) foram realizados com o efluente bruto e com o tratado pelos processos foto-Fenton e eletrocoagulação, utilizando-se o microcrustáceo *Artemia salina* como bioindicador. Pela ecotoxicidade é possível verificar os efeitos tóxicos em sistemas biológicos, causados pela presença de subprodutos gerados durante o tratamento.

Os testes seguiram a metodologia MEYER *et al.* (1982). Uma solução nutritiva foi preparada por meio da solubilização de sais (Tabela 4.5), com um volume de 1000 mL de água destilada e ajuste de pH (9) com uma solução de carbonato de sódio 1 M (Na_2CO_3).

Tabela 4.5. Composição da solução Meyer

Sal	Fórmula molecular	Concentração (g L ⁻¹)
Cloreto de sódio	NaCl	23
Cloreto de magnésio hexahidratado	MgCl ₂ .6H ₂ O	11
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	4
Cloreto de cálcio diidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	1,3
Cloreto de potássio	KCl	0,7

Fonte: MEYER *et al.* (1982)

Os cistos de *Artemia salina* foram colocados para eclodir em solução Meyer, em béquer de 1000 mL irradiado com luz de lâmpada tungstênio 15W (Philips) durante 48 h a 28 °C. Após, dez larvas resistentes foram selecionadas e colocadas em tubos de ensaio contendo 5 mL de efluente (20; 40; 60; 80 e 100% v/v). Os tubos foram acondicionados a temperatura ambiente em bancada de fluxo laminar horizontal (Pachabe®, Pa220 ECO) sob irradiação de lâmpada de tungstênio 15W (Philips) durante 24 h. Após, aferiu-se o número de indivíduos

mortos em cada tubo para estimar a concentração letal média (CL_{50}), que representa a concentração de efluente necessária para causar a morte de pelo menos 50% dos organismos testados. A estimativa do valor CL_{50} foi realizada pelo software *Trimmed Spearman-Kärber method* (Hamilton et al., 1978).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização inicial do efluente

Os parâmetros físico-químicos do efluente bruto são apresentados na Tabela 5.1. Verifica-se que os valores de DQO e COD encontram-se acima dos limites considerados adequados para descarte em corpos hídricos, de acordo com as resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA-RS 128/2006.

Tabela 5.1. Caracterização inicial do efluente lácteo

Parâmetro	Valor \pm dp
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg O ₂ L ⁻¹)	2136 \pm 7,4
Carbono Orgânico Dissolvido (COD) (mg L ⁻¹)	615 \pm 1,5
Cor (Pt-Co)	1380 \pm 18,6
pH	7,2 \pm 0,2
Turbidez (NTU)	59,8 \pm 0,4
Sólidos Totais (ST) (mg L ⁻¹)	2086 \pm 37,5
Sólidos Totais Fixos (STF) (mg L ⁻¹)	985 \pm 14,5
Sólidos Totais Voláteis (STV) (mg L ⁻¹)	1101 \pm 23,0
Cloro (Cl) (mg L ⁻¹)	97,64 \pm 15,2
Cálcio (Ca) (mg L ⁻¹)	49,75 \pm 3,2
Potássio (K) (mg L ⁻¹)	43,72 \pm 2,0
Ferro (Fe) (mg L ⁻¹)	1,05 \pm 0,07

dp: desvio padrão da média

5.2 Tratamento do efluente por reação foto-Fenton

5.2.1 Planejamento experimental Box-Behnken Design

A partir dos níveis (-1; 0; +1) das variáveis independentes (H₂O₂; Fe²⁺; pH inicial) estudadas no tratamento por UV/Fe²⁺/H₂O₂ verificou-se remoções de DQO entre 33,4 e 66,2%; e de COD entre 45,9 e 69,3%. Todos os valores de ambas as respostas são apresentados na Tabela 5.2, cujas médias e desvio padrão da média foram fornecidas por duplicata analítica.

Tabela 5.2. Valores reais definidos para o planejamento Box-Behnken Design e dados experimentais obtidos pelo processo UV/Fe²⁺/H₂O₂

Ensaio	q ₁ H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	q ₂ Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	q ₃ pH inicial	Remoção (%) ± dp	
				DQO	COD
1	6000	150	3	56,8 ± 0,6	53,2 ± 0,3
2	14000	150	3	62,6 ± 0,9	57,8 ± 0,1
3	6000	450	3	50,9 ± 0,6	56,4 ± 0,1
4	14000	450	3	53,4 ± 0,3	56,6 ± 0,1
5	6000	300	2	50,4 ± 0,0	59,8 ± 0,2
6	14000	300	2	61,2 ± 0,2	68,0 ± 0,2
7	6000	300	4	47,3 ± 0,3	54,2 ± 0,1
8	14000	300	4	66,2 ± 0,6	67,8 ± 0,4
9	10000	150	2	33,4 ± 1,5	45,9 ± 0,2
10	10000	450	2	52,3 ± 0,3	63,4 ± 1,2
11	10000	150	4	59,8 ± 1,5	54,9 ± 0,4
12	10000	450	4	47,7 ± 1,2	58,4 ± 0,1
13	10000	300	3	60,3 ± 0,3	68,5 ± 0,4
14	10000	300	3	56,9 ± 1,2	67,5 ± 0,1
15	10000	300	3	58,6 ± 0,5	69,0 ± 0,1
16	10000	300	3	56,4 ± 0,3	69,3 ± 0,0
17	10000	300	3	62,6 ± 0,8	69,0 ± 0,5

Agitação 150 rpm; Tempo de agitação de 180 min

dp: desvio padrão da média

As réplicas realizadas no ponto central (5 ensaios nas condições de 10000 mg L⁻¹ de H₂O₂, 300 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3) forneceram as mais altas remoções de COD, assim como o ensaio 6 e 8. Estes dados não mostram diferença estatística significativa segundo o teste de Tukey ao nível de 5%. Por outro lado, a mais alta remoção de DQO ocorreu no ensaio 8.

Os erros experimentais decorrentes de flutuações aleatórias foram obtidos a partir dos ensaios replicados e resultaram nos parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Estatística das réplicas do ponto central do BBD definido para foto-Fenton

Parâmetro	DQO	COD
Média (% remoção)	59,0	68,7
Variância*	6,48	0,48
Desvio padrão	2,55	0,69
Desvio padrão da média	1,14	0,31
Erro da média (%)	1,93	0,45

* Erro puro

De acordo com as remoções de DQO (%) e COD (%) a representatividade estatística das variáveis independentes (H_2O_2 , Fe^{2+} e pH inicial da solução), bem como o efeito dos fatores linear (q_1 , q_2 , q_3), quadrático (q_1^2 , q_2^2 , q_3^2) e interações ($q_1:q_2$, $q_1:q_3$, $q_2:q_3$) durante o tratamento UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 , foi verificada ao nível de 5 % de significância.

A magnitude dos efeitos significativos (p -valor $<0,05$) pode ser verificada pela ANOVA (Tabela 5.4 e 5.5), conforme os respectivos valores da Soma dos Quadrados (SQ), bem como pelo gráfico Pareto (Figura 5.1). O gráfico apresenta os valores do parâmetro t -Student, onde também se verifica as influências sinérgicas e antagônicas sobre o tratamento UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 pelos valores positivos e negativos do parâmetro t -Student, respectivamente.

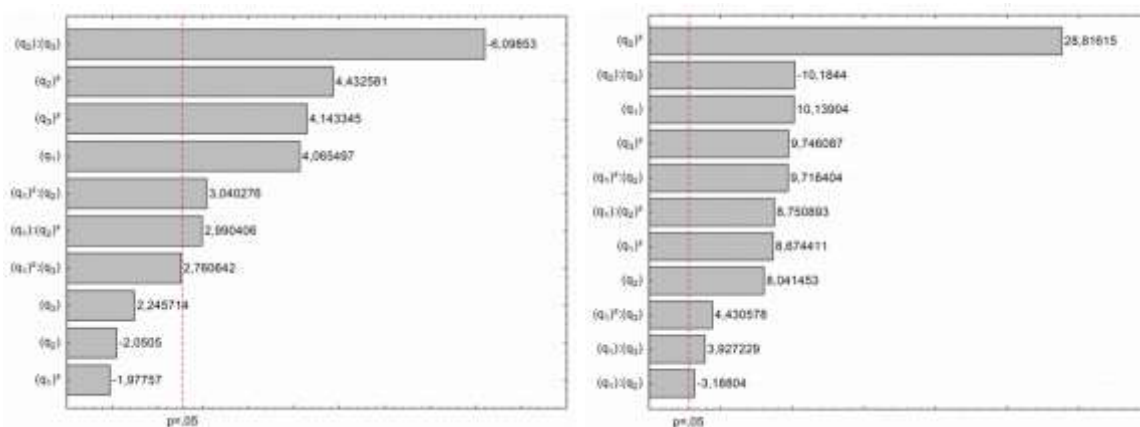


Figura 5.1. Gráfico Pareto dos efeitos linear (q_i) e quadrático (q_i^2) de H_2O_2 (q_1), Fe^{2+} (q_2), pH inicial (q_3) e suas interações ($q_i:q_j$) durante o tratamento UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 segundo a remoção de (A) remoção de DQO e (B) remoção de COD.

Quando se avalia os dados experimentais de remoção de DQO, verifica-se que o maior efeito negativo ($t\text{-Student}=-6,09853$) sobre o tratamento UV/Fe²⁺/H₂O₂ é atribuído à interação entre a concentração de Fe²⁺ e o pH inicial da solução, de acordo com seus termos lineares (q₂):(q₃). Já a concentração de Fe²⁺, em seu comportamento quadrático (q₂)², representa o maior efeito positivo ($t\text{-Student}=4,4326$).

Por outro lado, pela análise da resposta remoção do COD, o maior efeito sobre o tratamento UV/Fe²⁺/H₂O₂ é atribuído à concentração de Fe²⁺, em seu termo quadrático (q₂)², em uma magnitude muito superior ($t\text{-Student}=28,8161$) àquela resultante da análise dos dados experimentais de DQO. A interação entre a concentração de Fe²⁺ e o pH inicial, de acordo com seus termos lineares (q₂):(q₃) passa a representar a segunda maior efeito sobre o tratamento, numa magnitude também superior ($t\text{-Student}=-10,1844$), embora continue contribuindo negativamente para a remoção de COD.

Com isso verifica-se que dependendo da resposta experimental (variável dependente) avaliada em um planejamento, as informações resultantes da análise estatística podem levar a conclusões incorretas acerca da influência que as variáveis independentes exercem sobre o processo em estudo, executado nas mesmas condições experimentais. Sugere-se que os erros experimentais pertinentes às medições de DQO do efluente tratado por UV/Fe²⁺/H₂O₂ colaborem para o cenário não conclusivo obtido nessa etapa de análise estatística dos dados experimentais. Os parâmetros estatísticos resultantes das réplicas experimentais (ver Tabela 5.2), para a resposta DQO são superiores àqueles fornecidos para a resposta COD (Tabela 5.3).

A ANOVA aplicada aos dados de remoção de DQO (Tabela 5.4) mostra que o menor efeito sobre o tratamento UV/Fe²⁺/H₂O₂ é atribuído a interação H₂O₂:pH (SQ=49,37), segundo o termo quadrático e linear, (q₁)²:(q₃), respectivamente (ver Figura 5.1a). Uma informação similar foi encontrada pela avaliação dos dados experimentais de remoção do COD, sendo que a ANOVA mostra que o efeito menos importante para essa resposta experimental também está na interação H₂O₂:pH (SQ=16,76), mas com 2 graus de liberdade, isto é, (q₁)²:(q₃) e (q₁):(q₃).

É importante observar que a ANOVA dos dados de remoção de DQO mostra que os fatores que foram considerados no procedimento de ajuste do modelo de regressão, exceto um fator, resultaram em p-valor à margem de 5% de significância. A exceção corresponde ao fator que mais contribui positivamente para o aumento da remoção de DQO, isto é, a interação Fe^{2+} :pH (SQ=240,92; p-valor<0,01), conforme mostra o gráfico Pareto (ver Figura 4.1a).

Tabela 5.4. ANOVA dos fatores e regressão dos dados de remoção de DQO obtidos nos ensaios de foto-Fenton

Fator	GL	SQ	QM	F _{calc}	p-valor
H ₂ O ₂ (L+Q)	2	132,40	66,20	10,22	0,03
Fe ²⁺ (L+Q)	2	154,51	77,25	11,93	0,02
pH (L+Q)	2	143,87	71,94	11,11	0,02
H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	2	117,80	58,90	9,09	0,03
H ₂ O ₂ :pH	1	49,37	49,37	7,62	0,05
Fe ²⁺ :pH	1	240,92	240,92	37,19	<0,01
Regressão	10	838,86	83,89	11,09	0,004
Falta de ajuste	2	19,46	9,73	1,50	0,33
Erro puro	4	25,91	6,48	--	--
Resíduo	6	45,37	7,56	--	--
Total	16	884,23	--	--	--

GL: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrados médios; L: linear; Q: quadrático

Tabela 5.5. ANOVA dos fatores e regressão dos dados de remoção do COD obtidos nos ensaios de foto-Fenton

Fator	GL	SQ	QM	F	p-valor
H ₂ O ₂ (L+Q)	2	85,11	42,56	89,02	<0,001
Fe ²⁺ (L+Q)	2	427,86	213,93	447,52	<0,0001
pH (Q)	1	45,41	45,41	94,99	<0,001
H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	3	86,60	28,87	60,38	<0,001
H ₂ O ₂ :pH	2	16,76	8,38	17,53	0,010
Fe ²⁺ :pH	1	49,58	49,58	103,72	<0,001
Regressão	11	711,31	64,66	69,52	<0,0001
Falta de ajuste	1	2,74	2,74	5,74	0,075
Erro puro	4	1,91	0,48	--	--
Resíduo	5	4,66	0,93	--	--
Total	16	715,97	--	--	--

GL: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrados médios; L: linear; Q: quadrático

Pela ANOVA (Tabela 5.5), o comportamento quadrático $(q_2)^2$ da concentração de Fe^{2+} (ver Figura 5.1.b), somado ao seu comportamento linear (q_2) ($SQ=427,86$, $p\text{-valor}<0,0001$) indica que tão maior será a remoção de COD quanto maior a concentração de Fe^{2+} , dentro do intervalo definido no planejamento BBD.

A porcentagem de contribuição dos efeitos (CE, %) dos fatores foi quantificada para cada variável independente H_2O_2 (q_1), Fe^{2+} (q_2) e pH (q_3), bem como as interações de segunda ordem $q_1:q_2$; $q_1:q_3$ e $q_2:q_3$, conforme apresenta-se na Figura 5.2a (remoção de DQO e COD). Também, essa quantificação foi agrupada em efeito linear $(q_1+q_2+q_3)$, quadrático $(q_1^2+q_2^2+q_3^2)$ e interações $(q_1:q_2+q_1:q_3+q_2:q_3)$, conforme apresenta-se na Figura 5.2b.

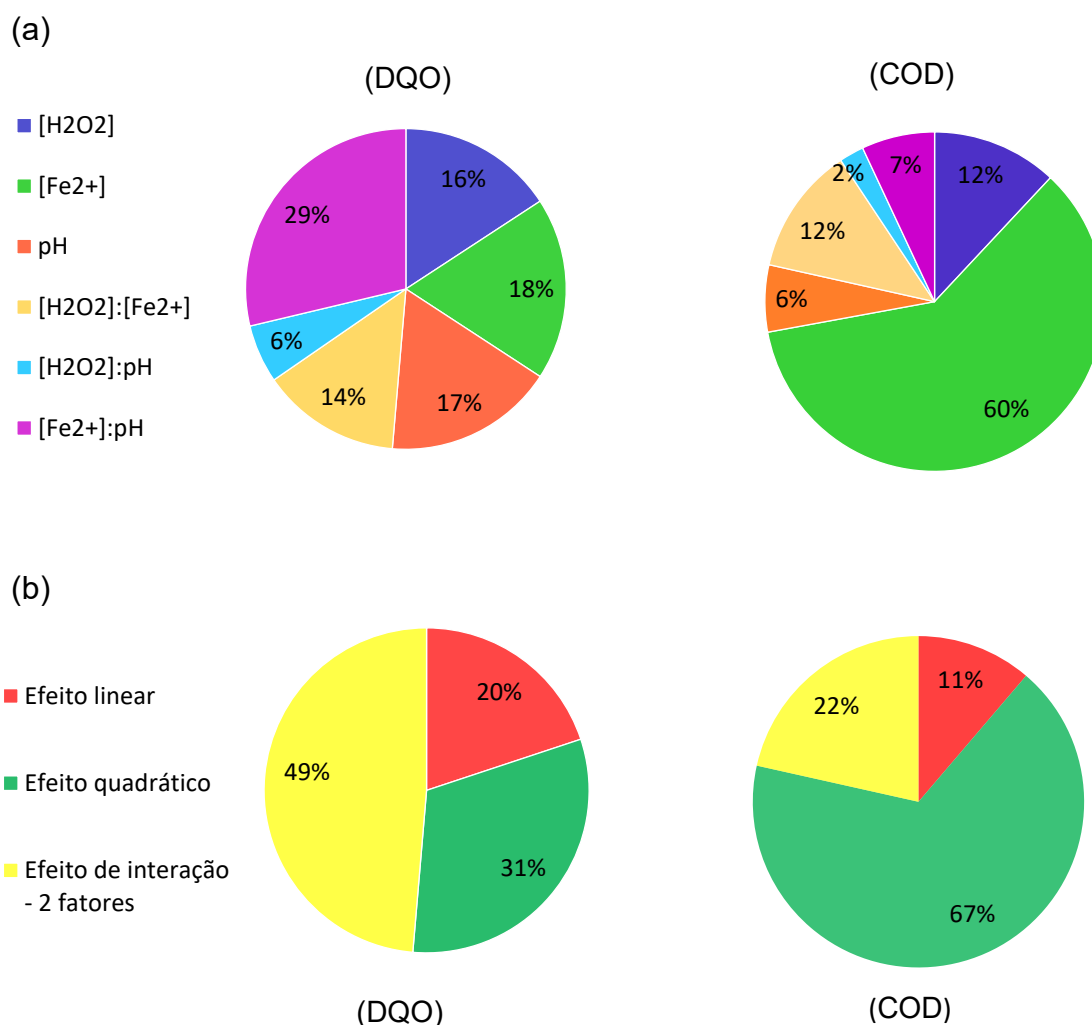


Figura 5.2. Contribuição dos efeitos significativos para a reação foto-Fenton segundo as respostas experimentais remoção de DQO e COD.

Cerca de 30% dos efeitos correspondem a interação entre a concentração de Fe^{2+} e o pH inicial da solução, que é o fator mais importante na avaliação do processo foto-Fenton pela remoção de DQO, conforme verificado pela ANOVA (Tabela 5.4) e visualizado no gráfico Pareto (Figura 5.1a). De outro lado, pela remoção de COD, 60% dos efeitos refere-se a maior influência sobre a reação UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 verificada pela ANOVA (Tabela 5.5) e gráfico Pareto (Figura 5.1b), isto é, a concentração de Fe^{2+} . Segundo a remoção do COD, 67% dos efeitos advêm dos fatores quadráticos das variáveis independentes, e as interações entre elas correspondem a 22%.

Os modelos de regressão ajustados aos dados experimentais de remoção de DQO e COD são apresentados, respectivamente, na Equação 5.1 e 5.2.

$$Y_{\text{DQO}} = -57,324 - 1,031 \cdot 10^{-3} q_1 + 5,75 \cdot 10^{-8} q_1^2 + 0,281 q_2 - 2 \cdot 10^{-4} q_2^2 + 47,30 q_3 - 5,14 q_3^2 - 8,361 \cdot 10^{-9} q_1^2 q_2^2 + 1,313 \cdot 10^{-10} q_1^2 q_2 + 1,882 \cdot 10^{-8} q_1^2 q_3 - 5,17 \cdot 10^{-2} q_2 q_3$$

(Equação 5.1)

$$Y_{\text{COD}} = 108,91 - 2,45 \cdot 10^{-2} q_1 + 1,043 \cdot 10^{-6} q_1^2 - 0,1032 q_2 + 4,30 \cdot 10^{-5} q_2^2 - 2,812 q_3^2 + 6,63 \cdot 10^{-5} q_1 q_2 - 4,75 \cdot 10^{-8} q_1 q_2^2 - 1,98 \cdot 10^{-9} q_1^2 q_2 + 4,612 \cdot 10^{-3} q_1 q_3 - 2,11 \cdot 10^{-7} q_1^2 q_3 - 2,3 \cdot 10^{-2} q_2 q_3$$

(Equação 5.2)

O modelo ajustado aos dados de remoção de DQO (Equação 5.1) mostra-se estatisticamente significativo (p-valor=0,004 dado pela distribuição F de acordo com graus de liberdade da regressão e do resíduo). A falta de ajuste mostrou-se não significativa (p-valor=0,33), ou seja, este modelo possui todos os termos necessários para descrever os dados de remoção da DQO. O modelo representa 94,8% (coef.correl.=0,974) da variabilidade experimental. No entanto verifica-se que o ajuste não se mostrou adequado, uma vez que apresentou baixo coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,4724$). Além disso, pelo teste F, a razão entre os quadrados médios (QM) da regressão e do resíduo ($F_{\text{calc}}=11,09$) é de apenas 2,75 vezes superior ao valor tabelado ($F_{\text{tab}(5\%;10;6)}=4,06$).

Por outro lado, o modelo de regressão (Equação 5.2) ajustou-se melhor aos dados de remoção de COD ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,981$), descrevendo 99,4% (coef.correl.=0,997) da variabilidade experimental. Nesse caso, a falta de ajuste foi marginalmente não significativa (p-valor=0,075). O modelo é válido, uma vez que F_{calc} (69,52) é muito superior ao valor $F_{\text{tab}(5;11;5)}$ (4,70), conforme a variância da regressão e do resíduo (p-valor<0,0001) avaliada na distribuição F em um nível de 5% de significância.

Respectivamente para os dados de remoção de DQO e COD, o erro devido às flutuações experimentais aleatórias representam 2,93% (erro puro=6,48) e 0,27% (erro puro=0,48), e a variabilidade que não é explicada pelo modelo de regressão representa 2,20% (Equação 5.1) e 0,38% (Equação 5.2), indicando também a falta de ajuste não significativa.

Os pressupostos de aplicação da ANOVA vinculados à normalidade dos erros experimentais foram atendidos em ambas as análises da resposta experimental, conforme se apresenta na Figura 5.3. Os resíduos seguem uma distribuição normal, onde 95% estão dentro do intervalo (-2;+2) (Figuras 5.3a) e são independentes, conforme a disposição aleatória (Figuras 5.3b), não havendo uma tendência nas flutuações experimentais. A relação entre os valores observados *versus* previstos (Figuras 5.3c) indica alta representatividade do modelo (Equação 5.1 e Equação 5.2, respectivamente) em descrever a variância experimental segundo a remoção de DQO ($R^2=0,948$) e COD ($R^2=0,994$). A variância dos resíduos pode ser considerada homogênea, o que indica que os valores previstos não foram tendenciosos, conforme a dispersão dos pontos (Figuras 5.3d).

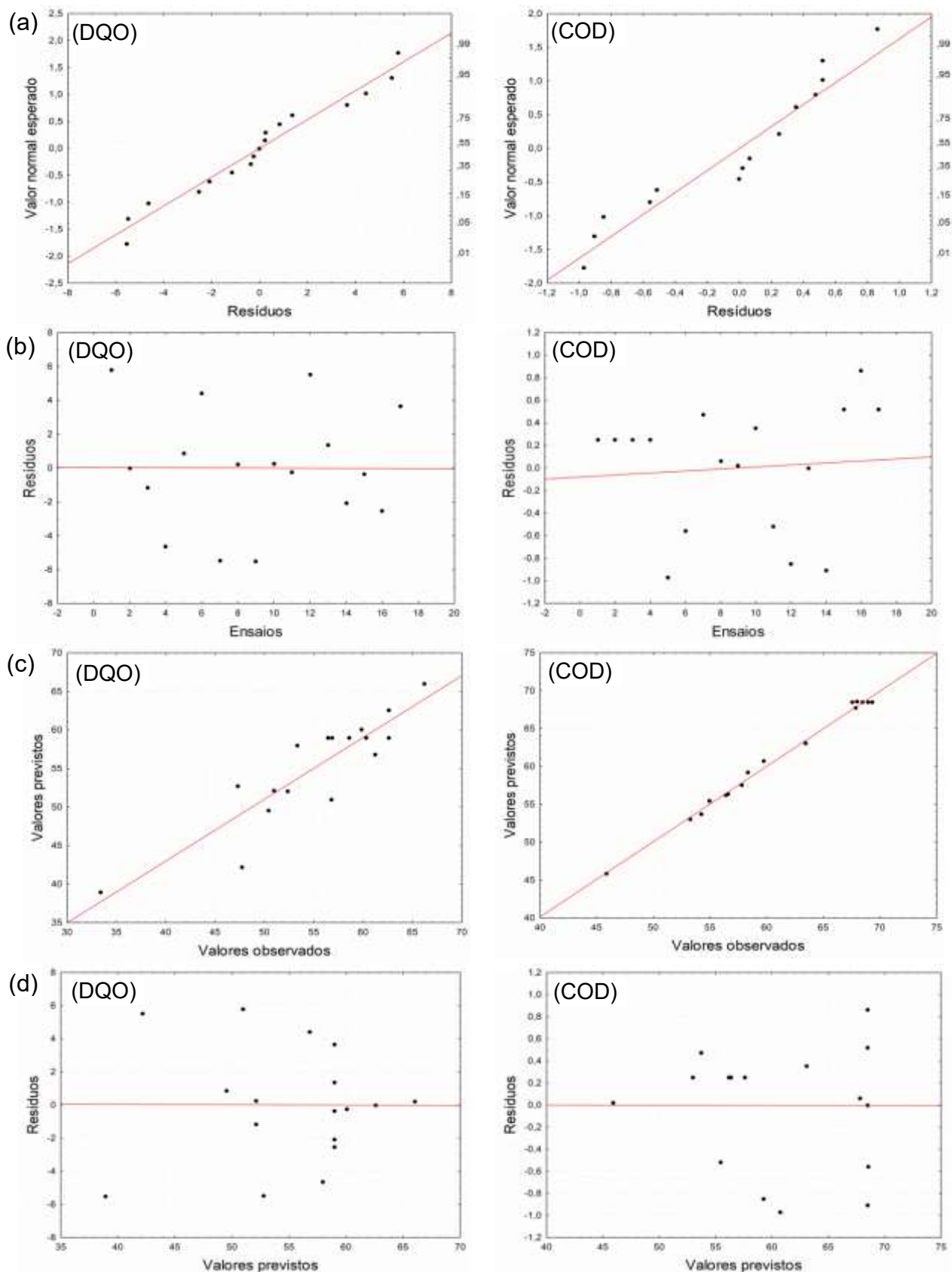


Figura 5.3. Análise dos resíduos do modelo de regressão ajustado aos dados experimentais de remoção de DQO e COD do processo foto-Fenton: (a) Distribuição da probabilidade normal dos resíduos; (b) Resíduos em função do número da corrida experimental; (c) Valores previstos em função dos valores observados; (d) Resíduos em função dos valores previstos.

As superfícies da resposta remoção de DQO (Figura 5.4) foram simuladas pelo modelo de regressão (Equação 5.1) variando-se as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} e o valor do pH inicial dentro da faixa de experimentação do planejamento BBD. As mais altas remoções de DQO (60 a 75%) são previstas em pH 3, concentrações de H_2O_2 próximo de 14000 mg L^{-1} e concentrações de Fe^{2+} em torno de 300 mg L^{-1} . Experimentalmente a maior remoção (66,2%) foi alcançada no ensaio número 8 ($\text{H}_2\text{O}_2=14000 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+}=300 \text{ mg L}^{-1}$; pH 4) (ver Tabela 5.2).

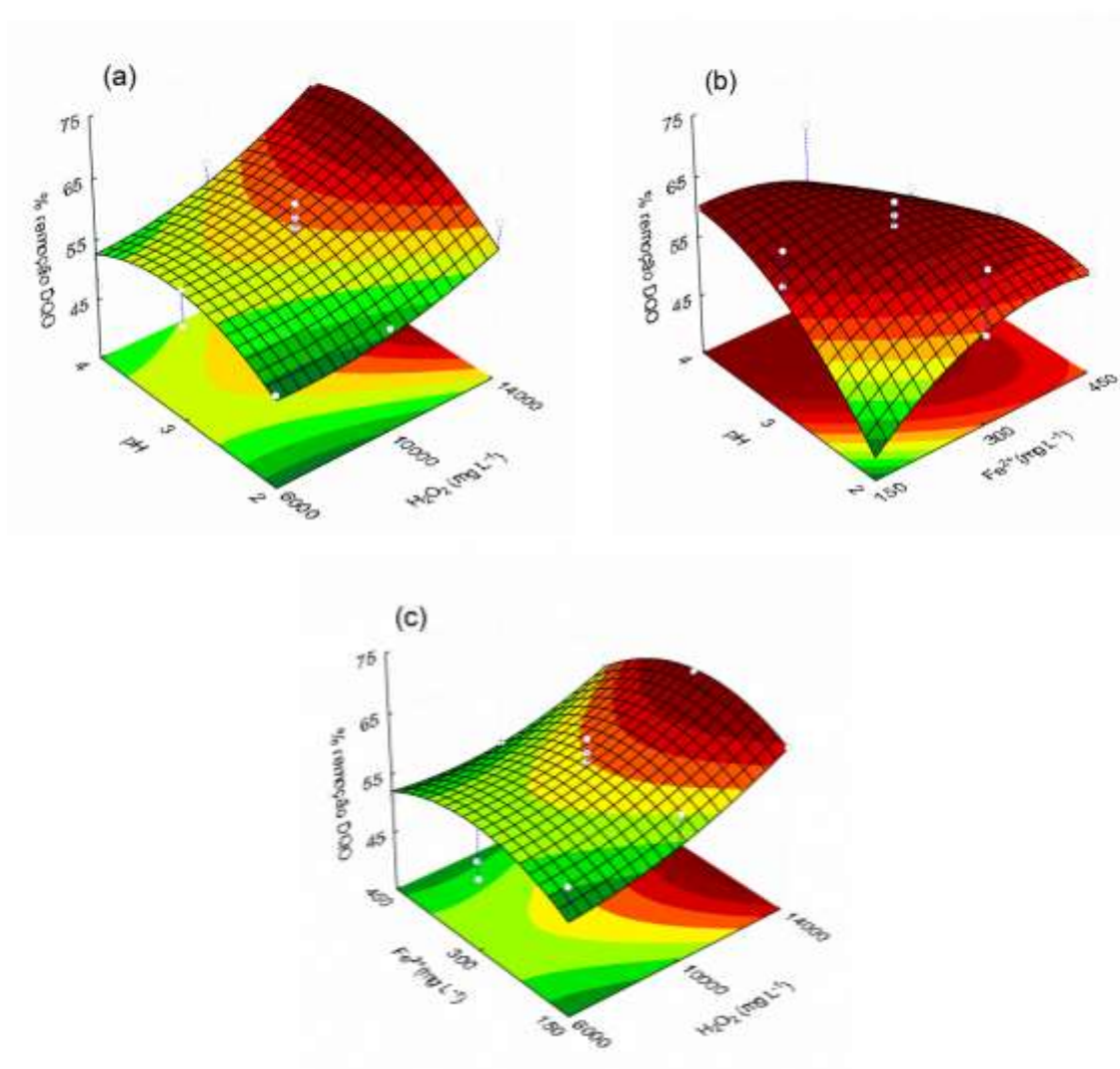


Figura 5.4. Superfície de resposta da remoção de DQO prevista para o tratamento UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 por 180 min em função: (a) da concentração de H_2O_2 e pH com 300 mg L^{-1} de Fe^{2+} ; (b) da concentração de Fe^{2+} e pH com 10000 mg L^{-1} H_2O_2 ; (c) das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} em pH3.

As superfícies da resposta remoção de COD (Figura 5.5) mostram a máxima região de remoção (em torno de 75%) prevista com concentrações de H_2O_2 acima de 10000 mg L^{-1} e concentrações de Fe^{2+} entre 300 e 450 mg L^{-1} , independentemente do valor do pH inicial da solução (entre 2 e 4). Esta região abrange as réplicas no ponto central do planejamento BBD (ensaios 13 a 17), bem como as condições experimentais dos ensaios número 6 e 8 (ver Tabela 5.2), os quais resultam na remoção de COD em cerca de $67,9\%$.

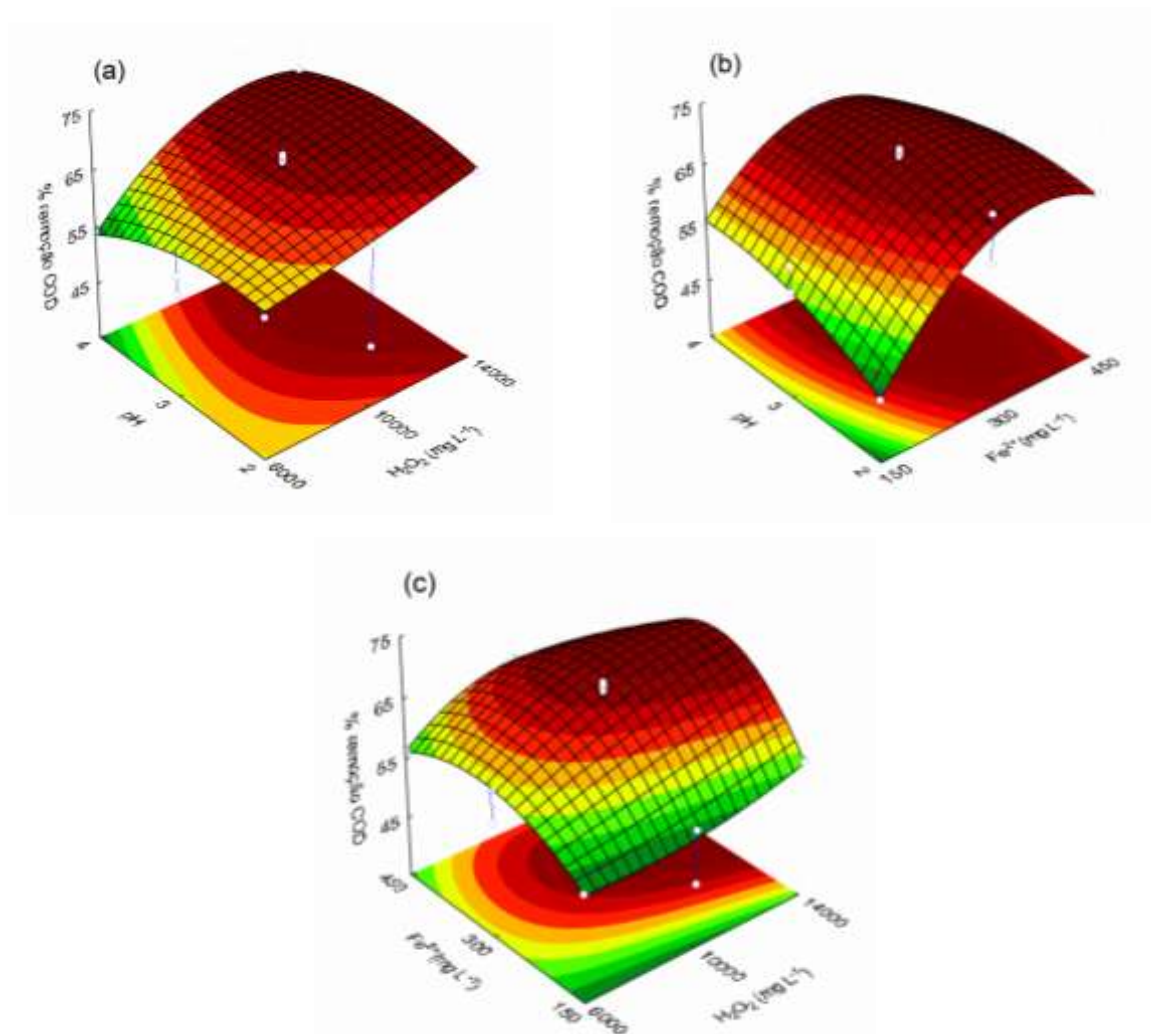


Figura 5.5. Superfície de resposta da remoção de COD prevista para o tratamento UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 por 180 min em função: (a) da concentração de H_2O_2 e pH com 300 mg L^{-1} de Fe^{2+} ; (b) da concentração de Fe^{2+} e pH com 10000 mg L^{-1} H_2O_2 ; (c) das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} em pH3.

5.2.2 Maximização da remoção de DQO e COD

5.2.2.1 Função desejabilidade global

As condições experimentais: concentração de H_2O_2 ($q_1 = 14000 \text{ mg L}^{-1}$), concentração de Fe^{2+} ($q_2 = 300 \text{ mg L}^{-1}$) e pH da solução ($q_3 = 3$) foram determinadas pela maximização da função objetivo global que descreve a remoção de ambas as respostas DQO e COD (ver Figura 5.6), cuja desejabilidade global foi de 0,99. Essas condições predizem o ponto ótimo de 66,2% de remoção de DQO, bem como 69,3% de remoção de COD.

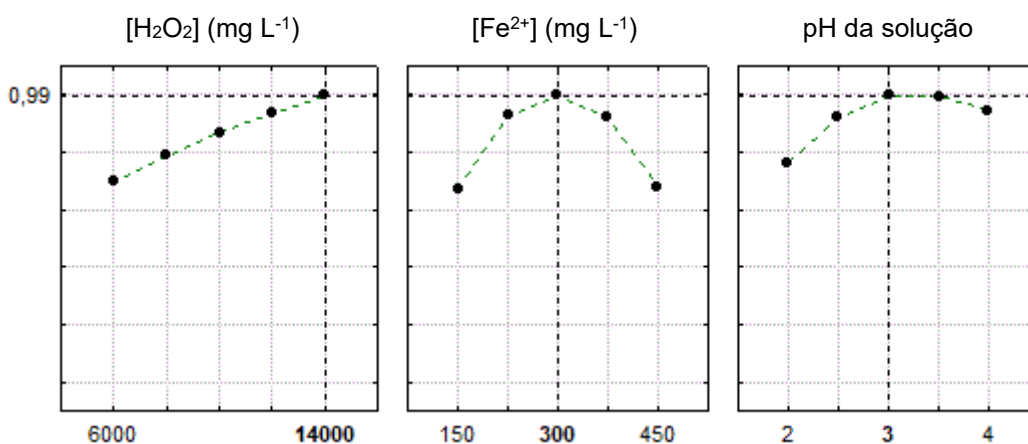
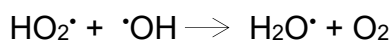
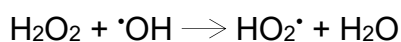


Figura 5.6. Perfis dos valores preditos pela função desejabilidade para o processo foto-Fenton

O perfil da função objetivo global simulado variando-se a concentração de Fe^{2+} está coerente com o resultado determinado pela análise estatística dos dados de remoção de COD, em que a concentração de Fe^{2+} exerce o maior efeito em um comportamento quadrático (ver Figura 5.1b e Tabela 5.5). Esse comportamento de maximização da remoção de parâmetros, tal como COD, é similar aos encontrados em estudos verificados na literatura (MÓDENES *et al.*, 2012b; TAMIMI *et al.*, 2008), os quais verificaram as maiores da taxa de degradação de compostos à medida que aumentava-se a concentração de íons ferrosos até um valor limite a partir do qual a reação de oxidação resulta em taxas de degradação menores.

Também o perfil simulado variando-se a concentração de H₂O₂ está de acordo com estudos acerca da reação foto-Fenton, nos quais verificaram que a degradação dos compostos ocorre proporcionalmente com o aumento da concentração de H₂O₂. Todavia, concentrações superiores a ideal podem inibir a reação de oxidação, devido às reações competitivas que ocorrem por dois mecanismos (DOPAR *et al.*, 2011; GERNJAK *et al.*, 2006; BIELSKI *et al.*, 1985):

- auto decomposição de H₂O₂ em água e oxigênio: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- diminuição de ([•]OH) por H₂O₂, a partir de reações sequenciais que produz espécies menos reativas:



O comportamento do perfil simulado variando-se o pH inicial da solução confere com informações extraídas da literatura, nas quais para valores de pH entre 2 e 3, os íons Fe²⁺ apresentam a máxima reatividade, e portanto favorecem para a remoção de poluentes (CLARIZIA *et al.*, 2017; MÓDENES *et al.*, 2012b). As menores remoções de compostos são constatadas quando o pH eleva-se acima de 3,5. Segundo DEVI *et al.*, (2011) e WANG *et al.*, (2008) as reações de geração [•]OH são diminuídas em pH acima de 3,5, pois ocorre a hidrólise dos íons Fe³⁺ e Fe[OH]²⁺, formando hidróxi-complexos que diminuem a interação com H₂O₂. A partir do pH 4 ocorre a precipitação de ferro dissolvido na forma de hidróxido férrico (CLARIZIA *et al.*, 2017), desfavorecendo a degradação de compostos orgânicos pelo processo foto-Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

5.2.2.2 Modelo de regressão

A partir dos resultados teóricos apresentados pela função desejabilidade (Figura 5.6) foi escolhido o intervalo da variável independente para a simulação de um problema de programação matemática não linear sujeito às restrições experimentais, conforme as Equações 5.3 a 5.6 (maximização da remoção de COD) e Equações 5.7 a 5.10 (maximização da remoção de DQO). Os intervalos

de cada variável independente (q_1 , q_2 e q_3), obtidos dos perfis de desejabilidade da remoção simultânea de COD e DQO, foram definidos como restrições do modelo de regressão ajustado aos dados experimentais de remoção de DQO e COD (Equação 5.1 e Equação 5.2, respectivamente).

Maximizar

$$\begin{aligned} \text{Função Objetivo} = & 108,91 - 2,45 \cdot 10^{-2}q_1 + 1,043 \cdot 10^{-6}q_1^2 - 0,1032q_2 + 4,30 \cdot 10^{-5}q_2^2 + \\ & - 2,812q_3^2 + 6,63 \cdot 10^{-5}q_1q_2 - 4,75 \cdot 10^{-8}q_1q_2^2 - 1,98 \cdot 10^{-9}q_1^2q_2 + \\ & + 4,612 \cdot 10^{-3}q_1q_3 - 2,11 \cdot 10^{-7}q_1^2q_3 - 2,3 \cdot 10^{-2}q_2q_3 \end{aligned} \quad (\text{Equação 5.3})$$

Sujeito a

$$12000 \leq q_1 \leq 14000 \quad (\text{Equação 5.4})$$

$$150 \leq q_2 \leq 300 \quad (\text{Equação 5.5})$$

$$2,5 \leq q_3 \leq 3,5 \quad (\text{Equação 5.6})$$

O solucionador CONOPT disponível no *software* de otimização GAMS (*General Algebraic Modeling*) foi utilizado pela maximização da função objetivo, que prediz 70% de remoção de COD quando as condições experimentais de H_2O_2 ; Fe^{2+} e pH da solução, respectivamente, são: $q_1 = 14000 \text{ mg L}^{-1}$; $q_2 = 295 \text{ mg L}^{-1}$ e $q_3 = 2,85$. Para a maximização da remoção de DQO a predição é de 56% de remoção, quando: $q_1 = 14000 \text{ mg L}^{-1}$; $q_2 = 198 \text{ mg L}^{-1}$ e $q_3 = 3,5$.

Maximizar

$$\begin{aligned} \text{Função Objetivo} = & -57,324 - 1,031 \cdot 10^{-3}q_1 + 5,75 \cdot 10^{-8}q_1^2 + 0,281q_2 - 2 \cdot 10^{-4}q_2^2 + \\ & + 47,30q_3 - 5,14q_3^2 - 8,361 \cdot 10^{-9}q_2^2q_1 + 1,313 \cdot 10^{-10}q_1^2q_2 + \\ & + 1,882 \cdot 10^{-8}q_1^2q_3 - 5,17 \cdot 10^{-2}q_2q_3 \end{aligned} \quad (\text{Equação 5.7})$$

Sujeito a

$$12000 \leq q_1 \leq 14000 \quad (\text{Equação 5.8})$$

$$150 \leq q_2 \leq 300 \quad (\text{Equação 5.9})$$

$$2,5 \leq q_3 \leq 3,5 \quad (\text{Equação 5.10})$$

5.2.2.3 Respostas experimentais nas condições de maximização

Ensaio independentes foram realizados nas condições experimentais determinadas pela maximização, simultânea e individual das variáveis DQO e COD, cujos resultados são dados na Tabela 5.6.

Para a remoção de COD, são iguais os valores preditos pela maximização da função desejabilidade global e pela maximização do modelo de regressão sujeito às restrições, ou seja, um valor em torno de 70%. Experimentalmente, observa-se a mesma similaridade entre as duas condições experimentais resultando a remoção em torno de 73%, uma vez que as condições são próximas, especialmente o valor de pH, podendo a diferença estar nos possíveis erros de medições.

Por outro lado, entre os valores preditos para DQO há diferença de 10%. Experimentalmente, essa diferença cai para 2%, o que está de acordo com o erro da média estimado para as medições de DQO (ver Tabela 5.3). A proximidade entre os valores predito e observado ocorre na condição de maximização do modelo de regressão sujeito às restrições (Equações 5.7-5.10).

Diante das informações, o critério de seleção da melhor condição para a reação foto-Fenton foi a menor quantidade de ferro adicionado, isto é, os próximos ensaios foram realizados com 198 mg L^{-1} de Fe^{2+} ; 14000 mg L^{-1} de H_2O_2 e pH inicial 3,5.

Tabela 5.6. Condição estimada pela maximização do modelo, valores preditos e observados nos ensaios foto-Fenton

Modelo	Condição			% Remoção			
	H_2O_2 (mg L^{-1})	Fe^{2+} (mg L^{-1})	pH -	DQO		COD	
				Predito	Observado	Predito	Observado
Equação 5.1 e 5.2*	14000	300	3	66,5	56,6	69,3	72,7
Equação 5.3-5.6**	14000	295	2,8	-	57,7	70,0	73,3
Equação 5.7-5.10**	14000	198	3,5	56,0	59,5	-	72,5

* função desejabilidade

**sujeito às restrições: $12000 \leq q_1 \leq 14000$; $225 \leq q_2 \leq 300$ e $2,5 \leq q_3 \leq 3,5$

5.3 Tratamento do efluente por eletrocoagulação

5.3.1 Planejamento experimental Box-Behnken Design

O tratamento do efluente lácteo pelo processo de eletrocoagulação forneceu remoções de DQO entre 20,2 e 52,4%, e de COD entre 2,7 e 23,5%. Ambas as respostas experimentais, e os respectivos valores reais das variáveis independentes: densidade de corrente (q_1), tempo de reação (q_2) e pH inicial (q_3) estudados no planejamento BBD, estão apresentadas na Tabela 5.7, cujas médias e desvio padrão da média são fornecidas por duplicata analítica.

Tabela 5.7. Valores reais definidos para o planejamento Box-Behnken Design e dados experimentais obtidos pelo processo de eletrocoagulação

Ensaio	q_1	q_2	q_3	Remoção (%) \pm dp	
	Dens. Corrente (A m ⁻²)	Tempo (min)	pH inicial	DQO	COD
1	42,85	10	7	20,2 \pm 0,8	2,7 \pm 0,1
2	128,57	10	7	31,6 \pm 1,0	11,2 \pm 2,0
3	42,85	60	7	31,9 \pm 1,1	7,2 \pm 0,2
4	128,57	60	7	48,8 \pm 0,8	23,5 \pm 0,7
5	42,85	35	5	35,5 \pm 1,7	9,3 \pm 0,4
6	128,57	35	5	49,6 \pm 1,1	15,5 \pm 0,1
7	42,85	35	9	26,4 \pm 1,4	4,0 \pm 1,6
8	128,57	35	9	32,1 \pm 0,8	9,7 \pm 0,7
9	85,71	10	5	36,3 \pm 1,5	6,6 \pm 0,2
10	85,71	60	5	40,1 \pm 0,6	11,5 \pm 0,1
11	85,71	10	9	23,8 \pm 0,8	3,3 \pm 0,1
12	85,71	60	9	25,7 \pm 1,4	8,5 \pm 0,0
13	85,71	35	7	51,4 \pm 0,8	20,8 \pm 0,1
14	85,71	35	7	50,6 \pm 0,6	21,5 \pm 0,2
15	85,71	35	7	52,3 \pm 0,8	19,7 \pm 0,7
16	85,71	35	7	51,1 \pm 0,8	20,5 \pm 0,8
17	85,71	35	7	52,4 \pm 0,5	19,6 \pm 0,4

dp: desvio padrão da média

As réplicas realizadas no ponto central (5 ensaios nas condições de 85,71 A m⁻², 35 min e pH 7) forneceram as mais altas remoções de DQO (valor médio de 51,6%), assim como o ensaio 4 (48,8%). Ocorreram também nos ensaios replicados, os maiores valores de remoção de COD, apesar desse valor médio ser de apenas 20,4% de remoção, sendo o mais alto valor conseguido no ensaio 4 (23,5%). Os ensaios replicados no ponto central forneceram os erros decorrentes de flutuações aleatórias, conforme os parâmetros estatísticos dados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Estatística das réplicas do ponto central do BBD definido na eletrocoagulação

Parâmetro	DQO	COD
Média (% remoção)	51,6	20,4
Variância*	0,60	0,62
Desvio padrão	0,77	0,79
Desvio padrão da média	0,35	0,35
Erro da média (%)	0,67	1,72

* Erro puro

Os efeitos estatisticamente significativos (p -valor $<0,05$) para o tratamento de eletrocoagulação são apresentados pela estatística *t-Student*, no gráfico Pareto da resposta remoção de DQO (Figura 5.7a) e da resposta COD (Figura 5.7b). A maior influência positiva refere-se ao tempo de reação eletroquímica, em seu fator quadrático (q_2)², para a remoção de DQO (*t-Student*=30,205), bem como ao pH, em seu fator quadrático (q_3)², para a remoção de COD (*t-Student*=18,858).

A ANOVA da resposta experimental DQO (Tabela 5.9) mostra, a partir dos valores SQ, a seguinte ordem de influência decrescente dos efeitos sobre a reação de eletrocoagulação: tempo de reação; pH inicial da solução; e densidade de corrente. O menor efeito com significância estatística (p -valor $<0,05$) é atribuído às possibilidades de interação (3 graus de liberdade) entre a densidade de corrente e o tempo de reação.

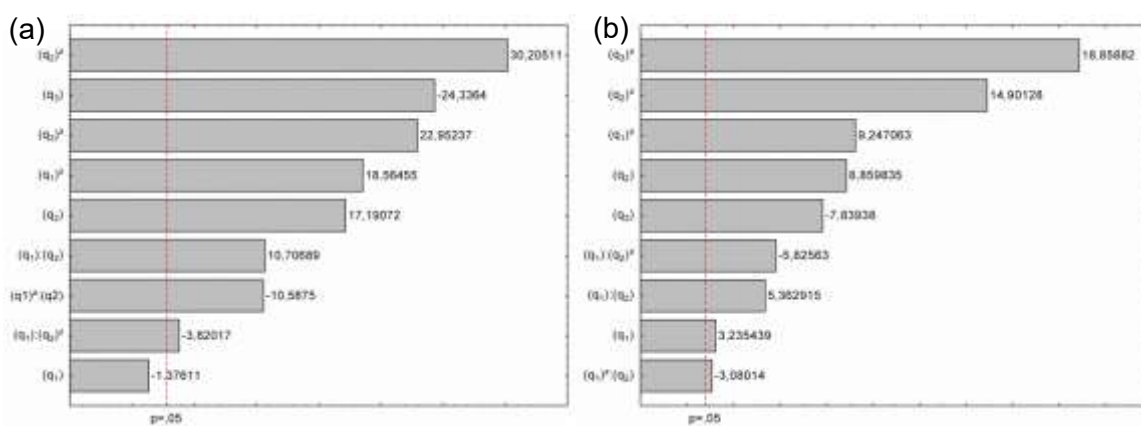


Figura 5.7. Gráfico Pareto dos efeitos linear (q_i) e quadrático (q_i^2) referentes a densidade de corrente (q_1), tempo (q_2), pH inicial (q_3), e suas interações ($q_i:q_j$) durante o tratamento por eletrocoagulação segundo a (a) remoção de DQO e (b) remoção de COD

Tabela 5.9. ANOVA dos fatores e regressão dos dados de remoção de DQO obtidos nos ensaios de eletrocoagulação

Fator	GL	SQ	QM	F _{calc}	p-valor
Densidade Corrente (L+Q)	2	497,85	248,93	414,56	<0,0001
Tempo (L+Q)	2	725,30	362,63	603,93	<0,0001
pH (L+Q)	2	671,95	335,98	559,53	<0,0001
Densidade corrente:Tempo	3	144,90	48,30	80,44	0,0005
Regressão	9	2039,99	226,66	76,31	<0,0001
Falta de ajuste	3	18,37	6,12	10,20	0,024
Erro puro	4	2,40	0,60	--	--
Resíduo	7	20,77	2,97	--	--
Total	16	2060,76	--	--	--

GL: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrados médios; L: linear; Q: quadrático

Analisando os resultados da ANOVA para a remoção do COD (Tabela 5.10) verifica-se que o pH inicial da solução, assim como a densidade de corrente, apresentaram os maiores valores de variância, indicando os maiores efeitos sobre o tratamento por eletrocoagulação segundo essa resposta experimental. Atribuiu-se à interação entre densidade de corrente e o tempo a mais baixa influência sobre o tratamento segundo a remoção do COD, comportamento igualmente encontrado a partir da ANOVA da resposta remoção da DQO.

Tabela 5.10. ANOVA dos fatores e regressão dos dados de remoção de COD obtidos nos ensaios de eletrocoagulação

Fatores	GL	SQ	QM	F	p-valor
Densidade de corrente (L+Q)	2	241,34	120,70	194,45	0,0001
Tempo (L+Q)	2	186,50	93,25	150,27	0,0002
pH (L+Q)	2	258,84	129,42	208,55	<0,0001
Densidade corrente:Tempo	3	44,80	14,93	24,06	0,005
Regressão	9	731,49	81,90	103,58	<0,0001
Falta de ajuste	3	3,05	1,02	1,63	0,315
Erro puro	4	2,48	0,62	--	--
Resíduo	7	5,53	0,79	--	--
Total	16	737	--	--	--

GL: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrados médios; L: linear; Q: quadrático

O modelo de regressão que melhor ajustou-se aos dados de remoção de DQO (Equação 5.11) ($R^2_{ajustado} = 0,977$) descreve 99% da variabilidade experimental (coef.correl. = 0,995). Segundo a distribuição F, o modelo é válido ao nível de 5% ($p\text{-valor} < 0,05$), uma vez que $F_{calc} = 76,31 \gg F_{tab(5\%;9;7)} = 3,68$. A falta de ajuste foi significativa ($p\text{-valor} = 0,024$).

O modelo ajustado aos dados de remoção do COD (Equação 5.12) ($R^2_{ajustado} = 0,984$) representa 99,3% da variabilidade experimental (coef.correl. = 0,996). Pela distribuição F em um nível de 5% de significância, o modelo é válido sendo $F_{cal} = 103,58 \gg F_{tab(5\%;9;7)} = 3,67$. A falta de ajuste mostra-se não significativa ($p\text{-valor} = 0,315$).

$$Y_{DQO} = -130,40 + 1,58q_1 - 8,24 \cdot 10^{-3}q_1^2 + 2,62q_2 - 2,50 \cdot 10^{-2}q_2^2 + 27q_3 - 2,17q_3^2 + 2,6 \cdot 10^{-2}q_1q_2 + 7,81 \cdot 10^{-5}q_1q_2^2 + 1,26 \cdot 10^{-4}q_1^2q_2 \quad (\text{Equação 5.11})$$

$$Y_{COD} = -112,34 + 0,70q_1 - 3,24 \cdot 10^{-3}q_1^2 + 1,60q_2 - 1,95 \cdot 10^{-2}q_2^2 + 24,25q_3 + 1,80q_3^2 - 1,30 \cdot 10^{-2}q_1q_2 + 1,21 \cdot 10^{-4}q_1q_2^2 + 3,74 \cdot 10^{-5}q_1^2q_2 \quad (\text{Equação 5.12})$$

Os pressupostos para aplicação da ANOVA foram atendidos, conforme análise dos resíduos apresentada na Figura 5.8.

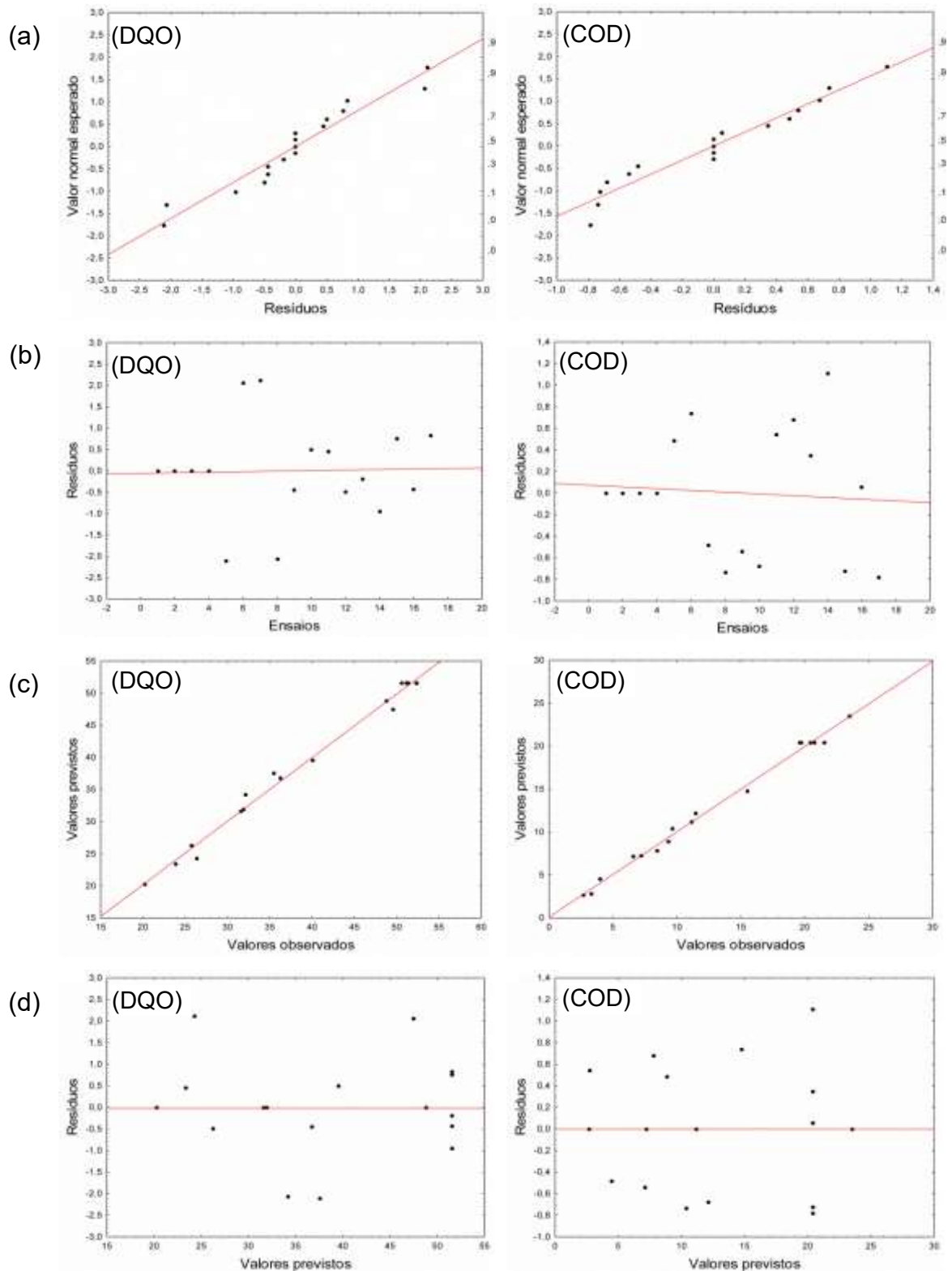


Figura 5.8. Análise dos resíduos do modelo de regressão ajustado aos dados experimentais de remoção de DQO e COD do processo eletrocoagulação: (a) Distribuição da probabilidade normal dos resíduos; (b) Resíduos em função do número da corrida experimental; (c) Valores previstos em função dos valores observados; (d) Resíduos em função dos valores previstos.

Para ambas as respostas experimentais, a análise dos resíduos mostra que eles seguem a distribuição normal (Figuras 5.8a), em que 95% dos valores estão entre (-2;+2). Além disso, grande parte dos resíduos está disposta aleatoriamente (Figuras 5.8b), conferindo erros sujeitos às flutuações experimentais aleatórias, validando a suposição de independência dos dados experimentais. As Figuras 5.8c permitem verificar os adequados ajustes de ambos os modelos de regressão, onde os valores observados experimentalmente correlacionam-se muito bem com os valores previstos pelo modelo. Os resíduos estão dispostos aleatoriamente em função dos valores previstos pelo modelo, sugerindo a não ocorrência de ajustes tendenciosos (Figuras 5.8d).

As superfícies de ambas as respostas (Figura 5.10) mostram o mesmo comportamento em função das variáveis independentes (densidade de corrente, tempo de reação e pH inicial da solução). Elas predizem a região de máxima remoção nas seguintes condições: aproximadamente 35 min de reação; pH inicial entre 5 e 7; e densidade de corrente entre 85,71 e 128,57 A m⁻².

As condições experimentais de densidade de corrente ($q_1 = 128,57 \text{ A m}^{-2}$), tempo ($q_2 = 47,5 \text{ min}$) e pH da solução ($q_3 = 7$) foram determinadas pela maximização da função objetivo global que descreve a remoção de ambas as respostas (ver Figura 5.9), cuja desejabilidade global foi de 0,95. A predição é de 53,1% de remoção de DQO e 24,3% de remoção de COD.

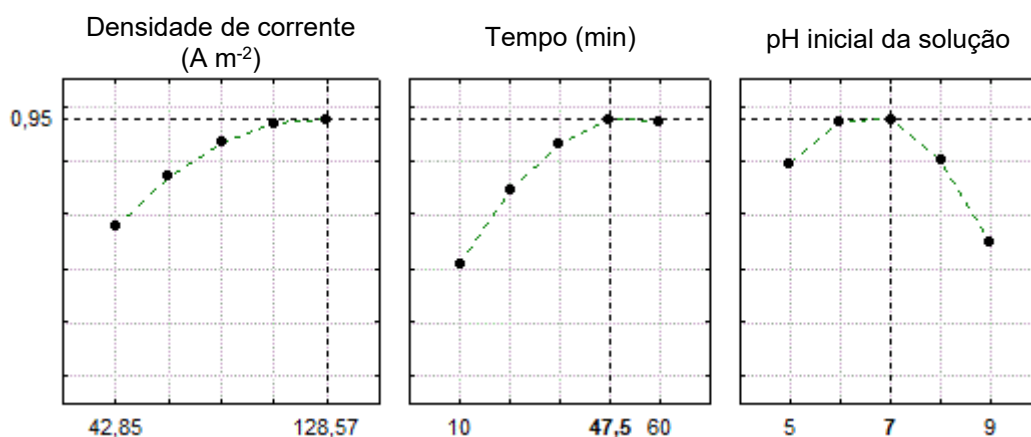


Figura 5.9. Perfis dos valores preditos pela função desejabilidade para o processo de eletrocoagulação.

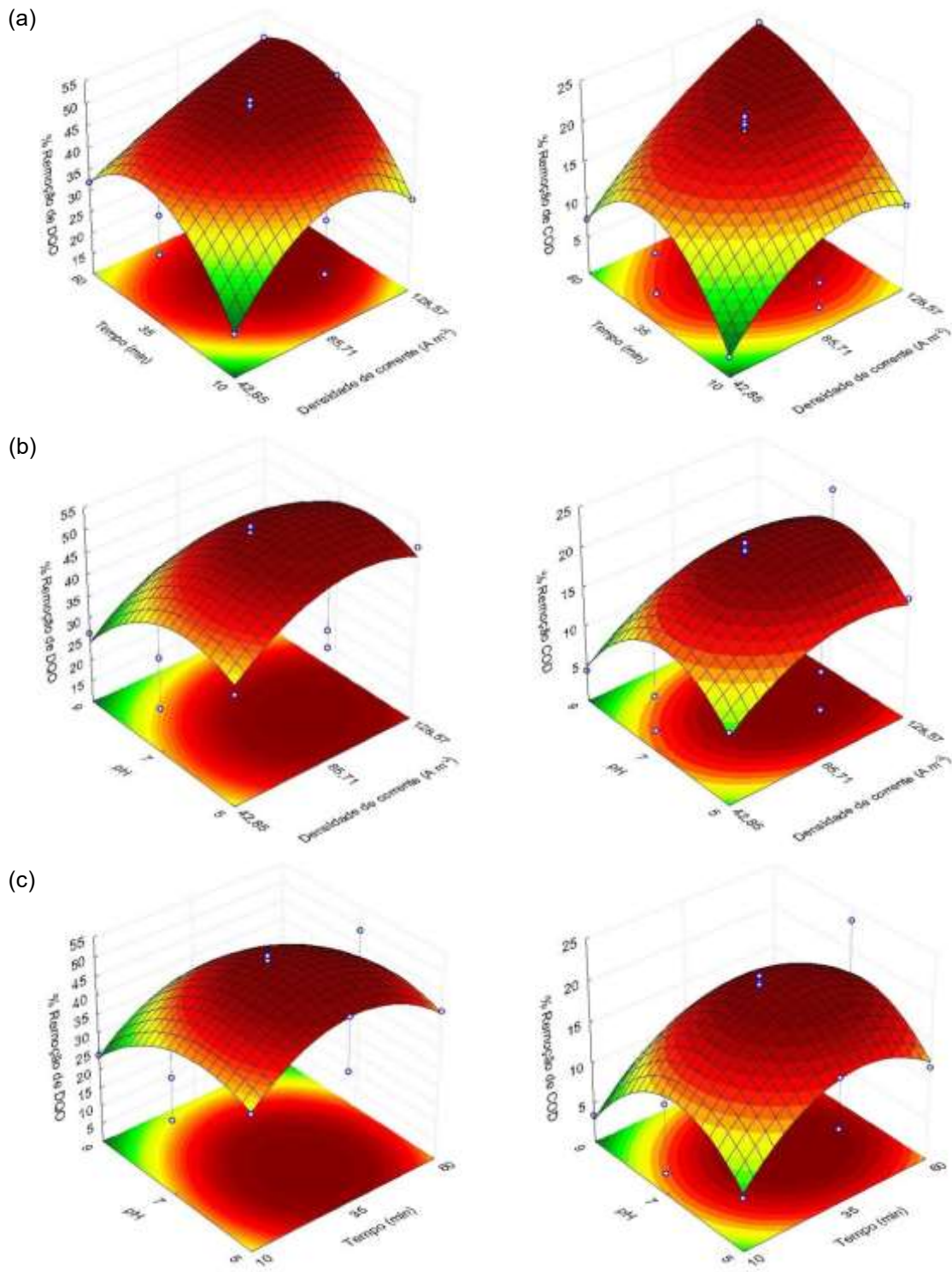


Figura 5.10. Superfícies de resposta da remoção de DQO e COD prevista para o tratamento por eletrocoagulação em função: (a) Tempo de reação e Densidade de corrente em pH inicial 7; (b) Densidade de corrente e pH inicial durante 35 min de reação; (c) pH inicial e Tempo de reação sob 85,71 A m⁻² de densidade de corrente.

A contribuição dos efeitos segundo termos quadráticos das variáveis independentes (densidade de corrente, tempo de reação e pH inicial da solução) foi estimada em 67% pela análise estatística da resposta remoção de DQO, bem como 81% pela resposta remoção de COD (Figura 5.11a). Para ambas as respostas DQO e COD (Figura 5.11a,b) apenas 6 a 7% dos efeitos referem-se às possibilidades de interação entre a densidade de corrente e o tempo de reação. Para a resposta DQO os efeitos significativos são estimados no seguinte percentual de contribuição: 36; 33 e 24%, atribuídos ao tempo de reação, ao pH inicial da solução e à densidade de corrente, respectivamente (Figura 5.11b). Por outro lado, para a resposta COD tem-se a seguinte ordem decrescente de efeitos significativos: pH inicial da solução, densidade de corrente e tempo de reação, com as seguintes estimativas de contribuição: 35; 33 e 26%, respectivamente.

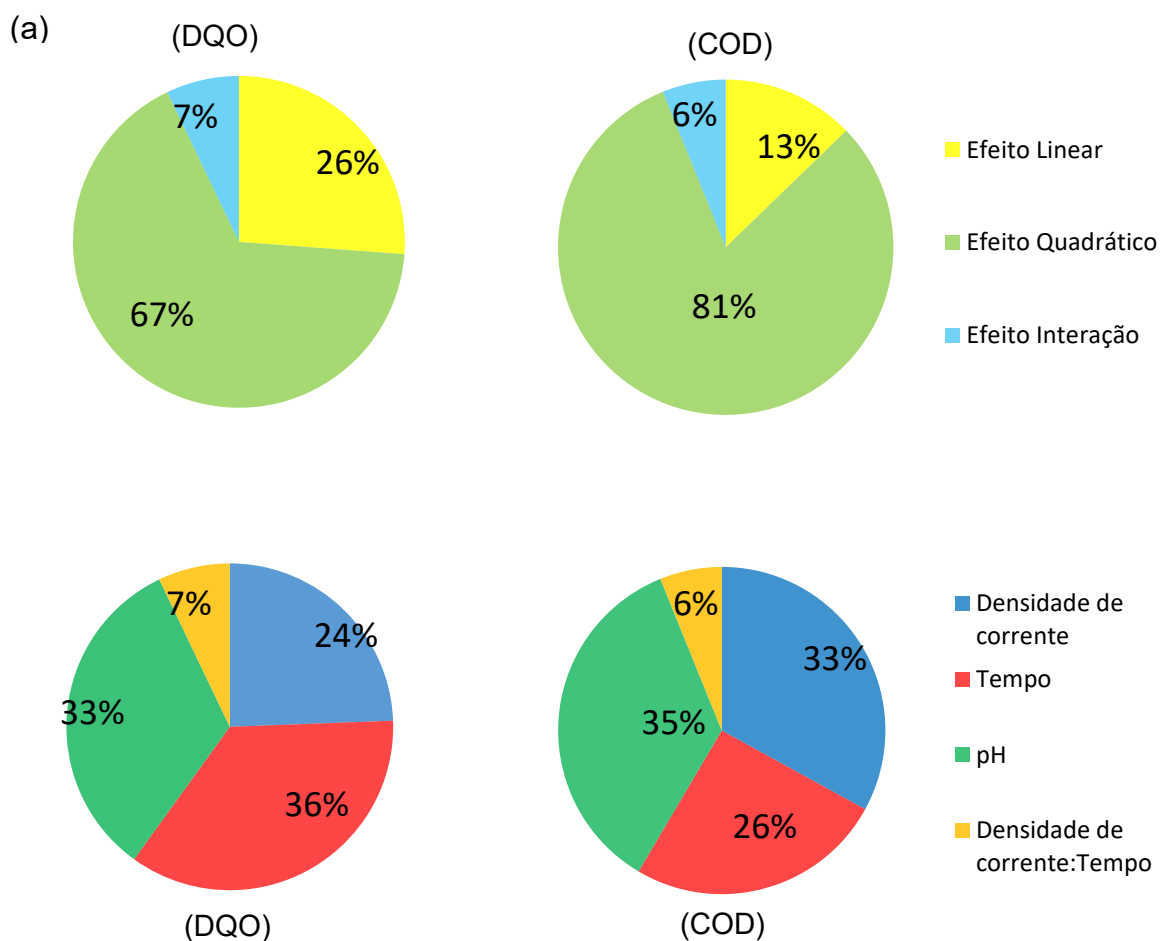


Figura 5.11. Contribuição dos efeitos significativos para o processo de eletrocoagulação segundo a remoção de DQO e COD.

A evolução do pH ao longo do tempo de eletrólise (Figura 5.12) foi monitorado em dois ensaios independentes nas condições do ponto central (85,71 A m⁻² e 35 min) e de um ponto dentro da região de maximização entre as variáveis densidade de corrente elétrica e tempo (107,14 A m⁻² e 60 min) (Figura 5.10a), cujos resultados preditos e observados são dados na Tabela 5.11. O valor 107,14 A m⁻² refere-se ao ponto médio entre 85,71 e 128, 57 A m⁻², que mostra uma predição global em torno de 0,95 (ver Figura 5.9).

Tabela 5.11. Condição experimental, valores predito e observado nos ensaios de electrocoagulação

Condição			% Remoção					
Dens. Corrente (A m ⁻²)	Tempo (min)	pH	DQO		COD		pH	
		-	Prev.	Obs.	Prev.	Obs.	Prev.	Obs.
107,14	60	7	43,9	49	21,7	21	-	10,6
85,71	35	7	50,8	51	20,8	20	-	10,2

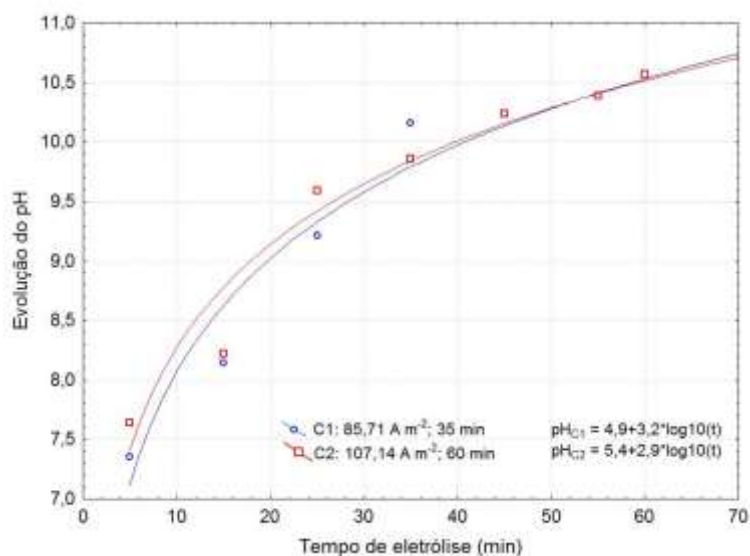


Figura 5.12. Evolução do pH da reação em função do tempo de eletrólise em duas condições de maximização: C1 (85,71 A m⁻² e 35 min) e C2 (107,14 A m⁻² e 60 min).

De acordo com ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, (2009), os melhores resultados de remoção de matéria orgânica são atingidos no intervalo de pH 6,5 - 9, devido a maior geração dos complexos metálicos ocorrerem dentro dessa condição. Segundo CHEN (2004) soluções com pH em torno de 7 tendem a ter o

pH aumentado no decorrer do tratamento pelo processo de eletrocoagulação, estando em conformidade com os valores experimentais observados, que resultaram em pH próximo a 10 ao término da reação.

Além disso, à medida que o tempo de eletrólise aumenta ocorre maior geração de lodo residual (KOBAYASHI *et al.*, 2006; MANENTI *et al.*, 2014), que após 60 min foi $5,12 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ($107,14 \text{ A m}^{-2}$); e após 35 min foi $4,55 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ($85,71 \text{ A m}^{-2}$).

5.4 Tratamento por reação foto-Fenton seguida de eletrocoagulação

Em todos os ensaios do planejamento experimental BBD o processo foto-Fenton mostrou-se mais eficiente tanto na remoção da DQO, quanto na remoção de COD, comparado ao processo de eletrocoagulação nas condições avaliadas. Além disto, ao final do tratamento, o processo foto-Fenton resulta pouca massa de lodo em comparação ao efluente tratado por eletrocoagulação, conforme apontado em MÓDENES *et al.*, (2012a). A caracterização do efluente bruto mostrou baixa concentração de ferro ($1,05 \text{ mg L}^{-1}$) (ver Tabela 5.1), que no entanto é aumentada ao final do tratamento em virtude de sua adição no sistema UV/Fe²⁺/H₂O₂. Desta forma, iniciou-se o tratamento do efluente lácteo por reação foto-Fenton (pré-tratamento), seguido por eletrocoagulação (pós-tratamento).

As condições experimentais do pré-tratamento e do pós-tratamento foram definidas com base nos resultados experimentais obtidos a partir dos ensaios independentes (ver Tabela 5.6 e Tabela 5.11). Nestes constatou-se experimentalmente a melhor condição indicada pela maximização do modelo de regressão (Equações 5.7 a 5.10), no qual a reação foto-Fenton é melhorada sob pH inicial 3,5; com adição de 198 mg L^{-1} de Fe²⁺ e 14000 mg L^{-1} H₂O₂. Por requerer menor adição de ferro, essa foi a condição escolhida no pré-tratamento do efluente. Nessas condições alcançaram-se cerca de 60% de remoção de DQO e 73% de remoção de COD, permanecendo em solução $70,6 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ do ferro adicionado. Este valor está acima do permitido pela legislação CONAMA 430/11 (15 mg L^{-1}) e CONSEMA-RS 128/06 (10 mg L^{-1}).

Procedeu-se o levantamento de dados experimentais acerca da cinética da quantidade residual de H₂O₂ presente no meio reacional, conforme se apresenta na Figura 5.13. Assim, para garantir o consumo total da concentração adicionada de peróxido de hidrogênio, definiu-se o tempo de 120 min de reação foto-Fenton, antes de iniciar-se o processo de eletrocoagulação. Caracterizou-se o efluente pré-tratado por foto-Fenton a 120 min, cujos valores de alguns parâmetros físico-químicos são apresentados na Tabela 5.12.

Após, procedeu-se a definição de um planejamento BBD 3² com triplicata no ponto central (Tabela 5.13) para a execução de ensaios de pós-tratamento do efluente resultante da reação foto-Fenton. Nesse caso, optou-se por estudar duas variáveis dentre as três já verificadas em ensaios planejados anteriormente (ver Seção 5.3): a densidade de corrente e tempo de reação eletroquímica. O valor de pH inicial para o pós-tratamento foi de 2,95. As respostas experimentais (remoção de DQO, COD e Fe²⁺) obtidos experimentalmente do planejamento BBD 3² estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.12. Caracterização do efluente ao final da reação foto-Fenton por 120 min

Parâmetro	Bruto	Tratado por foto-Fenton*	% Remoção
Cloro (Cl)	97,64 ± 15,2	0,1 ± 0,01	99,9
Cor (Pt-Co)	1380 ± 13,1	184,2 ± 3,6	86,7
Turbidez (NTU)	59,8 ± 0,3	7,8 ± 0,3	86,9
COD (mg L ⁻¹)	615 ± 1,5	169 ± 0,3	72,5
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2136 ± 7,4	841,4 ± 8,7	60,7
Sólidos totais fixos (STF) (mg L ⁻¹)	985 ± 14,5	413 ± 9,1	58,1
Sólidos totais (ST) (mg L ⁻¹)	2086 ± 37,5	1025 ± 21,2	50,8
Sólidos totais voláteis (STV) (mg L ⁻¹)	1101 ± 23,0	612 ± 20,8	44,4
Potássio (K) (mg L ⁻¹)	43,7 ± 2,0	26,93 ± 0,1	38,4
Cálcio (Ca) (mg L ⁻¹)	49,7 ± 3,2	34,1 ± 0,3	31,5
Zinco (Zn) (mg L ⁻¹)	0,5 ± 0,05	0,4 ± 0,03	20
Ferro (Fe) (mg L ⁻¹)	1,05 ± 0,07	70,6 ± 0,6	-
pH	7,2 ± 0,2	2,95 ± 0,2	-
Massa de lodo (g L ⁻¹)	1,98 ± 0,01	1,54 ± 0,01	22,2

* Condição inicial da reação: pH inicial 3,5; 198 mg L⁻¹ de ferro e 14000 mg L⁻¹ H₂O₂ adicionados

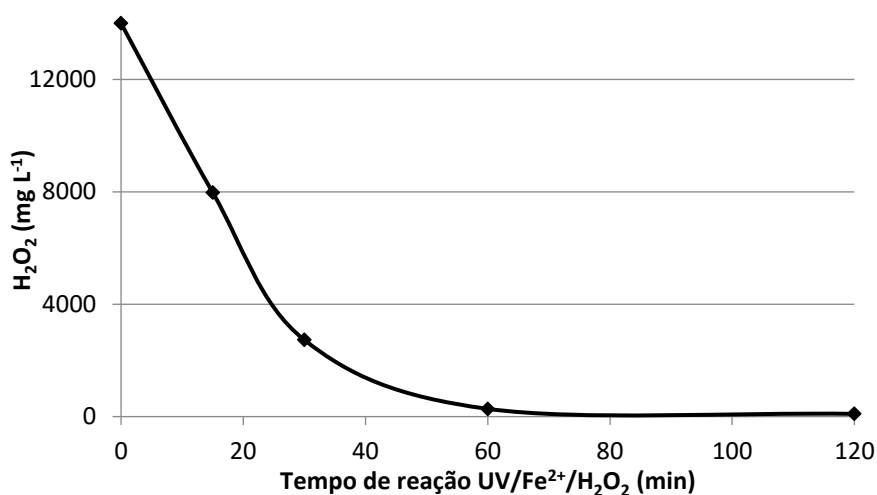


Figura 5.13. Cinética da quantidade residual de H₂O₂ na condição de maximização da remoção de DQO: 14000 mg L⁻¹ H₂O₂; 198 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,5.

Tabela 5.13. Nível e valor real das variáveis estudadas no pós-tratamento por eletrocoagulação

Variável independente	Coef.	Nível		
		-1	0	+1
Densidade de corrente (A m ⁻²)	q ₁	42,85	85,71	128,57
Tempo (min)	q ₂	10	35	60

Tabela 5.14. Valores reais definidos para o planejamento BBD 3² e respostas experimentais obtidas no pós-tratamento por eletrocoagulação

Ensaio	q ₁ Dens. Corrente (A m ⁻²)	q ₂ Tempo (min)	Remoção (%) ± dp			
			DQO	COD	Fe ²⁺	pH final
1	42,85	10	90,0 ± 0,1	76,9 ± 0,01	97,5 ± 0,07	4,67
2	128,57	10	92,6 ± 0,3	81,0 ± 0,1	99,4 ± 0,02	6,88
3	42,85	60	90,5 ± 0,3	78,2 ± 0,02	99,7 ± 0,03	6,78
4	128,57	60	93,6 ± 0,2	85,0 ± 0,9	99,7 ± 0,02	6,86
5	85,71	35	92,2 ± 0,2	89,4 ± 0,07	99,8 ± 0,02	6,79
6	85,71	35	93,3 ± 0,2	90,5 ± 0,1	99,8 ± 0,02	6,82
7	85,71	35	92,5 ± 0,3	90,1 ± 0,09	99,8 ± 0,02	6,84

pH inicial 2,95±0,2

dp: desvio padrão da média

O pós-tratamento por eletrocoagulação garante altas remoções de DQO, cujos valores não apresentam diferença estatística segundo Tukey ao nível de 5%. O mesmo ocorre para as remoções de Fe^{2+} , as quais estão entre 97,5 e 99,8%. As triplicatas experimentais alcançaram em média 92,1% de remoção de DQO (igualmente ao ensaio 2); 90% de remoção de COD e 99,8% de remoção de Fe^{2+} . Nessa região o pH final da reação eleva-se a $6,8 \pm 0,2$.

Os erros experimentais, decorrentes de flutuações aleatórias, estimados a partir dos ensaios replicados resultaram nos parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Estatística das réplicas do ponto central do BBD 3^2 definidos para os ensaios de foto-Fenton seguido de eletrocoagulação

Parâmetro	DQO	COD	Fe^{2+}
Média (% remoção)	92,1	90	99,8
Variância*	0,325	0,275	0,00044
Desvio padrão	0,57	0,52	0,021
Desvio padrão da média	0,33	0,37	0,012
Erro da média (%)	0,0036	0,41	0,012

* Erro puro

No pós-tratamento desse efluente a eletrocoagulação fornece as mais altas remoções de Fe^{2+} à medida que o tempo aumenta linearmente, conforme se verifica pela estatística do efeito q_2 ($t\text{-Student}=60,50$) (Figura 5.14). Quando se avalia a resposta experimental remoção de COD, a maior influência positiva refere-se ao tempo de reação eletroquímica, em seu fator quadrático $(q_2)^2$ ($t\text{-Student}=24,15$). Ao contrário do que se verifica para as respostas experimentais remoção de COD e remoção de Fe^{2+} , a estatística $t\text{-Student}$ apresentada no gráfico Pareto mostra que nenhuma das variáveis independentes, dos ensaios de pós-tratamento por eletrocoagulação, apresenta-se estatisticamente significativa quanto a resposta experimental remoção de DQO. O mesmo comportamento pode ser verificado pelo gráfico de médias \pm erro padrão (Figura 5.15a), onde verifica-se que as respostas de remoção de DQO não apresentaram diferença significativa ao nível de 5%, ou seja, a densidade de corrente, bem como o tempo de reação eletroquímica não exercem qualquer influência sobre o pós-tratamento

quando se analisa essa resposta experimental. O que se observa pelo gráfico de médias \pm erro padrão (Figura 5.15b,c) é que, para ambas as remoções de COD e Fe^{2+} , o nível médio do planejamento BBD 3^2 , isto é, $85,71 \text{ Am}^{-2}$ e 35 min de reação eletroquímica resultam nas mais altas remoções.

Os modelos ajustados às respostas remoção de DQO, COD e Fe^{2+} são apresentados, respectivamente nas Equações 5.13, 5.14 e 5.15, cuja significância estatística (teste F ao nível de 5% de significância), bem como a qualidade do ajuste são dados na Tabela 5.16. Os modelos de regressão apresentam significância estatística ($p\text{-valor} < 5\%$) e representam bem a variabilidade experimental dos dados ($R^2 > 90\%$). As respectivas superfícies de resposta apresentam-se na Figura 5.16.

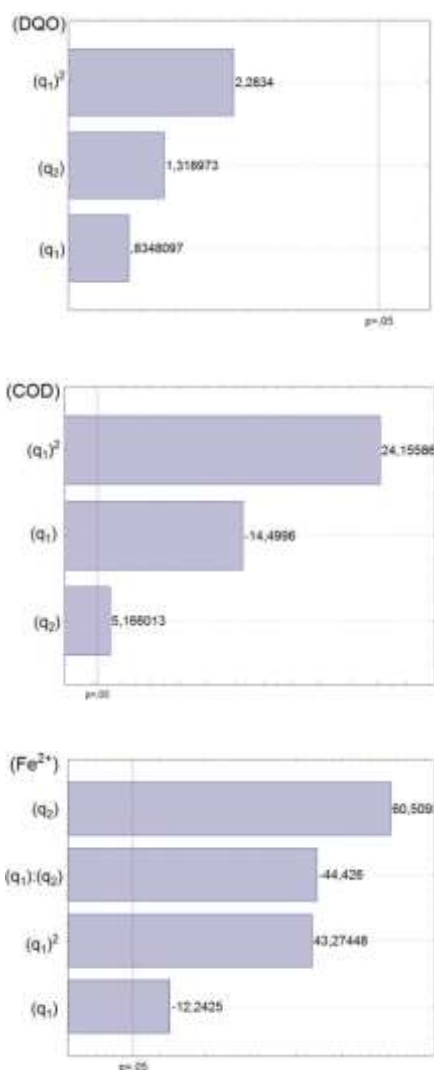


Figura 5.14. Gráficos Pareto dos efeitos linear (q_i), quadrático (q_i^2) e de interação ($q_i:q_j$) da densidade de corrente (q_1) e do tempo de reação eletroquímica (q_2) durante pós- tratamento por eletrocoagulação.

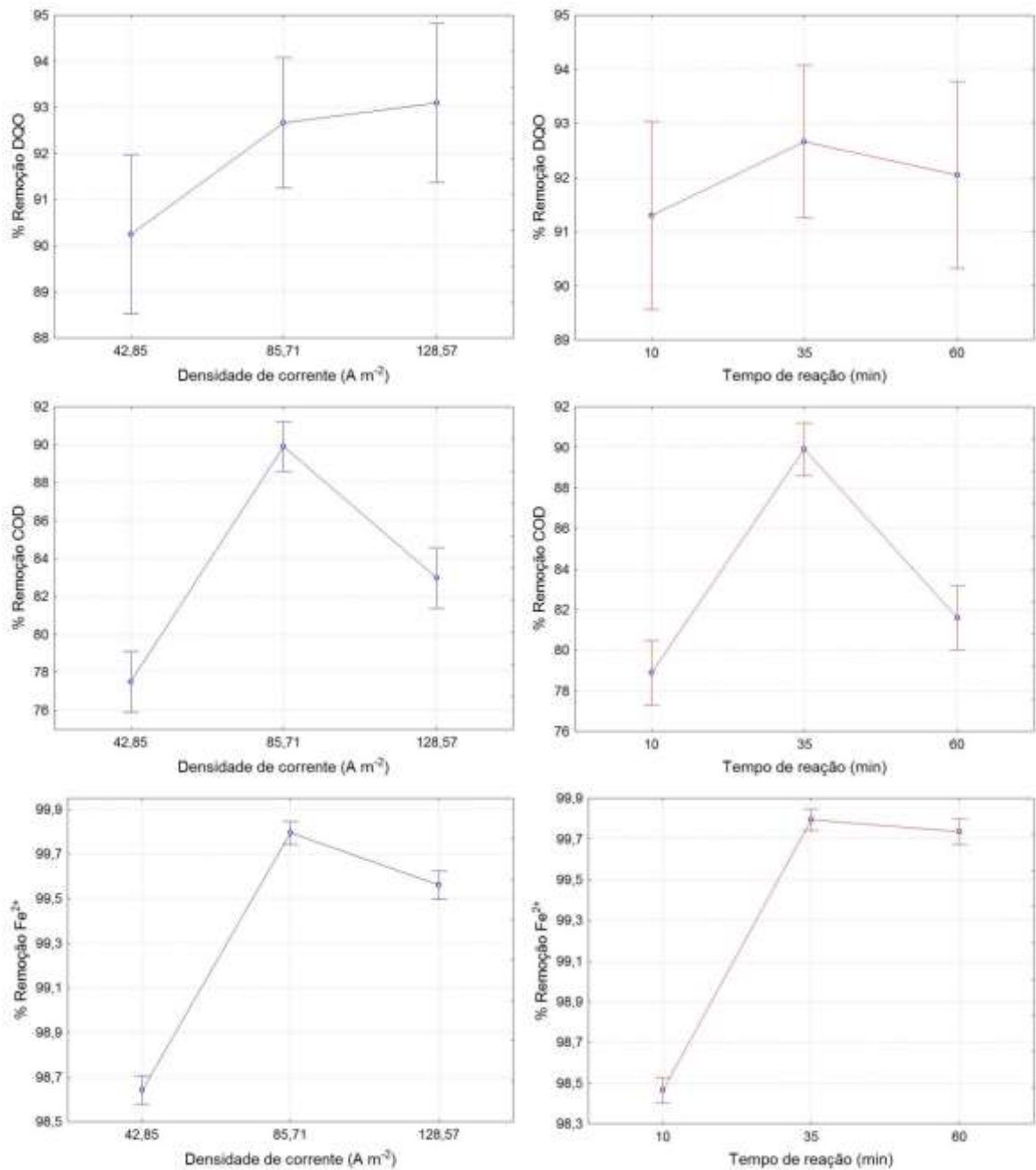


Figura 5.15. Valores médios \pm erro padrão das respostas experimentais obtidas nos ensaios de pós-tratamento definidos por planejamento BBD 3²

Tabela 5.16. Resultados do ajuste do modelo de regressão às respostas experimentais dos ensaios de pós-tratamento definidos no planejamento BBD 3²

Modelo	R ² _{ajustado}	R ²	Erro puro	g.l. ⁽¹⁾	g.l. ⁽²⁾	F _{calc}	F _{tab}	p-valor
Equação 5.13	0,872	0,936	0,325	3	3	14,63	9,28	0,027
Equação 5.14	0,974	0,987	0,275	3	3	77,2	9,28	0,0024
Equação 5.15	0,999	0,999	0,00044	4	2	2355	19	0,0004

g.l.: graus de liberdade do ⁽¹⁾ modelo e ⁽²⁾ resíduo

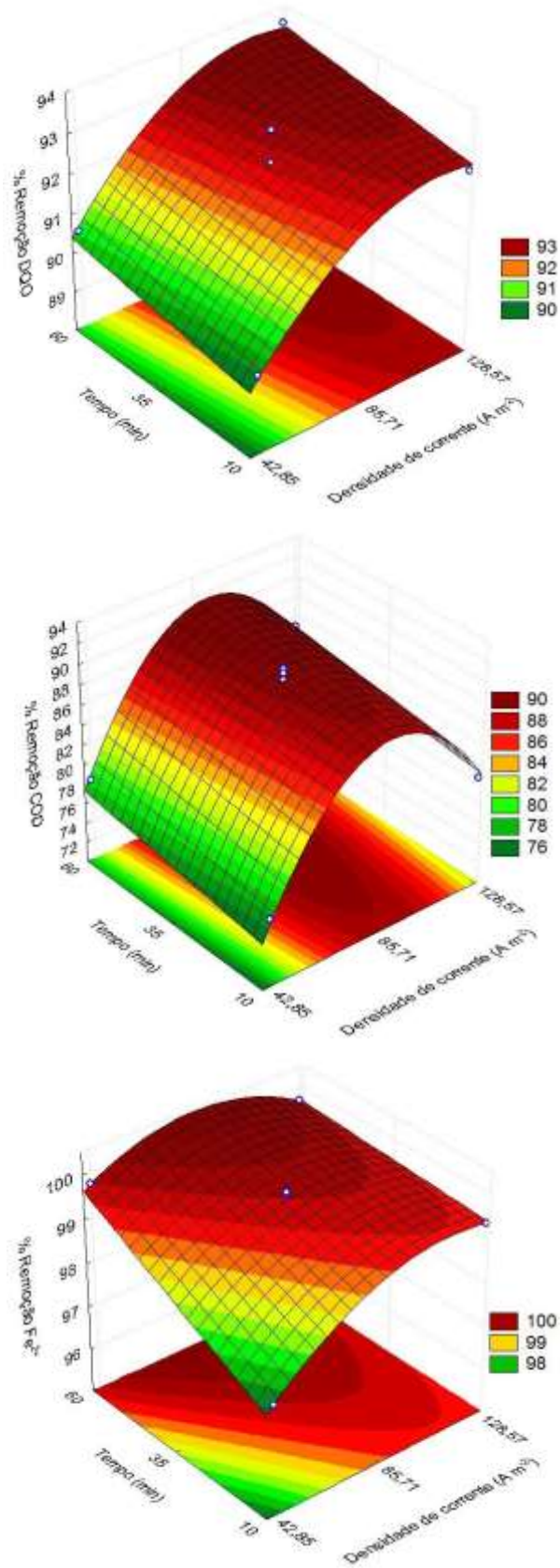


Figura 5.16. Superfícies de resposta da remoção de DQO, COD e Fe²⁺ prevista para o pós-tratamento eletrocoagulação em função do Tempo de reação e Densidade de corrente em pH inicial 2,95.

$$Y_{DQO} = 85,34 + 0,12q_1 - 0,00054q_1^2 + 0,015q_2 \quad (\text{Equação 5.13})$$

$$Y_{COD} = 43,90 + 0,97q_1 - 0,0053q_1^2 + 0,054q_2 \quad (\text{Equação 5.14})$$

$$Y_{Fe^{2+}} = 93,90 + 0,090q_1 - 0,0004q_1^2 + 0,062q_2 - 0,00044q_1q_2 \quad (\text{Equação 5.15})$$

A programação matemática pela abordagem de desejabilidade global prediz que a maximização simultânea das respostas experimentais são atingidas em 107,14 Am⁻² e 60 min de eletrólise (Figura 5.17). Além disso, por estes perfis obteve-se os limites para a densidade de corrente (q₁) e o tempo de eletrólise (q₂) que resultariam a desejabilidade global em torno de 0,98. Com isso, definiu-se um problema de otimização do modelo de regressão sujeito às restrições 85,71 ≤ q₁ ≤ 115,71 e 35 ≤ q₂ ≤ 47,50. Todos os valores de maximização das respostas experimentais (remoção de DQO, COD e Fe²⁺) são apresentados na Tabela 5.17.

A melhor condição experimental obtida no planejamento BBD 3² (85,71 A m⁻² e 35 min) foi simulada (Equações 5.13, 5.14 e 5.15, respectivamente), cujos valores mantêm-se muito próximos àqueles resultantes da maximização simultânea (desejabilidade global) e individual (modelo de regressão sujeito às restrições).

Tabela 5.17. Maximização e simulação do modelo e resposta prevista no ensaio de pós-tratamento

Modelo	Condição			% Remoção		
	Dens. Corrente (A m ⁻²)	Tempo (min)	pH inicial	DQO	COD	Fe ²⁺
Equações 5.13-5.15*	107,14	60		93,5	90,2	100
Equação 5.13**	107,14	47,5	2,95	92,7	-	-
Equação 5.14**	91,50	47,5		-	90,85	-
Equação 5.15**	86,37	47,5		-	-	99,8
Simulação	85,71	35		92,18	89,99	99,52

* função desejabilidade

** sujeito às restrições: 85,71 ≤ q₁ ≤ 115,71 e 35 ≤ q₂ ≤ 47,50

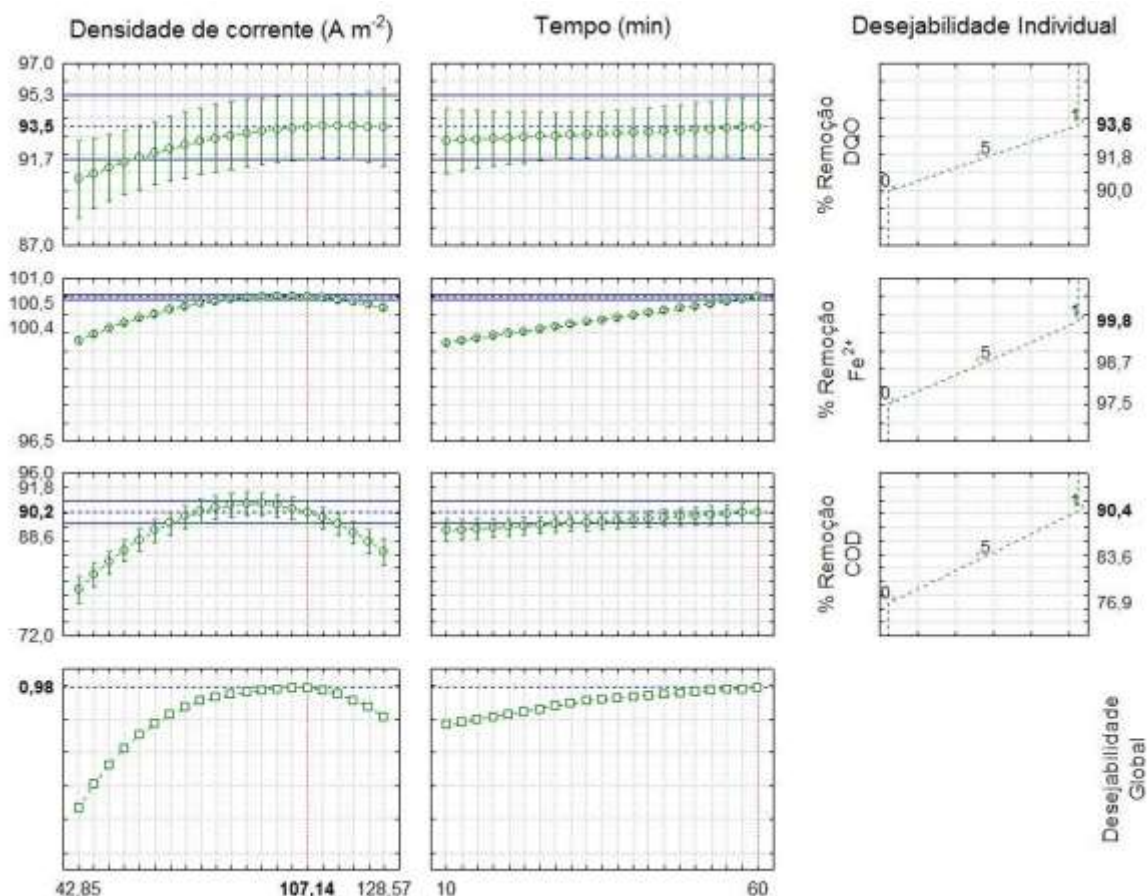


Figura 5.17. Perfis simulados pela abordagem de maximização da função desejabilidade global e individual das respostas remoção de DQO, COD e Fe^{2+} .

A determinação do valor mais apropriado para a densidade de corrente elétrica é importante para que ocorra o desgaste uniforme do eletrodo, o que reduziria o consumo energético. A partir dos resultados previstos procedeu-se a verificação experimental do nível mais alto (107,14 A m^{-2} e 60 min) e mais baixo (85,71 A m^{-2} e 35 min) em dois ensaios pós-tratamento, cujas respostas são apresentadas na Tabela 5.18.

Tabela 5.18. Condição experimental, resposta predita e observada no pós-tratamento

Condição			% Remoção						
Dens. Corrente (A m^{-2})	Tempo (min)	pH _i	DQO		COD		Fe^{2+}		pH _f
			Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	
107,14	60	2,95	93,50	91,9	90,20	86,8	100	99,7	6,95
85,71	35	2,95	92,18	92,2	89,99	89,9	99,5	99,8	6,85

120 min de pré-tratamento foto-Fenton

A evolução do pH foi monitorada em ambas as condições experimentais: 107,14 A m⁻² e 60 min (C1) ; e 85,71 A m⁻² e 35 min (C2) (ver Figura 5.18). Segundo a literatura (CHEN, 2004), com o uso de eletrodos de alumínio, os quais foram utilizados neste estudo, pode ocorrer a formação de hidroxí-complexos monoméricos e poliméricos, dependendo do tempo de reação eletroquímica, e também da faixa de pH da solução. Existe uma relação entre ambos os fatores, uma vez que o tempo de reação determina a taxa de produção de íons alumínio em solução, e a partir da desestabilização dos compostos ocorre a alteração do pH (DROUICHE *et al.*, 2009; AOUDJ *et al.*, 2010).

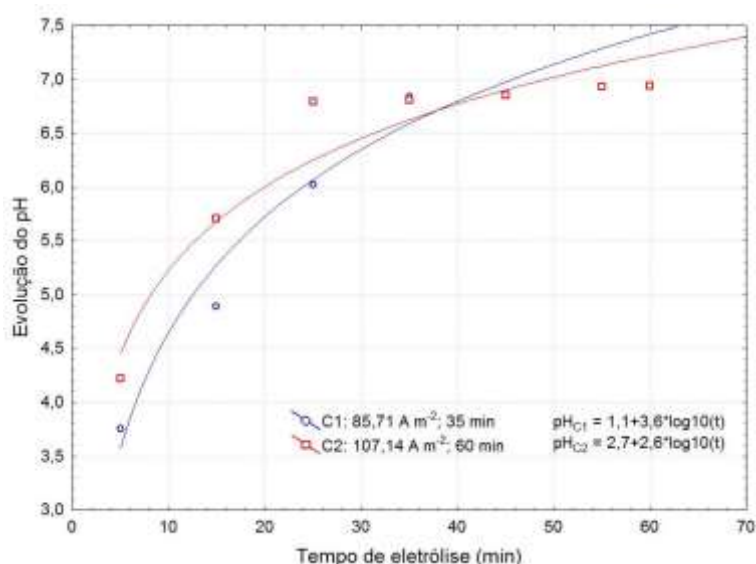


Figura 5.18. Evolução do pH da reação em função do tempo de eletrólise em duas condições de maximização: C1 (85,71 A m⁻² e 35 min) e C2 (107,14 A m⁻² e 60 min).

5.5 Caracterização final do efluente

A caracterização final do efluente lácteo foi realizada em ambas as amostras do pós-tratamento que maximizaram as remoções de DQO, COD e Fe²⁺, conforme se apresenta na Tabela 5.19,

As legislações consideradas no presente estudo (CONAMA 430/2011 e CONSEMA-RS 128/2006) não estabelecem valores mínimos de lançamento para os elementos Cl, Ca e K. O padrão de lançamento para Zn está de acordo com as

ambas as legislações que estabelecem 5 e 2 mg L⁻¹, respectivamente. A combinação dos processos possibilitou redução de 99,8% do ferro remanescente do pré-tratamento por reação foto-Fenton, além reduções não detectáveis nas concentrações de Cl e K. O valor final de DQO foi em média 169,8 mg L⁻¹, que está de acordo com os padrões considerados adequados para o descarte, isto é, 180 mg L⁻¹ para uma vazão de até 10 mil m³ dia⁻¹ (CONSEMA-RS 128/2006). O pH final de 6,9 também está em conformidade com as legislações, que estabelecem valores entre 5,0 e 9,0 (CONAMA 430/2011) e entre 6,0 e 9,0 (CONSEMA-RS 128/2006).

Tabela 5.19. Caracterização final do efluente tratado por reação foto-Fenton seguido de eletrocoagulação

Parâmetro	Valor médio ± desvio padrão			%Remoção	
	Bruto	Tratado C1	Tratado C2		
Ferro (Fe) (mg L ⁻¹)*	1,05 ± 0,07	0,151 ± 0,01	0,132 ± 0,02	99,8	99,8
Turbidez (NTU)	59,8 ± 0,3	2,1 ± 0,3	1,9 ± 0,3	96,5	96,8
Cor (Pt-Co)	1380 ± 13,1	101,9 ± 4,5	104,7 ± 4,4	92,6	92,4
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2136 ± 7,4	166,6 ± 6,9	173 ± 6,1	92,2	91,9
COD (mg L ⁻¹)	615 ± 1,5	62,1 ± 0,6	81,2 ± 0,5	89,9	86,8
Cálcio (Ca) (mg L ⁻¹)	49,75 ± 3,2	16,27 ± 0,3	15,62 ± 0,4	67,3	68,6
Sólidos totais voláteis (STV) (mg L ⁻¹)	1101 ± 23,0	354 ± 15,2	342 ± 17,6	67,8	68,9
Sólidos totais (ST) (mg L ⁻¹)	2086 ± 37,5	741 ± 20,9	711 ± 22,4	64,5	65,9
Sólidos totais fixos (STF) (mg L ⁻¹)	985 ± 14,5	387 ± 12,3	369 ± 10,1	60,7	62,5
Potássio (K) (mg L ⁻¹)	43,72 ± 2,0	15,71 ± 0,2	17,21 ± 0,3	64	60,6
Cloro (Cl) (mg L ⁻¹)	97,64 ± 15,2	ND	ND	ND	ND
Zinco (Zn) (mg L ⁻¹)	0,5 ± 0,05	ND	ND	ND	ND
pH	7,2 ± 0,2	6,8 ± 0,2	6,9 ± 0,2	-	-
Massa de lodo (g L ⁻¹)**	1,98 ± 0,01	5,17 ± 0,01	5,57 ± 0,01	-	-

* Concentração remanescente do pré-tratamento 70,6 ± 0,6 mg L⁻¹;

** Concentração remanescente do pré-tratamento 1,54 ± 0,01 g L⁻¹;

C1 Condições iniciais do pós-tratamento: 85,71 A m⁻²; 35 min e pH 2,95;

C2 Condições iniciais do pós-tratamento: 107,14 A m⁻²; 60 min e pH 2,95;

ND Valores não detectados.

5.6 Bioensaios de toxicidade

A partir da maximização das condições experimentais procedeu-se com o estudo da toxicidade do efluente em cinco condições experimentais, pelos quais se estimou a concentração letal média (CL₅₀), e seu respectivo intervalo de confiança, a partir dos dados de mortalidade de *Artemias salina*, conforme apresentado na Tabela 5.20.

Tabela 5.20. Mortalidade de *Artemia salina* em função da diluição (%) e CL₅₀ estimados para os tratamentos do efluente lácteo

Tratamento	Condição	Fração de efluente					CL ₅₀	IC (95%)
		20	40	60	80	100		
Efluente bruto		29/30	30/30	30/30	30/30	30/30	NA	NA
Foto-Fenton	14000 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ 198 mg L ⁻¹ Fe ²⁺ pH 3,5	30/30	30/30	30/30	30/30	30/30	NA	NA
Eletrocoagulação	85,71 A m ⁻² ; 35 min; pH 7	0/30	3/30	5/30	29/30	30/30	62,43	57,73- 67,51
Eletrocoagulação	107,14 A m ⁻² ; 60 min; pH 7	0/30	5/30	5/30	20/30	29/30	66,83	60,20- 74,20
Foto-Fenton + Eletrocoagulação	85,71 A m ⁻² ; 35 min pH 2,95	1/30	1/30	1/30	3/30	28/30	88,81	85,44- 92,32
Foto-Fenton + Eletrocoagulação	107,14 A m ⁻² ; 60 min pH 2,95	1/30	3/30	6/30	7/30	26/30	84,22	77,19- 91,89

NA: não avaliado. Amostras nas quais a mortalidade ultrapassa 50% da população, impossibilitando a estimativa da concentração letal média e/ou intervalo de confiança.

O efluente tratado por foto-Fenton apresenta uma toxicidade aguda extremamente alta para *Artemia salina*, uma vez que as amostras resultaram a mortalidade total da população, impossibilitando a estimativa da concentração letal média e/ou intervalo de confiança. Segundo informações obtidas da literatura, no processo foto-Fenton pode ocorrer a formação de subprodutos e compostos nitrogenados aumentando os níveis tóxicos do efluente (BORBA *et al.*, 2012; TAMIMI *et al.*, 2008; KOLTHOFF & MEDALIA, 1949).

Para as amostras de efluente tratado por eletrocoagulação, estimaram-se os valores CL_{50} de 62 e 67% referentes a duas condições de maximização das remoções de DQO e COD. Esses valores indicam a maior toxicidade do efluente tratado por eletrocoagulação em comparação com o efluente tratado pela combinação de ambos os processos foto-Fenton e eletrocoagulação, cujos valores CL_{50} foram 88 e 84 %, respectivos a duas melhores condições experimentais de maximização de remoções de DQO, COD e Fe^{2+} .

OLIVERO-VERBEL *et al.*, (2008) associaram a toxicidade de efluentes tratados por eletrocoagulação com a remoção da DQO, sendo que para a redução completa da toxicidade seria necessária a formação de complexos das substâncias responsáveis pelos efeitos tóxicos com a matéria orgânica. Dessa forma, sugere-se que os menores valores CL_{50} estimados para as amostras de efluente tratado por eletrocoagulação tenham ocorrido devido à remoção parcial da matéria orgânica, cuja reação eletroquímica forneceu em torno de 50% de remoção de DQO.

Os valores CL_{50} estimados para as amostras de efluente tratado pela combinação de ambos os processos, foto-Fenton e eletrocoagulação, indicam baixa toxicidade aguda por *Artemia salina*, em que as condições experimentais dos tratamentos explicam a diferença estimada (88 e 84 %). Sugere-se que o aumento da densidade de corrente e/ou do tempo de eletrólise estaria contribuindo para a elevação de sua toxicidade, sendo que bioensaios em amostras do efluente tratado entre 35 e 60 min, bem como sob densidade de corrente entre 85,71 e 107,14 A m^{-2} podem mostrar a significância estatística de ambos os fatores sobre a taxa de mortalidade de *Artemia salina*.

Verifica-se que o tratamento do efluente lácteo a partir do processo foto-Fenton, seguido de eletrocoagulação, nas condições experimentais de maximização dos parâmetros DQO, COD e Fe^{2+} , além de assegurar parâmetros físico-químicos com valores padrões de lançamento, possui proteção e segurança ambiental, uma vez que resultou em efluente final com baixa toxicidade.

6 CONCLUSÃO

O estudo mostra, a partir de ensaios experimentais planejados, que o tratamento do efluente lácteo pela combinação da reação foto-Fenton seguida por eletrocoagulação, fornece os índices de lançamento requeridos por duas legislações brasileiras (CONAMA 430/2011 e CONSEMA-RS 128/2006). Esse resultado foi atingido a partir da avaliação experimental de variáveis fundamentais no estudo do tratamento foto-Fenton: o pH inicial da solução e as concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro adicionados para a ocorrência da reação de oxidação; enquanto no estudo da eletrocoagulação: o pH inicial da solução, a densidade de corrente elétrica e o tempo de reação eletroquímica. Com isso verificou-se a importância da avaliação da eficiência do processo sob diferentes respostas de parâmetros experimentais, que no presente estudo foram as remoções de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COD), bem como ferro remanescente na solução (Fe^{2+}).

A partir de um número reduzido de ensaios experimentais atingiu-se a região de maximização de respostas experimentais com o uso de um planejamento de experimentos chamado Box-Behnken Design (BBD) que possibilita a aplicação da metodologia de superfície de resposta. Nessa etapa, verificou-se que no processo foto-Fenton ambas as respostas não atingiram os padrões de lançamento requeridos, ou seja, as concentrações finais de DQO e COD foram: 841 e 169 mg L⁻¹ (em torno de 61 e 72% de remoções, respectivamente). Na sequência, para o tratamento do efluente por eletrocoagulação as remoções foram em torno de 51 e 20% de remoção de DQO (1046 mg L⁻¹) e COD (492 mg L⁻¹), respectivamente, quando a reação eletroquímica ocorreu em região de maximização, isto é, durante 35 min, sob 85,71 A m⁻² e pH inicial 7.

Diante das informações, o planejamento de apenas 7 ensaios experimentais para o tratamento do efluente lácteo por combinação de ambos os processos, acrescidos de 2 ensaios independentes, mostraram as remoções de 92% DQO (170 mg L⁻¹), 88% COD (72 mg L⁻¹) e 99,8% de Fe^{2+} (0,14 mg L⁻¹), quando se aplica o pós-tratamento eletrocoagulação do efluente dentro do seguinte intervalo de condição inicial: 107,14 ± 21,43 A m⁻²; 47,5 ± 12,5 min de

eletrólise e pH inicial $2,95 \pm 0,2$; sendo o pré-tratamento realizado com $14000 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$; $198 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e pH inicial da solução 3,5.

Além disto, o descarte do efluente tratado por ambos os processos mostra-se ambientalmente seguro, uma vez que a toxicidade aguda por *Artemia salina* indicou a sua baixa toxicidade (CL_{50} de 88 e 84%).

Portanto, verifica-se que o tratamento de efluente lácteo a partir da reação foto-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) seguido de eletrocoagulação, atinge os parâmetros físico-químicos avaliados neste estudo, com padrões de descarte em corpos hídricos segundo legislações ambientais, e, de acordo com a sua toxicidade, pode ser considerado seguro para o lançamento no ambiente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGHILI, F.; GHOREYSHI, A. A.; RAHIMPOUR, A.; RAHIMNEJAD, M. **Coating of mixed-matrix membranes with powdered activated carbon for fouling control and treatment of dairy effluent.** *Process Safety and Environmental Protection*, 2017.
- ALAM, R.; SHANG, J. Q. **Removal of bitumen from mature oil sands tailings slurries by electro-flotation.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 15, p. 116-123, 2017.
- AMMAR, H. B.; BRAHIM, M. B.; ABDELHÉDI, R.; SAMET, Y. **Enhanced degradation of metronidazole by sunlight via photo-Fenton process under gradual addition of hydrogen peroxide.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 420, p. 222–227, 2016.
- AMOR, C.; TORRES-SÓCIAS, E.; PERES, J. A.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; MALATO, S.; LUCAS, M. S. **Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 286, p. 261–268, 2015.
- ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. **Effects of free long-chain fatty on thermophilic anaerobic digestion.** *Applied and Microbiology Biotechnology*, v. 37, p. 808-812, 1992.
- AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUICHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCHE, H. **Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry.** *Chemical Engineering and Processing*, v. 49, p. 1176-1182, 2010.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- ATAMER, Z.; POST, A. E.; SCHUBERT, T.; HOLDER, A.; BOOM, R. M.; HINRICHS, J. **Bovine β -casein : Isolation , properties and functionality . A review.** *International Dairy Journal*, v. 66, p. 115–125, 2017.

- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes.** *Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 1-9, 2012.
- BARAN, W.; ADAMEK, E.; JAJKO, M.; SOBCZAK, A. **Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation.** *Chemosphere*, v. 194, p. 381-389, 2018.
- BARRERA-DÍAZ, C.; UREÑA-NUÑEZ, F.; CAMPOS, E.; PALOMAR-PARDAVÉ, M.; ROMERO-ROMO, M. **A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater.** *Radiat. Phys. Chem.*, v. 67, p. 657-663, 2003.
- BASSALA, H. D.; DEDZO, G. K.; BEMEMBA, C. B. N.; SEUMO, P. M. T.; DAZIE, J. D.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E. **Investigation of the efficiency of a designed electrocoagulation reactor: Application for dairy effluent treatment.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 111, p. 122-127, 2017.
- BIELSKI B. H. J.; CABELLI D. E.; ARUDI R. L. A.; ROSS A. B. **Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution.** *Journal of Physics and Chemical*, v. 14, n. 4, p. 1041-1100, 1985.
- BILINSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. **Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPS - Biodegradability, toxicity and cost assesment.** *Chem. Eng. J.*, v. 306, p. 550-559, 2016.
- BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BERGAMASCO, R.; MORA, N. D. **Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process.** *Environmental Technology*, p. 1–9, 2012.
- BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. **Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables.** *Technometrics*, v. 2, n. 4, p. 455–475, 1960.
- BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil, art. 225. Brasília, DF: Senado Federal, 292 p., 1988. Disponível em: <https://www.senado.gov.br>.

- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 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.**
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.
- BRASIL. Secretaria do Meio Ambiente. **Conselho Estadual do meio Ambiente (CONSEMA) Resolução do CONSEMA nº 128/2006.** Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.
- CAÑIZARES, P.; PAZ, R.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. **Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes.** *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 410 - 420, 2009.
- CATALÁ, M.; MORUECO-DOMINGUEZ, N.; MIGENS, A.; MOLINA, R.; MARTÍNEZ, F.; VALCÁRCEL, Y.; MASTROIANNI, N.; ALDA, M. L.; BARCELÓ, D.; SEGURA, Y. **Elimination of drugs of abuse and their toxicity from natural waters by photo-Fenton treatment.** *Science of the Total Environment*, v. 520, p. 198–205, 2015.
- CHEN, C. Y.; WU, P. S.; CHUNG, Y. C. **Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water.** *Bioresource Technology*, v. 100, n. 19, p. 4531-34, 2009.
- CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment.** *Separation and Purification Technology*, v. 38, p.11-41, 2004.
- CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P.L. **Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation.** *Separation and Purification*

Technology, v. 19, p. 65-76, 2000.

CHOU, W. L. **Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation.** *Journal Hazard. Mater.*, v. 177, p. 842–850, 2010.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; SOMMA, I. D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. **Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH : A review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 209, p. 358–371, 2017.

CRESPILHO, F.N.; SANTANA, C.G.; REZENDE, M.O.O. **Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação.** *Química Nova*, v. 27, p. 387-392, 2004.

DANALEWICH, J. R.; PAPAGIANNIS, T. G.; BELYEA, R. L.; TUMBLESON, M. E.; RASKIN, L. **Characterization of dairy waste streams , current treatment practices, and potential for biological nutrient removal.** *Water Research*, v. 32, p. 3555–3568, 1998.

DANIEL, L. A.; CAMPOS, J. R. **Fundamentos e aspectos de projeto de sistemas de desinfecção de esgoto sanitário com radiação ultravioleta.** *Revista DAE - SABESP*, v. 163, p. 5–11, 1992.

DAS, S.; MISHRA, S. **Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from Limonia acidissima shell with desirability approach.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 588–600, 2017.

DAVARNEJAD, R.; NIKSERESHT, M. **Dairy wastewater treatment using an electrochemical method: Experimental and statistical study.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 775, p. 364–373, 2016.

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

DE LAAT, J.; LE, G. T.; LEGUBE, B. **A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂.** *Chemosphere*, v. 55, p. 715-723, 2004.

DE PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DALL'OGGIO, I. C.;

- TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; RIBEIRO, C.; BORBA, F. H.; KROUMOV, A. D. **New insights on abatement of organic matter and reduction of toxicity from landfill leachate treated by the electrocoagulation process.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 5448-5459, 2017.
- DERRINGER, G., SUICH, R. **Simultaneous optimization of several response variables.** *Journal of Quality Technology*, v. 12, p. 214–219, 1980.
- DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G. **Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye.** *Desalination*, v. 270, n. 1–3, p. 31–39, 2011.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.** *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, p. 3–26, 2001.
- DOPAR, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. **Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE).** *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 267-279, 2011.
- DROUICHE, N.; AUODJ, S.; HECINI, M.; GHAF FOUR, N.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. **Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes— Characteristics of products.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 65-69, 2009.
- DUPONT, D., CROGUENNEC, T., BRODKORB, A., & KOUAOUCI, R. **Quantitation of proteins in milk and milk products.** 2013. In P. L. H. McSweeney & P. F. Fox (Eds.), *Advanced dairy chemistry: Volume 1A: Proteins: Basic aspects* (4th ed., pp. 87–134). New York: Springer.
- EMAMJOMEH, M.M.; SIVAKUMAR, M. **An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process.** *Journal of Hazardous Materials*, v.131, p.118-125, 2006.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; FORNARI, M.M.T.; MÓDENES, A.N.; PALÁCIO,

- S.M.; SILVA, F.G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A.D.; TRIGUEROS, D.E.G. **Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation.** *Chemical Engineering Journal*, v. 151, p. 59-65, 2009.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; PAULI, A. R.; PALÁCIO, S. M. **Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards.** *Water Air Soil Pollut*, v. 226, p. 1–12, 2015.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; SOUZA, A. R. C.; MÓDENES, A. N.; TRIGUEROS, D. E. G.; PAULI, A. R.; SOUZA, P. S. C.; KROUMOV, A. D. **Removal Performance, Antibacterial Effects, and Toxicity Assessment of Ciprofloxacin Treated by the Electrocoagulation Process.** *Water Air Pollut*, p. 227-460, 2016.
- EVJEMO, J. O.; OLSEN, Y. **Effect of food concentration on the growth and production rate of Artemia franciscana feeding on algae (T.iso).** *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 242, p. 273–296, 1999.
- FANG, H. H. P.; YU, H. Q. **Effect of HRT on Mesophilic Acidogenesis of Dairy Wastewater.** *Journal of Environmental Engineering*, v. 126, n. 12, p. 1145–1148, 2000.
- FLORES, N.; BRILLAS, E.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; SIRÉS, I. **Treatment of olive oil mill wastewater by single electrocoagulation with different electrodes and sequential electrocoagulation/electrochemical Fenton-based processes.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 347, p. 58-66, 2018.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS STATISTICS (FAO). WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Estados Unidos: USDA, 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/home/>>. Acesso em: 06/04/2017.
- FARIZOGLU, B.; UZUNER, S. **The investigation of dairy industry wastewater treatment in a biological high performance membrane system.** *Biochemical Engineering Journal*, v. 57, p. 46–54, 2011.

- FUNAI, D. H.; DIDIER, F.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; MARCO, P.; JUNIOR, A. M. **Photo-Fenton treatment of valproate under UVC, UVA and simulated solar radiation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 537–549, 2017.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. **Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de compose's organiques par Fe^{II}/H₂O₂. Me'canismes re'actionnels et mode'lisation.** *New Journal of Chemistry*, v. 3, p. 263-268, 1998.
- GARCIA, A. G; MIRANDA, V.M.; CIENFUEGOS, I. G. M.; SANCHEZ, P. T. A.; JUAREZ, M. C.; HERNANDEZ, I. L. **Industrial wastewater treatment by electrocoagulation/electrooxidation process powered by solar cells.** *Fuel*, v 149, p. 46-54, 2015.
- GARCÍA, H. A. GARCÍA, H. A.; HOOIJMANS, C. M.; MÍGUEZ, D.; BRDJANOVIC, D. **Evaluation of a membrane bioreactor on dairy wastewater treatment and reuse in Uruguay.** *International Biodeterioration e Biodegradation*, v. 119, p. 552–564, 2017.
- GARCIA-SEGURA, S.; ANOTAI, J.; SINGHADECH, S.; LU, M.-C. **Enhancement of biodegradability of o-toluidineeffluents by electro-assisted photo-Fentontreatment.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 106, p. 60-67, 2017.
- GASPARD, S. J.; AUTY, M. A. E.; KELLY, A. L.; O'MAHONY, J. A. **Isolation and characterisation of k -casein / whey protein particles from heated milk protein concentrate and role of k -casein in whey protein aggregation.** *International Dairy Journal*, v. 73, p. 98–108, 2017.
- GERNJAK, W.; FUERHACKER, M.; FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. **Solar photo-Fenton treatment—Process parameters and process control.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 64, p. 121-130, 2006.
- GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. **Coagulation-flocculation sequential with fenton or photo-fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment.** *J. Environ. Manage.*, v. 191, p. 189-197, 2017.

- GIRI, A. S.; GOLDER, A.K. **Fenton, photo-fenton, H₂O₂ photolysis, and TiO₂ photocatalysis for dipyrone oxidation: drug removal, mineralization, biodegradability, and degradation mechanism.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 1351-1358, 2014.
- GLIGOROVSKI, S.; STREKOWSKI, R.; BARBATI, S.; VIONE, D. **Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (OH).** *Chem. Rev.*, v. 115, p. 13051-13092, 2015.
- GOLDER, A. K.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. **Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: bipolar and monopolar configurations.** *J. Hazard. Mater.*, v. 141, p. 653–661, 2007.
- GOZZO, F. **Radical and Non-radical Chemistry of the Fenton-like Systems in the Presence of Organic Substrates.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 171, p. 1–22, 2001.
- GROENEN, M. A. M.; POEL, J. J. VAN DER. **Regulation of expression of milk protein genes : a review.** *Livestock Production Science*, v. 38, p. 61–78, 1994.
- GUILLEN-JIMENEZ, E.; ALVAREZ-MATEO, P.; ROMERO-GUZMAN, F.; PEREDA-MARIN, J. **Bio-mineralization of organic matter in dairy wastewater, as affected by pH. The evolution of ammonium and phosphates.** *Water Research*, v. 34, n. 4, p. 1215–1224, 2000.
- HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. **Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays.** *Environmental Science Technology*, v.11, p.714-719, 1977; Correction: v.12, p.417 for a discussion of this method, 1978.
- HARIF, T.; ADIN, A. **Characteristics of aggregates formed by electroflocculation of a colloidal suspension.** *Water research*, v. 41, p. 2951-1961, 2007.
- HENZE, M. **Characterization of wastewater for modelling of activated sludge processes.** *Water Science Technology*, v. 25, n. 6, p. 1-15, 1992.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment.** *Waste*

- Management*, v. 13, p. 361–377, 1993.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. PESQUISA PECUÁRIA MUNICIPAL. Brasil, Rio de Janeiro: IBGE, 2016. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/ppm/tabelas>> Acesso em: 06/04/2017.
- ISA, M.M.; EZECHI, E.H.; AHMED, Z.; MAGRAM, S. F.; KUTTY, S.R.M. **Boron removal by electrocoagulation and recovery.** *Water Research*, v. 51, p. 113-123, 2014.
- JAKOB, E.; PUHAN, Z. **Technological Properties of Milk as Influenced by Genetic Polymorphism of Milk Proteins - A Review.** *International Dairy Journal*, v. 2, p. 157–178, 1992.
- JEONG, I.; KIM, K. **An interactive desirability function method to multiresponse optimization.** *European Journal of Operational Research*, v. 195, p. 412–426, 2009.
- KANJWAL, M. A.; ALM, M.; THOMSEN, P.; BARAKAT, N. A. M.; CHRONAKIS, I. S. **Hybrid matrices of TiO₂ and TiO₂ – Ag nanofibers with silicone for high water flux photocatalytic degradation of dairy effluent.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 33, p. 142–149, 2016.
- KANJWAL, M. A.; CHRONAKIS, I. S.; BARAKAT, N. A. M. **Electrospun NiO, ZnO and composite NiO–ZnO nanofibers/photocatalytic degradation of dairy effluent.** *Ceramics International*, v. 41, p. 12229–12236, 2015.
- KÁRPÁTI, I., BENCZE, L., BORSZÉRKI, J. **New process for physic-chemical pretreatment of dairy effluents with agricultural use of sludge produced.** *Water Science and Technology*, v. 22, n. 9, p. 93-100, 1995.
- KASAPGIL, B., ANDERSON, G. K., INCE, O. **An investigation into the pre-treatment of dairy wastewater prior to aerobic biological treatment.** *Water Science Technology*, v.29, p. 205-12, 1994.
- KHANDEGAR, K.; SAROHA, A. K. **Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review.** *J. Environ. Manage.*, v. 128, p. 949–963, 2013.
- KHATAEE, A.; TASEIDIFAR, M.; KHORRAM, S.; SHEYDAEI, M.; JOO, S. W. **Preparation of nanostructured magnetite with plasma for degradation**

- of a cationic textile dye by the heterogeneous Fenton process.** *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, v. 53, p. 132-139, 2015.
- KHEMILA, B.; MERZOUK, B.; CHOUDER, A.; ZIDELKHIR, R.; LECLERC, J.-P.; LAPICQUE, F. **Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation.** *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 7, p. 27-35, 2018.
- KHENNAOUI, B., MALOUKI, M. A.; LÓPEZ, M. C.; ZEHANI, F.; BOUTAOUI, N.; SALAH, Z. R.; ZERTAL, A. **Heterogeneous photo-Fenton process for degradation of azo dye: Methyl orange using a local cheap material as a photocatalyst under solar light irradiation.** *Optik*, v. 137, p. 6–16, 2017.
- KOBYA, M.; SENTURK, E.; BAYRAMOGLU, M. **Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v.133, p.172-176, 2006.
- KOLHE, A. S.; INGALE, S. R.; BHOLE, R. V. **Effluent of dairy technology.** *International Research Journal*, v. II, n. 5, p. 459–461, 2002.
- KOLHE, A. S.; PAWAR, V. P. **Physico-chemical analysis of effluents fom dairy industry.** *Environmental Sciences*, v. 3, n. 5, p. 29–32, 2011.
- KOLTHOFF, I. M., MEDALIA, A. I. **Reactions of ferrous iron with hydrogen peroxide in absence of oxygen.** *Journal of American Chemistry Society*, p. 3777-3783, 1949.
- KÖNING, R. **UV wastewater disinfection: the key to the future.** *Water* v. 21, p. 30-32, 2001.
- KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. **Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation.** *J. Hazard. Mater*, v. 89, p. 83-94, 2002.
- KOSTER, I. W. **Abatement of Long-chain Fatty Acid Inhibition of Methanogenesis by Calcium Addition.** *Biological Wastes*, v. 22, p. 295–301, 1987.
- KUMAR, P. R.; CHAUDHARI, S.; KHILAR, K. C.; MAHAJAN, S. P. **Removal of arsenic from water by electrocoagulation.** *Chemosphere*, v. 55, p. 1245–

1252, 2004.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. **An Overview of Various Technologies for the Treatment of Dairy Wastewaters.** *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 51, n. 5, p. 442–452, 2011.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. **Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent.** *Water Research*, v. 33, n. 9, p. 2110–2118, 1999.

LI, L.; GENUCHTEN, C. M.; ADDY, S. E.; YAO, J.; GAO, N.; GADGIL, A. J. **Modeling As (III) oxidation and removal with iron electrocoagulation in groundwater.** *Environ. Sci. Technol.*, v.46, p. 12038–12045, 2012.

LINARES-HERNÁNDEZ, I.; BARRERA-DÍAZ, C.; ROA-MORALES, G.; BILYEU, B.; UREÑA-NÚÑEZ, F. **Influence of the anodic material on electrocoagulation performance.** *Chem. Eng. J.*, v. 148, p. 97–105, 2009.

LIU, J.; ZHONG, S.; SONG, Y.; WANG, B.; ZHANG, F. **Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 809, p. 74-79, 2018.

LTAÏEF, A. H.; D'ANGELO, A.; AMMAR, S.; GADRI, A.; GALIA, A.; SCIALDONE, O. **Electrochemical treatment of aqueous solutions of catechol by various electrochemical advanced oxidation processes: Effect of the process and of operating parameters.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 796, p. 1-8, 2017.

LU, M.-C.; CHEN, J.-N.; CHANG, C.-P. **Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent.** *Chemosphere*, v. 35, n. 10, p. 2285–2293, 1997.

MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. **Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin.** *Chemosphere*, v. 40, p. 403–409, 2000.

MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. **Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile**

- wastewater treatment.** *Chemical Engineering Journal*, v. 252, p. 120–130, 2014.
- MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. **Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment.** *Chemical Engineering Journal*, v. 266, p. 203-212, 2015.
- MARTÍN, M. M. B.; PÉREZ, J. A. S.; FERNÁNDEZ, F. G. A.; LÓPEZ, J. L. C.; GARCÍA-RIPOLL, A. M.; ARQUES, A.; OLLER, I.; RODRÍGUEZ, S. M. **Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics.** *Chemosphere*, v. 70, p. 1476-1483, 2008.
- MARTÍNEZ-VILLAFANE, J. F.; MONTERO-OCAMPO, C.; GARCÍA-LARA, A. M. **Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 1617-1622, 2009.
- MCINERNEY, M. J. **Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins.** In: Zehnder AJB, editor. *Biology of anaerobic microorganisms*. New York: Wiley, p. 373–416, 1988.
- MENESES, J.M.; VASCONCELOS, R.F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. **Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais.** *Química Nova*, v. 35, p.235-240, 2012.
- MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTMAN, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. **Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents.** *Journal of Medicinal Plant Research*, v. 45, p. 31–34, 1982.
- MICHEAL, J. P. **Elements of Microbiology.** *McGraw Hill Inc.*, p. 627-631, 1981.
- MILKOVSKA-STAMENOVA, S.; MNATSAKANYAN, R.; HOFFMANN, R. **Protein carbonylation sites in bovine raw milk and processed milk products.** *Food Chemistry*, v. 229, p. 417–424, 2017.

- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; MANENTI, D. R. **Performance evaluation of an integrated photo-Fenton - Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system.** *Chemical Engineering Journal*, v. 197, p. 1–9, 2012a.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; PALÁCIO, S. M.; COLOMBO, A. **Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system.** *Journal of Environmental Management*, v. 104, p. 1-8, 2012b.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; YASSUE, P. H.; PORTO, T. M.; THEODORO, P. S. Aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 22, n. 3, p. 571-578, 2017.
- MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 114, p. 199-210, 2004.
- MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. **Electrocoagulation (EC): science and applications.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 84, p. 29-41, 2001.
- MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, M.; SAN MARTÍN, I. **Photodegradation of reactive blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection.** *Chemical Engineering Journal*, v.162, p. 702–709, 2011.
- MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados, e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- MOREIRA, S.; FICARIS, M.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.;

- ZUCCHI, O. L. A. D.; BARROSO, JESUS, E. F. O. **Heavy metals in Groundwater using synchrotron radiation total reflection x-ray analysis.** *Instrumentation Science and Technology*, v. 34, p. 567-585, 2006.
- MOUEDHEN, M.; FEKI, M. P. W.; AYEDI, H. F. **Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 124-135, 2008.
- MUNOZ, M.; PLIEGO, G.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. **Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater.** *Chemosphere*, v. 109, p. 34-41, 2014.
- MUNTER, R. **Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospect.** *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.
- NARIYAN, E.; AGHABABAEI, A.; SILLANPAA, M. **Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic.** *Separation and Purification Technology*, v. 188, p. 266-281, 2017.
- NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. **Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system.** *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- NUNES, B. S.; CARVALHO, F. D.; GUILHERMINO, L. M.; STAPPEN, G. V. **Use of the genus Artemia in ecotoxicity testing.** *Environmental Pollution*, v. 144, p. 453-462, 2006.
- OLIVERO-VERBEL, J.; PADILLA-BOTTET, C.; DE LA ROSA, O. **Relationships between physicochemical parameters and the toxicity of leachates from a municipal solid waste landfill.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 70, p. 294-299, 2008.
- OPPENLANDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air.** *Weinheim: Wiley-VchVerlag*, 2003.

- PAGE, L. H.; NÍ, J.-Q.; HEBER, A. J.; MOSIER, N. S.; LIU, X.; JOO, H.-S.; NDEGWA, P. M.; HARRISON, J. H. **Characteristics of volatile fatty acids in stored dairy manure before and after anaerobic digestion.** *Biosystems Engineering*, v. 118, p. 16–28, 2013.
- PEARSE, M. J. **Historical use and future development of chemicals for solid-liquid separation in the mineral processing industry.** *Miner. Eng.*, v. 16, p. 103–108, 2003.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈMECH, X.; PERAL, J. **Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents.** *Water Research*, v. 36, p. 2703–2710, 2002.
- PERLE, M.; KIMCHIE, S.; SHELEF, G. **Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater.** *Water Research*, v. 29, n. 6, p. 1549–1554, 1995.
- PIGNATELLO, J. J. **Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide.** *Environmental Science and Technology*, v. 26, p. 944–951, 1992.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. **Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1–84, 2006.
- PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. **Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater.** *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 199–205, 2013.
- PUNZI, M.; ANBALAGAN, A.; BÖRNER, R. A.; SVENSSON, B.-M.; JONSTRUP, M.; MATTIASSON, B. **Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure.** *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 290–299, 2015.
- NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. **Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system.** *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 895–901, 2000.

- QUIROZ, M. A.; BANDALA, E. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media.** *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*, p. 686–727, 2011.
- RAUNKJER, K.; HVITVED-JACOBSEN, T.; NIELSEN, P. H. **Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater.** *Water Research*, v. 28, n. 2, p. 251-262, 1994.
- RUALES-LONFAT, C.; BARONA, J. F.; SIENKIEWICZ, A.; VÉLEZ, J.; BENÍTEZ, L. N.; PULGARÍN, C. **Bacterial inactivation with iron citrate complex: A new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 379-390, 2016.
- RUSTON, B. **Chemical pretreatment of dairy wastewater.** *Water Science and Technology*, v. 28, p. 67-72, 1993.
- SANZ, J.; LOMBRAÑA, J. I.; LUIS, A. M.; ORTUETA, M.; VARONA, F. **Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 1, p. 45–50, 2003.
- SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. **Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse.** *Desalination*, v. 195, p. 141–152, 2006.
- SAYED, S.; ZANDEN, J. V. D.; WIJFELS, R.; LETTINGA, G. **Anaerobic Degradation of the Various Fractions of Slaughterhouse Wastewater.** *Biological Wastes*, v. 23, p. 117–142, 1988.
- SEIFRTOVÁ, M.; NOVÁKOVÁ, L.; LINO, C.; PENA, A.; SOLICH, P. **An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental Waters.** *Analytica Chimica Acta*, v. 649, p. 158-179, 2009.
- SENGIL, I. A.; ÖZACAR, M. **Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1197-1205, 2006
- SHARM D.K.; JOSHI D.V. **Bacteriological quality of milk and milk products with special reference to *Salmonella* and its health significance.** *Journal of Science and Technology*, 22:100-103, 1992.

- SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. **Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale.** *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 850–866, 2013.
- SINGH, H.; GALLIER, S. **Food Hydrocolloids Nature's complex emulsion : The fat globules of milk.** *Food hydrocolloids*, v. 68, p. 81–89, 2017.
- SIVRIOGLU, O.; YONAR, T. **Determination of the acute toxicities of physicochemical pretreatment and advanced oxidation processes applied to dairy effluents on activated sludge.** *Journal of Dairy Science*, v. 98, p. 2337–2344, 2015.
- SOARES, P.A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V.J.P. **Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater.** *Journal of Environmental Management*, v. 152, p. 120-131, 2015.
- SOARES, P.; SILVA, T. C. V.; MANENTI, D. R.; SOUZA, S. A. G. U.; BOAVENTURA, R. R.; VILAR, V. P. **Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes.** *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 21, p.1-14, 2014.
- TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system.** *Separation and Purification Technology*, v. 61, p. 103–108, 2008.
- TANG, W. Z.; HUANG, C. P. **2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent.** *Environmental Technology*, v. 17, p. 1371-1378, 1996.
- TARR, M. A. **Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation,** in: M.A. Tarr (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants-Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, Inc., NY, USA, p. 165-200, 2003.
- TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E.; HADJIEV, D.;

- DARCHEN, A. **Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes.** *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 947–952, 2009.
- THORN, D. C.; ECROYD, H.; CARVER, J. A.; HOLT, C. **Casein structures in the context of unfolded proteins.** *International Dairy Journal*, v. 46, p. 2–11, 2015.
- TRAN, T.-K.; CHIU, K.-F.; LIN, C.-Y.; LEU, H.-J. **Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 27741-27748, 2017.
- TRIGUEROS D.E.G.; FIORESE M.L.; KROUMOV A.D.; HINTERHOLZ C.L.; NADAI B.L.; ASSUNÇÃO G.M. **Medium optimization and kinetics modeling for the fermentation of hydrolyzed cheese whey permeate as a substrate for *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii*.** *Biochemical Engineering Journal*, v. 110, p. 71–83, 2016.
- UN, U. T.; ONPEKER, S. E.; OZEL, E. **The treatment of chromium containing wastewater using electrocoagulation and the production of ceramic pigments from the resulting sludge.** *Journal Environmental Management*, v. 200, p. 196-203, 2017.
- VASUDEVAN, S.; LAKSHMI, J.; SOZHAN, G. **Effects of alternatin and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water.** *Journal Hazard. Mater.*, v. 192 , p. 26-34, 2012.
- VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. **A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.** *Journal Environ. Manag.*, v. 93, p. 154-168, 2012.
- VERMA, A. K. **Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 20, p. 168-172, 2017.
- VIDAL, G.; CARVALHO, A. **Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters.** *Bioresource Technology*, v. 74, p. 231–239, 2000.
- VILLA, R. D.; APOLINÁRIO, M. R.; NOGUEIRA, F. P. **Potencial de aplicação do**

- processo foto-Fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios.** *Quim. Nova*, v. 30, n. 8, p. 1799–1803, 2007.
- VLYSSIDES, A. G.; TSIMAS, E. S.; BARAMPOUTI, E. M. P.; MAI, S. T. **Anaerobic digestion of cheese dairy wastewater following chemical oxidation.** *Biosystems Engineering*, v. 113, p. 253 - 258, 2012.
- XU, L.; CAO, G.; XU, X.; LIU, S.; DUAN, Z.; HE, C.; WANG, Y.; HUANG, Q. **Simultaneous removal of cadmium, zinc and manganese using electrocoagulation: Influence of operating parameters and electrolyte nature.** *Journal of Environmental Management*, v. 204, p. 394-403, 2017.
- WANG, X.; ZENG, G.; ZHU, J. **Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation.** *Journal of Hazard*, v. 153, p. 810–816, 2008.
- WILHELM FILHO, D. **Fish antioxidant defenses-a comparative approach.** *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, v. 29, p. 1735-1742, 1996.
- WOUTERS, J. T. M.; AYAD, E. H. E.; HUGENHOLTZ, J.; SMIT, G. **Microbes from raw milk for fermented dairy products.** *International Dairy Journal*, v. 12, p. 91–109, 2002.
- YEN, F.-L.; WU, T.-H.; LIN, L.-T.; LIN, C.-C. **Hepatoprotective and antioxidant effects of Cuscuta chinensis against acetaminophen-induced hepatotoxicity in rats.** *Journal of Ethnopharmacology*, v. 111, p. 123-128, 2007.
- YETILMEZSOY, K.; DEMIREL, S.; VANDERBEI, R. J. **Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 171 p. 551–562, 2009.
- ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M. J.; MALATO, S. **Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, p. 448-454, 2009.