



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**Diego Rodrigues Duarte**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS PELO PROCESSO  
OXIDATIVO FENTON-FOTOCATALIZADO LUZ NATURAL E ARTIFICIAL,  
ASSOCIADO COM ADSORÇÃO.**

**Campina Grande – PB**

**2024**

**Diego Rodrigues Duarte**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS PELO PROCESSO  
OXIDATIVO FENTON-FOTOCATALIZADO LUZ NATURAL E ARTIFICIAL,  
ASSOCIADO COM ADSORÇÃO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

**Orientador(es):** Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araujo  
**Agência Financiadora:** CAPES

**Campina Grande - PB**

**2024**

D812t

Duarte, Diego Rodrigues.

Tratamento de efluentes de laticínios pelo processo oxidativo Fenton-Fotocatalizado luz natural e artificial, associado com adsorção / Diego Rodrigues Duarte. – Campina Grande, 2024.

63 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2024.

"Orientação: Prof. Dr. Gilmar Araujo Trindade."

Referências.

1. Tratamento de efluentes lácteo. 2. Resíduo industrial. 3. Processos Oxidativos Avançados (POA's). 4. Foto-Fenton. I. Trindade, Gilmar Araujo. II. Título.

CDU 628.16.094:637.1(043)

**Diego Rodrigues Duarte**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS PELO PROCESSO  
OXIDATIVO FENTON-FOTOCATALIZADO LUZ NATURAL E ARTIFICIAL,  
ASSOCIADO COM ADSORÇÃO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Aprovado em: 27 / 02 / 2024

---

Orientador Dr. Gilmar Trindade de Araujo

Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos – UFCG

---

Examinadora Interna Dr<sup>a</sup>. Thaisa Abrantes de Sousa Gusmão

Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos – UFCG

---

Examinador Externo Dr. Robson Gogaciano Fernandes da Silva

Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UFCG



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

## REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

### ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS, REALIZADA EM 27 DE FEVEREIRO DE 2024;

Aos 27 dias do mês de FEVEREIRO de 2024, às 09:00 horas, em sessão pública no auditório do LARCA da Unidade Acadêmica de Engenharia Química.. na presença da Banca Examinadora presidida pelo professor Dr. Gilmar Trindade (Orientador), Matrícula/SIAPE nº 3383553, a professora Dr<sup>a</sup>. Thaisa Abrantes Souza Gusmão, Matrícula/SIAPE nº 2187212 o Dr. Robson Rogaciano Fernandes da Silva (Membro Externo), o aluno **Diego Rodrigues Duarte**, Matrícula **221173020017**, apresentou **DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, intitulado **"Tratamento de efluentes de laticínios pelo processo oxidativo fenton-fotocatalizado luz natural e artificial, associado com adsorção."**, como requisito curricular indispensável para a integralização do Curso de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Após reunião em sessão reservada, a Banca Examinadora deliberou e decidiu pela **APROVAÇÃO** do referido trabalho, divulgando o resultado formalmente a aluna e demais presentes e eu, na qualidade de Presidente da Banca, lavrei a presente ata que será assinada por mim, pelos demais examinadores e pelo aluno.



Documento assinado eletronicamente por **GILMAR TRINDADE DE ARAUJO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 28/02/2024, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **THAISA ABRANTES SOUZA GUSMAO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 28/02/2024, às 14:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROBSON ROGACIANO FERNANDES DA SILVA, Usuário Externo**, em 28/02/2024, às 14:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Diego Rodrigues Duarte, Usuário Externo**, em 13/05/2024, às 09:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **4241207** e o código CRC **90C52CFA**.

---

**Referência:** Processo nº 23096.009158/2024-12

SEI nº 4241207

## **Agradecimentos**

A minha amada mãe Alessandra Rodrigues que sempre me deu forças e sem ela nada seria possível.

Aos meus queridos amigos e conselheiros Larissa Fernandes e Tiago Rodrigues, sem o incentivo inicial de vocês nada seria possível.

Aos meus orientadores Gilmar e Ana Paula Trindade que me guiaram nesse caminho de conhecimento e crescimento.

A todos os meus colegas de laboratório, em especial a Yara que me acompanhou e me ajudou em todas as etapas e Thais que sempre me ensinou com muito zelo.

Aos meus amigos Silas, João H., Claudio, Gabriel, Lucas, Rafael, Jonas, Dawn e João F. que me ouviram e me deram suporte quando precisei.

Agradeço a UFCG por me acolher de e ter me dado a oportunidade de crescer como ser humano.

## RESUMO

Os efluentes de laticínios são resíduos resultantes do processamento do leite e seus derivados, e esses resíduos têm alto potencial poluente. Diversas técnicas têm sido empregadas para tratar esses efluentes, e uma alternativa em destaque é o uso dos processos oxidativos avançados (POA's), que têm se mostrado altamente eficientes na decomposição de compostos orgânicos complexos, além de serem considerados tecnologias limpas. Entre esses processos, o Foto-Fenton tem se destacado por sua poderosa capacidade oxidante. A fim de otimizar o tratamento, foram avaliadas diferentes combinações das concentrações de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) utilizando uma matriz de planejamento experimental fatorial de tipo Experimentos Centrais Compostos (DCCR), com 3 repetições no ponto central. As variáveis dependentes analisadas foram o DQO (Demanda Química de Oxigênio), pH final, sólidos totais e condutividade final. O estudo demonstrou que a redução dos compostos oxidáveis, medida pela redução da DQO, atingiu cerca de 70%. A condutividade foi reduzida em aproximadamente 25%, quanto ao pH final, observou-se uma leve redução de 3,0 para 2,7. O tratamento Foto-Focalizado para volumes maiores de efluente de laticínios, partindo de 20 e aumentando para 200, 400, 800 e 1500 mL eficiência semelhante ao encontrado no planejamento, uma redução total de aproximadamente 80% da matéria orgânica total, ambos em luz natural. Quando aplicado o mesmo processo com luz artificial foi observado uma eficiência menor a comparada a luz natural, a eficiência com a luz artificial chegou até ser 27% inferior. Com a associação ao processo Foto-Fenton do processo de adsorção com carvão ativado, aplicado no efluente pós-tratamento Foton-Feton, foi observado uma redução de até 94% da matéria orgânica. Assim, pode-se observar que a associação do tratamento Fenton-fotocatalizado seguido do processo de adsorção em carvão ativado comercial aplicado ao tratamento de efluente de laticínios promove uma redução de matéria orgânica no efluente superior a 90%, sem promover alterações significativas nos valores de outras propriedades.

**Palavras-chave:** Tratamento de efluentes, resíduo industrial, processos oxidativos avançados (POA's), Foto-Fenton, reutilizado.

## ABSTRACT

Dairy effluents are residues resulting from the processing of milk and its derivatives, posing a high pollutant potential. Various techniques have been employed to treat these effluents, with advanced oxidative processes (AOPs) emerging as a prominent alternative. Among these, the Photo-Fenton process has stood out for its powerful oxidizing capacity. To optimize treatment, different combinations of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and ferrous sulfate (FeSO<sub>4</sub>) concentrations were evaluated using a factorial experimental design. Dependent variables analyzed included Chemical Oxygen Demand (COD), final pH, total solids, and final conductivity. The study demonstrated a reduction of approximately 70% in oxidizable compounds, as measured by COD reduction. Conductivity was reduced by approximately 25%, and a slight reduction in final pH from 3.0 to 2.7 was observed. Photo-Fenton treatment of dairy effluents proved efficient, with a total reduction of approximately 84% of total organic matter. However, under artificial light, efficiency decreased by up to 27% compared to natural light. With the association of the Photo-Fenton process to the adsorption process with activated carbon, applied in the post-treatment effluent of Foton-Feton, a reduction of up to 94% of organic matter was observed. Thus, it can be observed that the association of Fenton-photocatalyzed treatment followed by the adsorption process with commercial activated carbon applied to dairy effluent treatment promotes a reduction of organic matter in the effluent exceeding 90%, without causing significant changes in the values of other properties.

**Keywords:** Effluent treatment, industrial waste, advanced oxidative processes (AOPs), Foto-Fenton, reuse.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Constituição do leite.....	15
<b>Tabela 2</b> – padrões nacionais para o lançamento de efluentes em corpo d'água.....	30
<b>Tabela 3</b> – Níveis das variáveis independentes .....	35
<b>Tabela 4</b> – Resultados obtidos para os parâmetros analisados do efluente de laticínio bruto coletado.....	38
<b>Tabela 5</b> – Resultados do tratamento POA após aplicado no efluente.....	39
<b>Tabela 6</b> – Análise de variância para variável resposta redução percentual de DQO....	41
<b>Tabela 7</b> – Análise de variância para a variável resposta condutividade.....	42
<b>Tabela 8</b> – Análise de variância para a variável resposta pH final.....	42
<b>Tabela 9</b> – Caracterização do efluente industrial de laticínio em volumes de 20mL, 200 mL, 400 mL e 800 mL.....	50
<b>Tabela 10</b> – Dados do DQO Residual do efluente de laticínios no decorrer do tempo..	53
<b>Tabela 11</b> – Caracterização do efluente industrial de laticínio após as diversas etapas do tratamento de 3 litros do efluente bruto.....	54
<b>Tabela 12</b> – Comparativo da redução do DQO: Luz solar x Luz artificial UV.....	56

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Fluxograma de etapas genéricas da indústria de produtos lácteos.....	17
<b>Figura 2</b> – Porosidade interna do carvão ativado.....	22
<b>Figura 3</b> – Exemplos de diferentes tipos de isotermas.....	26
<b>Figura 4</b> – Esquema de POA tipo Fenton-Fotocatalisado.....	34
<b>Figura 5</b> – Fluxograma do processo de ensaio de degradação.....	37
<b>Figura 6</b> – Efluente da indústria de laticínios bruto.....	38
<b>Figura 7</b> – Diagrama de Pareto para remoção de DQO via processo Foto-Fenton.....	43
<b>Figura 8</b> – Diagrama de Pareto para análise da condutividade no processo Foto-Fenton.....	44
<b>Figura 9</b> – Diagrama de Pareto para análise do pH final no processo Foto-Fenton.....	45
<b>Figura 10</b> – Superfície de resposta para variável DQO.....	46
<b>Figura 11</b> – Superfície de resposta para variável condutividade.....	47
<b>Figura 12</b> – Superfície de resposta para variável pH.....	48
<b>Figura 13</b> – Perfis para valores previstos e desejabilidade.....	49
<b>Figura 14</b> – Efluente da indústria de laticínios pós-tratamento foto-fenton.....	51
<b>Figura 16</b> – Relação entre a variação de DQO em função do aumento do volume.....	52
<b>Figura 17</b> – Gráfico da cinética de tratamento do efluente de laticínios (DQO residual vs Tempo) .....	53
<b>Figura 18</b> – efluente de laticínios pós-tratamento Foto-Fenton junto a adsorção com carvão ativado.....	55

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS GERAIS .....	13
2.1 objetivos específicos.....	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1 Consumos de água e seu efluente gerado pelas indústrias.....	14
3.2 Produção de laticínios no brasil e composição do leite.....	14
3.3 Processo produtivo na indústria de laticínios.....	16
3.4 Fontes de geração dos efluentes.....	19
3.5 Efeitos colaterais causados ao meio ambiente por efluentes de laticínios..	20
3.6 Carvão ativado e suas propriedades.....	21
3.6.1 características adsorptivas do carvão ativado.....	23
3.7 Tratamento de efluentes.....	26
3.7.1 Processos oxidativos avançados (POA's).....	26
3.7.2 POA's químicos.....	27
3.7.3 POA's fotoquímicos (reatores fotoquímicos).....	27
3.7.4 POA's eletroquímicos.....	28
3.7.5 POA's sonoquímicos.....	28
3.8 Legislações aplicáveis ao tratamento de efluentes.....	29
3.9 Planejamento experimental.....	30
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1 Matéria prima.....	31
4.2 Caracterização do efluente.....	31
4.2.1 Condutividade e pH.....	31
4.2.2 Sólidos totais (ST).....	31
4.2.3 Demanda química de oxigênio (DQO).....	32
4.3 Ensaio de Degradação.....	32
4.3.1 Tratamento Foto-Fenton do efluente de laticínio.....	33
4.3.2 Etapas do tratamento do efluente de laticínios.....	34

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Caracterização do efluente bruto.....	37
5.2 Tratamento do efluente de laticínio por processo oxidativo avançado (poa).....	38
5.3 Análise estatística dos dados obtidos pela execução da matriz de planejamento.....	39
5.4 Gráficos das superfícies de resposta.....	44
5.5 Otimização do processo.....	47
5.6 Aplicação do POA em diferentes volumes.....	49
5.7 Cinéticas de tratamento do efluente de laticínios.....	51
5.8 Tratamentos com adsorção com carvão ativado.....	53
5.9 Eficiências da luz artificial no tratamento foto-fenton.....	54
6 CONCLUSÃO.....	56
REFERENCIAS.....	57

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço das tecnologias e dos processos industrializados a contaminação de águas naturais vem sendo considerado um dos maiores problemas da nossa sociedade, refletindo em âmbitos econômicos, segundo ambientais e sanitários como também na nossa sociedade, sendo necessária uma visão para que os despejos domésticos e industriais tenham um tratamento adequado antes de serem lançados nos corpos hídricos (MOHAN & SHEENA, 2019).

Efluentes industriais gerados, como por exemplo, os de indústrias de alimentos são organicamente carregados e tais efluentes são normalmente descartados no meio ambiente, em corpos d'águas, provocando assim um desequilíbrio, gerando o fenômeno da eutrofização devido à alta descarga de nutrientes provocando um acúmulo de matéria orgânica (HEMALATHA et al., 2019).

A indústria de laticínios, dentro de todas as indústrias de alimentos, é a que mais produz efluentes, chegando a uma marca de 2L a 9L por produto processado, no caso o leite processado. Essa água residual do processamento das indústrias de laticínios vem desde a limpeza de equipamentos, onde se encontra a maior parcela do volume, também é derivada de diferentes processos, como o soro de leite não beneficiado em outro produto (BRUGUERA-CASAMADA et al., 2019; DAVARNEJAD & NIKSERESHT, 2016).

Esses efluentes contêm altas concentrações de matéria orgânica, dependendo do tipo do processo, equipamento industrial utilizado e seu tipo de lavagem, e seu manejo é complicado devido a sua composição incerta, tais efluentes geralmente apresentam altas taxas de DQO e DBO (Demanda Química de oxigênio e Demanda Bioquímica de Oxigênio, respectivamente), como também sólidos totais que podem se apresentarem em formas coloidais ou em suspensão, também altas quantidades de sólidos que estão ligados a proteína do leite, como fósforo e nitrogênio, assim, a descarga desse efluente lançadas nos corpos d'água de forma inadequada, reduzem severamente a concentração de oxigênio dissolvido, colocando em risco o ecossistema aquático (McATEER et al., 2020; RUSTUM et al., 2020).

Existem várias técnicas para tratar águas residuais industriais, incluindo processos físicos, biológicos e químicos. No entanto, cada técnica tem suas limitações, seja em termos de custo, aplicação ou eficiência do tratamento. Diante desse desafio tecnológico contemporâneo, estudos têm demonstrado que os processos oxidativos avançados (POAs)

são altamente eficientes na destruição de compostos orgânicos complexos presentes nesses efluentes. Além disso, os POAs são considerados tecnologias ambientalmente sustentáveis (DIAS, *et al.*, 2018).

Segundo Santos (2020), dentre esses processos, a reação Foto-Fenton tem se destacado por apresentar alto poder oxidante, onde radicais hidroxilas ( $\text{OH}^{\cdot}$ ) são geradas a partir da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pelo íon  $\text{Fe}^{2+}$ . Estes radicais por sua vez, devido a sua alta reatividade, são eficazes na destruição por mineralização de compostos orgânicos, e apresentam como vantagens um custo relativamente baixo e fácil operação.

O carvão ativado destaca-se como um excelente adsorvente devido à sua extensa área superficial e à presença de microporos em sua estrutura. Essas características conferem a ele uma ampla gama de aplicações, incluindo purificação, descoloração, filtração e remoção de componentes de gases e líquidos (SENA e BARBOSA, 2020)

Os carvões ativados são amplamente utilizados na indústria do petróleo como adsorventes. Esses materiais possuem uma grande área superficial, uma estrutura microporosa e apresentam um efeito de adsorção diversificado. Devido a essas características, a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) recomenda o uso de carvão ativado como uma das melhores tecnologias para a remoção de contaminantes orgânicos e tratamento da água produzida (OLIVEIRA *et al.*, 2014; OKIEL, El-SAYED, El-KADY, 2011). No entanto, uma desvantagem dessa técnica é que o poluente é transferido de uma fase para outra, exigindo a remoção do poluente da fase sólida por meio de outros processos, como oxidação úmida ou incineração.

Dito isto, este trabalho tem como objetivo desenvolver um processo associando o tratamento POA – Fenton Fotocalisado um sistema de adsorção com carvão ativado, inicialmente em reator de bancada de 20 mL, depois expandi-lo para volumes maiores (20 ml a 1500 ml), buscando viabilizar a reutilização desse efluente tratado dentro da indústria e/ou tenha qualidade para que seja devolvida ao corpo hídrico sem provocar impactos ambientais.

## 2 OBEJTIVOS GERAIS

Desenvolver um tratamento de efluentes de laticínios pelo processo oxidativo fenton-fotocalizado associado com adsorção em filtro de carvão ativado comercial.

### 2.1 Objetivos específicos

- Determinar as condições ótimas de preparo da solução Fenton, testando diferentes concentrações de Sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio para ser aplicada em reator de bancada, e em escala ampliada, para a redução da carga orgânica (DQO), sem provocar aumento de condutividade e alterações no pH final;
- Avaliar a proporção de mistura solução fenton otimizada/efluente e o tempo de residência do efluente no reator, na eficiência do tratamento por meio do processo Foto-Fenton, em escala de bancada e em reator com ampliação de escala;
- Aplicar a etapa de adsorção em carvão ativado para avaliar os impactos que serão causados ao processo sobre o efluente orgânico pré-tratado pelo processo de tratamento POA – Fenton Fotocalisado;
- Validar as condições ótimas encontradas para o tratamento do efluente de laticínio pelo processo POA, e avaliar estatisticamente a eficiência da proporção de mistura solução fenton otimizada/efluente e do tempo de residência no processo de tratamento, em ampliação de escala, desse efluente industrial em luz natural e em luz artificial;
- Desenvolver tratamentos em um reator de volume maior, buscando tratar um volume maior de efluente para observar o efeito do aumento do volume de efluente a ser tratado na qualidade do efluente final.
- Avaliar a possibilidade de reuso do efluente tratado após cada etapa do processo de tratamento pela quantificação do teor de orgânicos residual.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Consumos de água e seu efluente gerado pelas indústrias**

O grande volume de água usado nas indústrias, de laticínios, por exemplo, pode ser posto como uma das maiores geradoras de efluentes líquidos industriais. Cada dia mais a demanda pelos produtos desse tipo de indústria tem aumentado, e as mesmas tem tido um enorme crescimento em número e tamanho mundialmente (MOHAN & SHEENA, 2019).

Esse tipo de indústria é considerado uma das mais poluentes do mundo, onde é descartado de 2 a 10 L de águas residuais efluentes por litro de leite processado, sendo essas águas residuais ricas em constituintes orgânicos (lipídios, carboidratos e proteínas), sendo essas características podem variar pela quantidade de matéria prima usada como também pelo produto final obtido (HEMALATHA et al., 2019).

O efluente quando despejado em corpos hídricos, sem haja o tratamento correto, reduzem violentamente o oxigênio dissolvido, colocando em risco toda a biossistema do meio (DALLA VILLA et al., 2007).

#### **3.2 Produção de leite no Brasil e composição do leite**

No Brasil, a indústria láctea iniciou sua expansão em 1929, durante um período de crise. No entanto, o primeiro marco significativo de modernização na produção de leite ocorreu em 1952, quando Getúlio Vargas assinou um decreto que aprovou o Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA). Esse decreto estabeleceu a obrigatoriedade da pasteurização do leite, além da necessidade de inspeção e carimbo do Serviço de Inspeção Federal (SIF). No mesmo documento, foi introduzida uma classificação dos tipos de leite, dividindo-os em categorias A, B e C, com a diferenciação baseada na contagem microbiana. Este decreto permaneceu em vigor até o final da década de 1990, quando a Portaria 56/1999 do Ministério da Agricultura regulamentou a qualidade do leite e ampliou as orientações, levando à criação do Programa Nacional de Melhoria da Qualidade do Leite (PNQL).

O processamento de leite é uma das principais atividades na pecuária, tanto no Brasil quanto globalmente, desempenhando um papel fundamental na economia. Em 2019, a produção atingiu 34,84 bilhões de litros no Brasil, conforme dados do IBGE

(2020), abrangendo quase todos os municípios, o que representa 98,00% do total. Segundo o mesmo órgão, a produção total de leite cresceu 2,70% em 2019, enquanto os 100 maiores produtores do país experimentaram um aumento de 8,67%, indicando uma tendência de concentração produtiva e ganhos de escala (Milkpoint, 2020).

Conforme estabelecido pela Instrução Normativa (IN) 66/2018 e 67/20018 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o termo "leite", sem outras especificações, refere-se ao produto obtido por meio de uma ordenha completa e contínua, realizada em condições de higiene, proveniente de vacas saudáveis, bem alimentadas e descansadas. O leite de outras espécies deve ser denominado de acordo com a espécie de origem.

O leite, de maneira geral, constitui uma emulsão composta por uma solução coloidal de partículas de caseína, glóbulos de gordura, vitaminas lipossolúveis e uma parte hidrossolúvel composta por proteínas como a lactose, sais minerais e orgânicos, além de pequenas quantidades de lecitina, uréia, ácidos cítrico, láctico e acético, vitaminas hidrossolúveis e enzimas (AZEVEDO, 2011). A composição do leite pode variar conforme a espécie, raça, alimentação, entre outros fatores. De maneira geral, é composto por 87% de água e 13% de sólidos (extrato seco total) (Vidal & Netto, 2018), como indicado na Tabela 1.

**Tabela 1** – Constituição do leite

<b>Espécie</b>	<b>Água (%)</b>	<b>Proteína (%)</b>	<b>Gordura (%)</b>	<b>Lactose (%)</b>
Vaca	87,3	3,2	3,6	4,9
Cabra	84,7	3,5	4,3	4,4
Búfala	80,8	5,5	9,8	4,3
Elefanta	67,8	3,1	19,6	8,8
Ovelha	83,7	5,5	5,3	4,6
Égua	89,0	2,7	1,6	6,1

Fonte: Adaptado de Jensen (1995) e Sgarbieri (1996).

A água é o componente predominante no leite, servindo como meio onde os demais componentes são encontrados suspensos, dissolvidos ou emulsionados, conforme destacado por AGUIAR et al. (2015). O teor de proteínas no leite está sujeito ao perfil de aminoácidos absorvidos no intestino do animal. Entre as principais proteínas presentes,

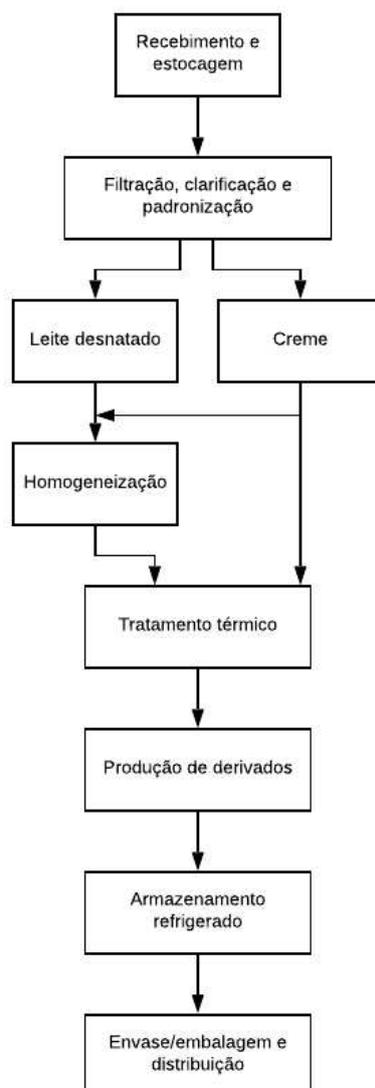
destacam-se a caseína,  $\beta$ -lactoglobulina e  $\alpha$ -lactoalbumina. A caseína, em particular, representa aproximadamente 80% do total de proteínas no leite, conforme indicado por VIDAL & NETTO (2018) e FIEMG (2020).

A gordura do leite é o componente mais variável, influenciado por fatores como raça, tipo de alimentação e época do ano. Essa fração lipídica é encontrada na forma de pequenos glóbulos suspensos na fase aquosa, sendo cada glóbulo envolto por um componente da gordura, o fosfolípido, como apontado por JENSEN (1995) e FIEMG (2015).

A lactose, reconhecida como o açúcar exclusivo do leite, é produzida apenas nas glândulas mamárias dos mamíferos. Outros carboidratos, como glicose e galactose livre, estão presentes em quantidades menores no leite, conforme mencionado por FIEMG (2015), AGUIAR et al. (2015) e HURLEY (2015).

### **3.3 Processo produtivo na indústria de laticínios**

As atividades nas indústrias de laticínios englobam uma variedade extensa de operações. O processamento pode ser conduzido com dois objetivos principais: a produção de leite para consumo, seja pasteurizado ou UHT, e a fabricação de derivados. No entanto, algumas etapas do processo são comuns a ambos os tipos de produção (conforme ilustrado na Figura 1), incluindo recepção, processamento, tratamento térmico, elaboração de produtos, envase e embalagem, armazenamento e expedição.

**Figura 1** - Fluxograma de etapas genéricas da indústria de produtos lácteos

**Fonte:** Adaptado de Fraioli (2019).

Inicia-se a ordenha exclusivamente em animais saudáveis, sendo essencial atentar para o ambiente onde esse procedimento ocorre, pois a maior fonte de contaminação do leite está associada a esse momento. A qualidade do leite desempenha um papel crucial tanto para a indústria quanto para os produtores, uma vez que tem impacto direto na produção de derivados e, conseqüentemente, na segurança alimentar, como observado por VIDAL & NETTO (2018).

Após a ordenha, o leite é transportado para a unidade de processamento por meio de caminhões-tanque isotérmicos ou recipientes apropriados das fazendas ou cooperativas produtoras. Ao chegar na unidade de processamento, o leite é pesado e direcionado aos tanques de recepção, onde é mantido a aproximadamente 4°C. Nesse

momento, são conduzidas análises físico-químicas e microbiológicas para assegurar a qualidade do leite recebido, conforme descrito por MAGANHA (2008).

Em seguida, o leite passa pela fase de processamento, que envolve principalmente três etapas: 1) Filtração, responsável pela remoção de impurezas e partículas grosseiras; 2) Clarificação, realizada por meio da centrifugação para separar o leite desnatado da gordura ou do creme de leite; 3) Padronização, que ajusta o teor de gordura no leite desnatado obtido na clarificação, conforme mencionado por ANDRADE (2011).

A etapa subsequente compreende o tratamento térmico, cujo propósito é erradicar bactérias patogênicas e minimizar as deterioradoras, proporcionando um aumento na durabilidade do leite. Essa fase envolve o aquecimento do leite ou derivados a uma temperatura específica por um intervalo de tempo determinado. Os métodos mais comuns incluem a pasteurização (elevação da temperatura para uma faixa entre 62 e 75°C, por um intervalo de tempo variando de 15 segundos a 30 minutos) e a ultra high temperature – UHT (elevação da temperatura para uma faixa entre 130 a 150°C, por um intervalo de tempo variando de 2 a 4 segundos). Logo após o aquecimento, o leite é imediatamente resfriado (VIDAL & NETTO, 2018; MAGANHA, 2008).

Posteriormente, o leite é encaminhado para a produção de outros produtos, passando por diferentes fases produtivas que variam conforme o produto desejado. Entre os derivados de leite estão queijos, manteiga, requeijão e iogurte. No processo de fabricação do queijo, após o tratamento térmico, são adicionados ingredientes como coalho, cloreto de cálcio e fermento láctico para induzir a coagulação, a qual ocorre após um período de repouso de cerca de 40 minutos. Em seguida, a coalhada é cortada, e a massa resultante repousa antes de ser submetida à dessoragem, que é a separação da massa e do soro. A massa resultante é então moldada e prensada na forma desejada do queijo. Após essa etapa, o queijo passa pelo processo de salga e, por fim, está pronto para ser embalado ou, se necessário, maturado e curado (MAGANHA, 2008).

Na produção de manteiga, utiliza-se o creme de leite obtido após a centrifugação, que apresenta aproximadamente 40% de gordura. Este creme é submetido à pasteurização e, em seguida, é batido até transformar-se em uma emulsão de gordura e água. Após a batidura, ocorre a dessoragem, resultando no leitelho. Posteriormente, adiciona-se sal à manteiga, que passa pela etapa de malaxagem, visando remover o excesso de água e promover uma homogeneização para obter uma massa lisa e uniforme (ANDRADE, 2011).

Os iogurtes e bebidas fermentadas, comumente encontrados em uma ampla variedade, têm uma produção relativamente simples. O processo envolve a inoculação das bactérias *Lactobacillus bulgaricus* e *Streptococcus thermophilus* no leite homogeneizado, seguido pelo processo de fermentação. A mistura resultante pode ser enriquecida com polpas de frutas, aromatizantes e estabilizantes para conferir as características desejadas ao produto. Por fim, o iogurte é filtrado (ou não, dependendo se é um produto com "pedaços de fruta"), pasteurizado, resfriado e, por fim, embalado (VIDAL & NETTO, 2018).

O requeijão cremoso é produzido a partir de leite pasteurizado, que é conduzido a um tanque aquecido a uma temperatura entre 32-45°C, sendo adicionado cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>). A massa resultante é submetida a várias lavagens para remover a maior parte da lactose e eliminar o excesso de ácido láctico formado. Em seguida, o pH da massa é corrigido, e são adicionados sal, creme de leite e conservantes em um tacho de fundição, elevando a temperatura até 95°C. O produto final pode então ser embalado e lacrado para expedição posterior (VIDAL & NETTO, 2018; MAGANHA, 2008).

### **3.4 Fontes de geração dos efluentes**

Durante todas as etapas de produção em indústrias, são gerados elementos ambientais inerentes ao processamento, estes elementos são compostos em sua maioria por efluentes líquidos, resíduos sólidos, graxas, detergentes e esgoto doméstico, que despejados de forma errada podem gerar grandes impactos ao meio ambiente.

Na indústria de laticínios se gera um soro, esse soro é proveniente da fabricação de queijos e manteigas e representa cerca de 80 a 90% do volume total do leite e contém, aproximadamente 55% dos nutrientes do leite. O soro pode ser utilizado na produção de bebidas lácteas, mas para que isso aconteça necessita-se de instalações industriais, tais instalações que demanda um investimento financeiro considerável e como grande parte desse soro de leite gerada no Brasil provem de pequenos negócios, esse investimento acaba sendo inviável o que faz com que esse subproduto seja descartado (ALVES et al., 2014).

De acordo com Silva (2011), o soro é cem vezes mais poluente que o esgoto doméstico, devido ao elevado valor de carga orgânica.

Nas etapas de lavagem e limpeza, a lavagem dos tanques de transporte e armazenamento da matéria prima, tubulações, tanques de processo, pasteurizador, pisos

e demais equipamentos que fazem parte diretamente ou indiretamente do processo de limpeza, onde é utilizado produtos químicos industrializados para limpezas tais como detergentes neutros, alcalinos e ácidos e ainda desinfetantes (FIEMG, 2015).

Segundo Braile & Cavalcanti (1993), esse volume de águas geradas nas etapas de lavagem e limpeza muitas vezes se iguala ao volume de matéria prima usado, no caso o leite processado.

Esses efluentes podem conter também resíduos do maquinário, tais como lubrificantes de equipamentos, produtos que foram perdidos ou derramados por falha de operação, produtos rejeitados por alguma falha, dentre outras ocasiões que possam acontecer. Em termos de carga orgânica, Maganha, (2008) ressaltou que as perdas de leite durante o processo, além de resultar diretamente na produtividade, contribuem também para a carga poluidora do efluente final e ainda explica que um litro de leite integral pode conter 110.000 mg de DBO e 210.000 de DQO.

### **3.5 Efeitos colaterais causados ao meio ambiente por efluentes de laticínios**

Os efluentes provenientes da indústria de laticínios são caracterizados por altos teores de carboidratos, proteínas e gorduras, sendo estes os principais contribuintes para sua carga orgânica significativa. A presença de matéria orgânica em concentrações elevadas pode acarretar danos sérios, impactando a qualidade do ar, do solo e da água, conforme observado por CHEN et al. (2018). As cargas orgânicas descarregadas em corpos d'água são rapidamente degradadas, resultando em um esgotamento do nível de oxigênio. Essas águas tornam-se propícias para a disseminação de doenças perigosas, como dengue, malária e febre amarela, além de servirem como habitat para insetos, conforme destacado por AL-WASIFY, ALI e HAMED (2018).

Os resíduos provenientes da indústria de laticínios já foram identificados como sendo prejudiciais para diversas espécies de peixes e algas. Isso ocorre devido ao estímulo do crescimento de algas e bactérias que consomem o oxigênio presente na água, resultando na morte gradual dos peixes por asfixia. Além disso, as partículas suspensas podem ocasionar o entupimento das guelras dos peixes. A presença de sólidos suspensos também contribui para o aumento do odor, conforme discutido por AL-WASIFY, ALI e HAMED (2018), e SHETE e SHINKAR (2013).

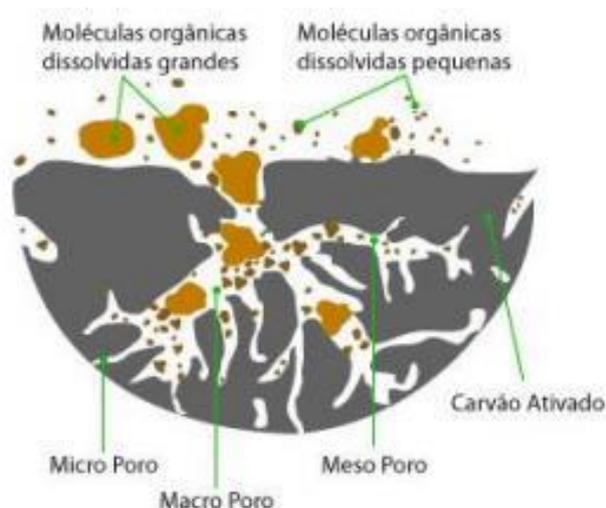
Quando o soro de leite é descartado em rios e lagos, os impactos tornam-se ainda mais graves, uma vez que esse subproduto apresenta elevados níveis de Demanda Química de Oxigênio (DQO) variando de 89 a 95.500 mg.O<sup>2</sup>.L<sup>-1</sup>, além de uma considerável quantidade de fósforo e nitrogênio. Essas condições intensificam o processo de eutrofização. Estima-se que o descarte de aproximadamente 40.000 litros de soro de leite não tratado resulta em uma contaminação equivalente à gerada por uma população de 250.000 pessoas (DE JESUS et al., 2015).

### **3.6 Carvão ativado e suas propriedades**

Os carvões ativados são materiais carbonáceos que se destacam por sua elevada área superficial e estrutura porosa altamente desenvolvida. Com um custo de produção relativamente baixo, abundância de matéria-prima e uma estrutura porosa favorável, eles são considerados adsorventes alternativos ideais para diversas aplicações. Atualmente, são amplamente empregados em diversas áreas, como usos médicos, remoção de poluentes e odores, separação de gases, suporte para catalisadores e purificação de água.

De acordo com Moletta (2011), a capacidade de adsorção do carvão ativado está intrinsecamente ligada à sua porosidade e área de superfície. Como as propriedades texturais desses materiais dependem do material de origem e do método de preparação, diversos materiais, naturais e sintéticos, têm sido utilizados como precursores, incluindo casca de coco, madeira, resíduos agrícolas e resíduos industriais.

O carvão ativado passa por processos de carbonização e ativação, sendo essa ativação possível de ocorrer de forma química ou física. Esse processo resulta no aumento da porosidade interna do material. Os poros ativados podem ser visualizados como uma rede de túneis que se ramificam em canais menores, conforme ilustrado na Figura 2. A formação da porosidade após a ativação pode ser classificada de acordo com suas dimensões em macro, meso e microporos (BISCOLA, 2019). A distribuição desses poros é determinada pela natureza da matéria-prima, tipo de ativação, tempo de pirólise e outros parâmetros operacionais que variam durante o processo de fabricação.



**Figura 2:** Porosidade interna do carvão ativado

Fonte: Biscola, 2019

Para obtenção do carvão ativado por meio do procedimento experimental se tem 3 meios.

**Carbonização:** A etapa de carbonização pode preceder a ativação, na qual o material precursor é submetido a um tratamento térmico para aumentar seu teor de carbono. Durante essa fase, a umidade e os voláteis de baixo peso molecular são liberados inicialmente, seguidos pelos componentes aromáticos e, por fim, pelo gás hidrogênio. O produto resultante é um esqueleto carbonáceo. Os poros formados durante a carbonização precisam passar por um processo de ativação para adquirirem as características distintivas do carvão. A temperatura de carbonização desempenha um papel crucial no rendimento do carvão, conforme discutido por AL-WASIFY, ALI e HAMED (2018) e GONZÁLEZ-GARCÍA (2018).

**Ativação química:** Na ativação química, o precursor lignocelulósico é saturado com agentes químicos como  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NaOH$  e  $KOH$ . Durante essa fase, a proporção entre o agente ativante e a massa do precursor, juntamente com o controle rigoroso do tempo, temperatura e agitação durante a impregnação, são cuidadosamente monitorados para evitar a formação de produtos indesejados durante o processo de carbonização. Após a etapa de ativação, o precursor impregnado é submetido a tratamento térmico em temperaturas variando de 400 a 1000°C. Os agentes químicos desempenham um papel fundamental, especialmente quando o agente de ativação é

altamente alcalino, pois são responsáveis pelo desenvolvimento da porosidade, como destacado por GONZÁLEZ-GARCÍA (2018).

**Ativação física:** Na ativação física, o material precursor é carbonizado em uma atmosfera inerte, e o carvão resultante passa por uma gaseificação parcial e controlada em altas temperaturas. A atmosfera de ativação consiste em um agente altamente oxidante, como CO<sub>2</sub>, vapor d'água, O<sub>2</sub> ou uma combinação destes, a uma temperatura elevada (GAO et al., 2020).

### **3.6.1 Características adsorptivas do carvão ativado**

Os atributos físico-químicos do carvão ativado (CA) desempenharão um papel crucial no comportamento de adsorção. Características como tamanho de partícula, área superficial BET, número de iodo, índice de azul de metileno e a química da superfície (avaliada pelo método de Boehm) estabelecerão uma correlação direta com a capacidade adsorvente e as cinéticas associadas aos processos de adsorção do carvão.

**Índice de azul de metileno:** O índice de azul de metileno evidencia a capacidade do carvão em adsorver moléculas que possuam características semelhantes às do azul de metileno. Em outras palavras, o carvão será capaz de adsorver moléculas de maior porte, cuja área superficial dos poros seja superior a 1,5 nm. Portanto, a avaliação do azul de metileno prevê a adsorção de compostos orgânicos e proporciona um método simples para a seleção de contaminantes (BISCOLA, 2019; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

**Número de Iodo:** O número de iodo é definido como a quantidade de miligramas de iodo adsorvido de uma solução aquosa por 1g de carvão ativado, quando a concentração residual de iodo é 0,02 mg/L. Importante ressaltar que o número de iodo não necessariamente reflete a capacidade do carvão em adsorver outras substâncias. Esse parâmetro está associado à adsorção em microporos, ou seja, moléculas com diâmetro inferior a 1 nm (BISCOLA, 2019; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

**Cinética de adsorção:** A cinética de adsorção refere-se à taxa de remoção do adsorvato do soluto ao longo do tempo, variando de acordo com os parâmetros físicos e químicos do adsorvente, do adsorvato e da solução. Essa cinética pode ser influenciada por diferentes processos, incluindo a transferência de massa externa, que envolve a movimentação de moléculas da solução para a superfície externa do adsorvente, a difusão nos poros e a difusão na superfície (HADI et al., 2015).

A análise cinética é crucial, pois determina o tipo de mecanismo a ser empregado no processo de adsorção e contribui para a definição das condições ideais de aplicação. Dentre os diversos modelos cinéticos disponíveis, os mais comuns são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (GAO et al., 2020).

A equação de pseudo-primeira ordem, desenvolvida por Lagergren (LAGERGREN, 1898), é aplicada em sistemas líquido-sólido, considerando a capacidade adsorvente do sólido. Sua forma linearizada é representada pela Equação 1.

$$\ln(qe - qt) = \ln qe - k_1 \cdot t \quad (1)$$

Em que:

$q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_t$ : quantidade adsorvida no tempo (mg.g<sup>-1</sup>);

$k_1$ : constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>).

A equação de pseudo-segunda ordem é fundamentada na adsorção em equilíbrio da fase sólida e avalia o desempenho do processo adsorvente em toda a extensão do contato. Sua representação linearizada é delineada pela Equação 2.

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + 1/q_e \cdot t \quad (2)$$

Em que:

$k_2$ : é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem (min<sup>-1</sup>).

Isotermas de adsorção: As isotermas de adsorção são empregadas para avaliar a capacidade de adsorção de um adsorvente. Modelos matemáticos dessas isotermas auxiliam na determinação da quantidade máxima de uma substância que o adsorvente pode adsorver. Existem vários modelos matemáticos que abordam essa capacidade de adsorção, sendo os dois mais utilizados as isotermas de Freundlich e Langmuir, que descrevem a relação entre o adsorvato e o adsorvente.

A equação de Langmuir é a mais simples e amplamente utilizada. Fundamenta-se no conceito de que a adsorção ocorre em monocamadas, ou seja, a ligação dos sítios ativos

é homogênea na superfície do adsorvente. Assim, todas as espécies interagem apenas com um tipo de sítio, sem alternância entre os sítios e sem interação entre elas.

A representação matemática do modelo de Langmuir é dada pela Equação 2.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Em que:

$q_e$ : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_{max}$ : quantidade máxima adsorvida (mg.g<sup>-1</sup>);

$K_L$ : constante de Langmuir (L.g<sup>-1</sup>);

$C_e$ : concentração do adsorbato na solução em equilíbrio ((mg.L<sup>-1</sup>);

Freundlich foi um dos pioneiros a desenvolver uma equação que correlaciona a quantidade de material adsorvido no adsorvente com a concentração do adsorbato de maneira empírica. A isoterma de Freundlich fundamenta-se no conceito de adsorção em multicamadas e é aplicável em sistemas heterogêneos. Isso ocorre devido à diminuição da energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorbato, caracterizando diferentes tipos de sítios ativos. De acordo com Biscola (2019), a isoterma de Freundlich é expressa pela Equação 5.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

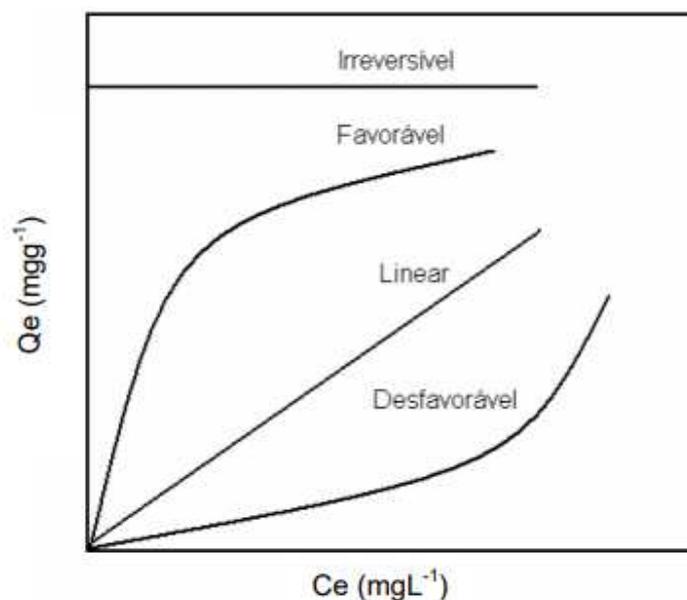
Em que:

$K_f$ : parâmetros empíricos de Freundlich;

$n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

À medida que o valor de  $K_f$  aumenta, a capacidade do carvão em adsorver o adsorbato também aumenta. Por outro lado, ao estabilizar os valores de  $C_e$  e  $K_f$ , um valor maior de  $n$  indica uma afinidade mais intensa entre o adsorvente e o adsorbato. Contudo, quando o valor de  $n$  é significativamente elevado, a adsorção passa a depender de  $C_e$ , e a isoterma tende a se tornar horizontal. Por outro lado, valores muito baixos de  $n$  resultam em uma ligação frágil no processo adsorptivo, e a isoterma apresentará uma inclinação mais acentuada em relação à horizontal.

A Figura 3 exibe os tipos mais frequentes de isotermas encontradas em materiais carbonosos.



**Figura 3** - Exemplos de diferentes tipos de isotermas (HADI, 2015).

### 3.7 Tratamento de efluentes

#### 3.7.1 Processos Oxidativos Avançados (POA'S)

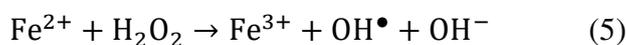
Para se iniciar o tratamento de um efluente industrial devemos observar a o perfil da indústria, para que assim possamos aplicar a tecnologia apropriada e mais eficiente para o tratamento desse resíduo final. Os Processos Oxidativos Avançados, baseiam-se na utilização de espécies altamente oxidantes, que promovem uma degradação mais efetiva dos compostos encontrados no efluente a ser tratado.

Segundo Cirino et al., (2020) ele afirma que os Processos Oxidativos Avançados são importantes por sua capacidade de oxidar por completo quase todo o material orgânico, do efluente, presente nos corpos de água, abrangendo todas as classes específicas ou grupo de compostos.

Os POA's são processos em que sua formação é feita por radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), um radical altamente oxidante, o que possibilita a degradação de vários compostos orgânicos em um pequeno prazo de tempo.

#### 3.7.2 POA'S Químicos

Dentre os POA's químicos destaca-se o processo Fenton, relatado pela primeira por Fenton (1894), a reação Fenton promove a produção de ( $\text{OH}^\bullet$ ), essa reação ocorre pela transferência de um elétron entre peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e um íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), esse que atua como catalisador, segundo a Equação 5 (GALLARD & LAAT, 1998).



Tal processo aplicado ao tratamento de efluentes já teve sua eficiência provada em diversos estudos, podendo até ser potencializada com a utilização de luz solar.

Este processo, utilizando a luz solar, é chamado de Foto-Fenton, pois quando os complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  são expostos a luz, resulta na redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , como visto na Equação 2. O  $\text{Fe}^{2+}$  gerado reage com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  dando sequência a reação Fenton (CIRINO et al., 2020).



### 3.7.3 POA'S Fotoquímicos (reatores fotoquímicos)

Os POA's fotoquímicos combinam a irradiação UV com agentes oxidantes fortes tais como  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio),  $\text{O}_3$  (ozônio), e catálise com  $\text{TiO}_2$  (dióxido de titânio), essas combinações são capazes de degradar poluente através de três reações:

- Foto-decomposição por irradiação UV, excitação e degradação de moléculas de poluente;
- Oxidação por ação direta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ ;
- Oxidação por fotocatalise com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que leva a formação de radicais de hidroxila.

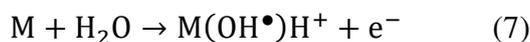
A fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por irradiação UV é o processo similar ao Foto-Fenton, onde o peróxido de hidrogênio é fotolisado o que ocasiona a quebra da ligação O-O da molécula  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gerando assim os radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) (ARAÚJO et al., 2016; CIRINO et al., 2020). O processo que combina ozônio e irradiação UV ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ) são produzidos radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) o que aumenta a degradação da matéria orgânica. A adição de peróxido

de hidrogênio neste processo aumenta a taxa de geração desses radicais e consequentemente acelera o processo de degradação da matéria orgânica no poluente (ARAÚJO et al., 2016).

O POA que consiste na fotocatalise heterogênea consiste em foto-indução esta que atua sobre o catalisador sólido, normalmente o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), sob irradiação UV ou luz solar (ANGELO et al., 2013).

### 3.7.4 POA'S Eletroquímicos

Os processos eletroquímicos são de natureza heterogênea, ou seja, suas reações têm lugar na interface de um condutor elétrico, o eletrodo, e de um meio condutor, solução eletrolítica. Então, ocorre oxidação dos compostos orgânicos através da transferência de carga diretamente no ânodo (M), que são destruídos por processos eletroquímicos indiretos envolvendo o radical hidroxila (Equação 7) (LIMA, 2018).



Os ânodos são classificados em:

- Ativos: possuem sítios ativos (Pt, IrO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub>), onde ocorre a interação do radical OH<sup>•</sup> com a superfície do eletrodo
- Não ativo (PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e DDB): não possuem sítios catalítico ativo para sua adsorção em meio aquoso, o eletrodo não participa da reação anódica direta de orgânicos.

### 3.7.5 POA'S Sonoquímicos

Este processo utiliza radiação ultrassônica (US) para criar um ambiente oxidativo. Os radicais de hidroxila são formados na presença de diferentes gases e combinação com outros processos, sob US. A sonólise ocorre quando as ondas ultrassônicas incidem no líquido a ser tratado, inicialmente bolhas são formadas, essas bolhas crescem até alcançar um tamanho instável e entram em colapso. Na interface gás da bolha/líquido alcança temperaturas altas e na parte interna alcança altas temperaturas e pressão, e são nessas

condições extremas que ocorre a sonólise de moléculas e água, gerando radical que degradam substâncias químicas orgânicas (ARAÚJO et al., 2016; BATISTA, 2019).

### **3.8 Legislações aplicáveis ao tratamento de efluentes**

A fiscalização e controle do tratamento final de efluentes feito pelos órgãos ambientais regulamentados são de suma importância para minimizar os impactos ambientais em que o efluente possa causar, porém, no Brasil não existe legislação que regulamente especificamente para esses efluentes lançamentos de indústrias.

O estado da Paraíba dispõe da Norma Técnica nº 301/88 (SUDEMA, 1988), que estabelece critérios para o descarte de efluentes. No entanto, é um documento antigo que não passou por revisões ao decorrer do tempo e crescimento industrial paraibano, contendo um número desatualizado de parâmetros de qualidade com padrões estabelecidos.

A AESA/PB (Agência Executiva de Gestão das Águas) utiliza a Resolução CONAMA nº430/2011 (BRASIL, 2011) como base para fiscalização, que complementa a Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005), esta que dispõe sobre “condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de águas receptoras”.

Segundo Art. 16, Inciso II, § 1º da Resolução mencionada, “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo”. Dentre as condições de lançamentos estabelecidas no Art. 16, Inciso I, estão dispostas na Tabela 2 os parâmetros de maior relevância quando se trata de efluentes de laticínios.

Vale salientar que a referida Resolução não aborda parâmetros importantes, como é o caso da DQO e condutividade.

**Tabela 2** - padrões nacionais para o lançamento de efluentes em corpo d'água.

Parâmetro	Unidade	CONAMA 430/2011
Padrões de emissão		
pH	-	5 a 9
Temperatura	°C	< 40
Materiais sedimentáveis	mL.L <sup>-1</sup>	≤ 1
Óleos minerais	mg.L <sup>-1</sup>	≤ 20
Óleos vegetais e gorduras animais	mg.L <sup>-1</sup>	≤ 50
DBO	Média anual	Redução ≥ 60%
Ferro dissolvido	mg.L <sup>-1</sup>	≤ 15
Cloreto	mg.L <sup>-1</sup>	≤ 250

### 3.9 Planejamento experimental

A otimização do processo é de grande importância em muitos estudos, pois um maior controle desses processos passa pela análise do efeito que as variáveis que serão estudadas (variáveis de entrada ou independentes) terão sobre algumas variáveis tidas como resposta do controle do processo (variáveis de saída ou variáveis dependentes), principalmente quando se objetiva uma ampliação de escala desse processo. No entanto, avaliar o efeito e estabelecer critérios de influência dessas variáveis de entrada sobre as de saída pode ser complicado e dificultar a realização do número de experimentos para se estabelecer um real controle dessa influência. É por isso que o planejamento de experimentos se torna uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e na melhoria dos processos existentes. Com um planejamento adequado, é possível reduzir a variabilidade nos resultados, economizar tempo pela realização de um número menor de experimentos e, assim, reduzir custos (TAVARES, 2021).

Para uma melhor avaliação dos POAs (Processos Oxidativos Avançados), utilizou-se um sistema de planejamento fatorial, que permitiu verificar os efeitos de todas as variáveis experimentais de entrada e suas interações ao avaliar simultaneamente vários efeitos com menos testes (SOARES, 2019).

Dessa forma, os resultados obtidos no planejamento de dados experimentais podem ser usados para construir modelos estatísticos que preveem como esses resultados se modificam conforme os diferentes fatores são alterados. No caso de um planejamento

fatorial de dois níveis, é possível construir modelos lineares em que a resposta varia de forma linear com os níveis dos fatores (TAVARES, 2021).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa experimental deste estudo foi realizada no Laboratório de Química de Biomassa (LQB) - LABFREN/UAEQ, que faz parte da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) campus Campina Grande, Paraíba.

### 4.1 Matéria prima

Neste estudo, utilizou-se efluente proveniente de uma indústria processadora de laticínios localizada no Cariri paraibano. Foram coletados aproximadamente 20 litros do efluente em uma garrafa de polietileno previamente higienizada. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a 10° C até o momento de sua utilização.

### 4.2 Caracterização do efluente

A caracterização do efluente bruto foi realizada de acordo com os métodos APHA e AWWA (2017), seguindo os parâmetros físico-químicos convencionais: pH, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos totais (ST).

#### 4.2.1 Condutividade e pH

A medição da condutividade e do pH foi realizada por meio de leitura direta em um condutivímetro e pHmetro portátil da marca KKMOON, modelo Tri-meter, devidamente calibrado antecipadamente, as análises foram realizadas em triplicata.

#### 4.2.2 Sólidos totais (ST)

Uma quantidade conhecida da amostra foi colocada em uma cápsula previamente pesada, e levada a estufa, a 105°C, até total evaporação da parte líquida e obtenção de massa constante. O percentual de sólidos totais foi determinado de acordo a equação 8.

$$ST = (M-M_0) V \times 100 \quad (8)$$

Em que:

ST: sólidos totais (mg.L<sup>-1</sup>);

Mo: massa inicial da capsula de porcelana;

M: massa da cápsula de porcelana com amostra após secagem (g);

V: volume de amostra (mL).

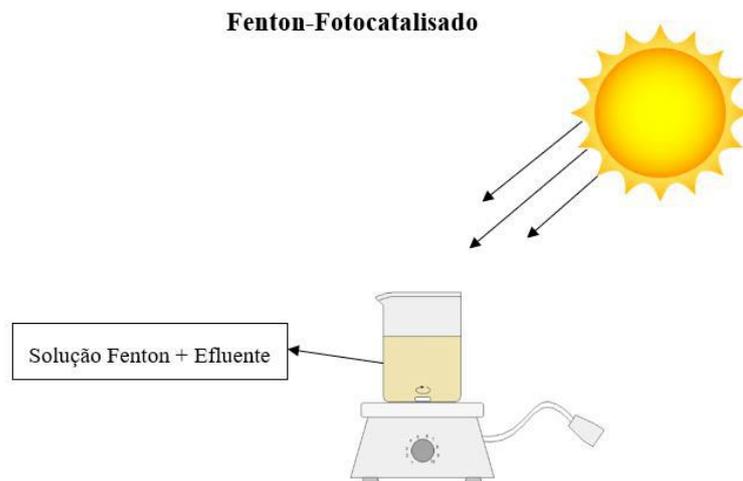
#### **4.2.3 Demanda química de oxigênio (DQO)**

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) no efluente tem como objetivo comparar a eficácia do tratamento aplicado, avaliando a capacidade de remoção (%) da concentração de DQO. Essa análise será conduzida pelo método colorimétrico de refluxo fechado, utilizando um bloco digestor, conforme a metodologia padrão (APHA; AWWA, 2017). As amostras serão analisadas e a leitura da DQO será realizada em um espectrofotômetro UV-VIS Agilent Technologies, utilizando uma cubeta de quartzo de 1,0 cm.

Este método envolve uma reação de oxidação da matéria orgânica e inorgânica da amostra por uma quantidade conhecida de dicromato de potássio em meio fortemente ácido e em alta temperatura (150°C), na presença de um catalisador.

#### **4.3 Ensaio de Degradação**

Os ensaios foram conduzidos, inicialmente, utilizando um Reator de Vidro de 100 mL, no qual foram combinados 20 mL da solução Fenton e 20 mL do efluente. O pH foi ajustado para a faixa de 2,5 a 3,0 usando ácido sulfúrico. Posteriormente, as amostras foram submetidas à agitação por meio de agitadores magnéticos e expostas à luz solar e luz artificial. O tempo de agitação foi determinado de acordo com o planejamento experimental. A Figura 4 ilustra o sistema reacional no qual o experimento foi realizado.



**Figura 4** – Esquema de POA tipo Fenton-Fotocatalisado

#### **4.3.1 Tratamento Foto-Fenton do efluente de laticínio**

Com base na pesquisa conduzida por Silva (2021), os experimentos foram conduzidos em um reator de vidro de 100 mL. Nele, foram adicionados 20 mL da solução Fenton e 20 mL de efluente. O pH foi ajustado para a faixa de 2,5 a 3,0 usando ácido sulfúrico. A solução Fenton utilizada no tratamento foi preparada com uma solução de  $H_2O_2$  e uma solução  $FeSO_4$ .

O tratamento foi realizado seguindo uma matriz de planejamento experimental  $2^2$ , com 3 repetições no ponto central (planejamento completo) e a realização do DCCR. As concentrações de  $H_2O_2$  e  $FeSO_4$  foram as variáveis, e as variáveis dependentes (ou de saída) foram DQO, pH final, sólidos totais e condutividade final.

A Tabela 3 apresenta os níveis das variáveis independentes ou de entrada: concentração de Peróxido de Hidrogênio e concentração de Sulfato Ferroso.

**Tabela 3** - Níveis das variáveis independentes

Parâmetro	Níveis			
	<b>-<math>\alpha</math></b>	<b>-1</b>	<b>+1</b>	<b>+<math>\alpha</math></b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	<b>0,80</b>	<b>1,36</b>	<b>4,08</b>	<b>4,64</b>
FeSO <sub>4</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	<b>0,22</b>	<b>0,30</b>	<b>0,70</b>	<b>0,78</b>

Fonte: Autor (2023)

A fim de realizar o tratamento, a solução Fenton foi preparada através da combinação das soluções de peróxido e sulfato ferroso, em proporções específicas conforme definido pela matriz de planejamento. O ponto central dessa mistura foi estabelecido como uma proporção de 1/1 (v/v) (Silva, 2021). Para tratar o efluente, adicionou-se 20 mL da solução Fenton juntamente com 20 mL de efluente, permitindo que a reação ocorresse por um período de 45 minutos (Silva, 2021)).

#### 4.6.2 Etapas do tratamento do efluente de laticínios

As condições estabelecidas nos tratamentos do efluente de laticínios pelo método Foto-Fenton foram:

1. Inicialmente, o efluente coletado em uma indústria de laticínios local, passou por um processo de filtração em leito de areia com esfericidade de 1mm;
2. Alíquotas do efluente bruto filtrado (EBF) foram submetidas a caracterização, onde foram medidos seus valores de pH, DQO, condutividade e sólidos totais;
3. Com o EBF foram realizados os 08 experimentos mais as 3 repetições no ponto central, previstos na matriz do planejamento estatístico DCCR pela aplicação de tratamentos Foto-Fenton, utilizando volumes na proporção 1:1, sendo 20 mL de efluente e 20 mL de solução Fenton.
4. Após a realização de toda matriz experimental, usando a função desejabilidade, se determinou os valores de concentração dos componentes da solução Fenton que

desejavelmente provocaram um efeito mais efetivo na redução de DQO, sem alterar efetivamente a condutividade e o pH do produto final;

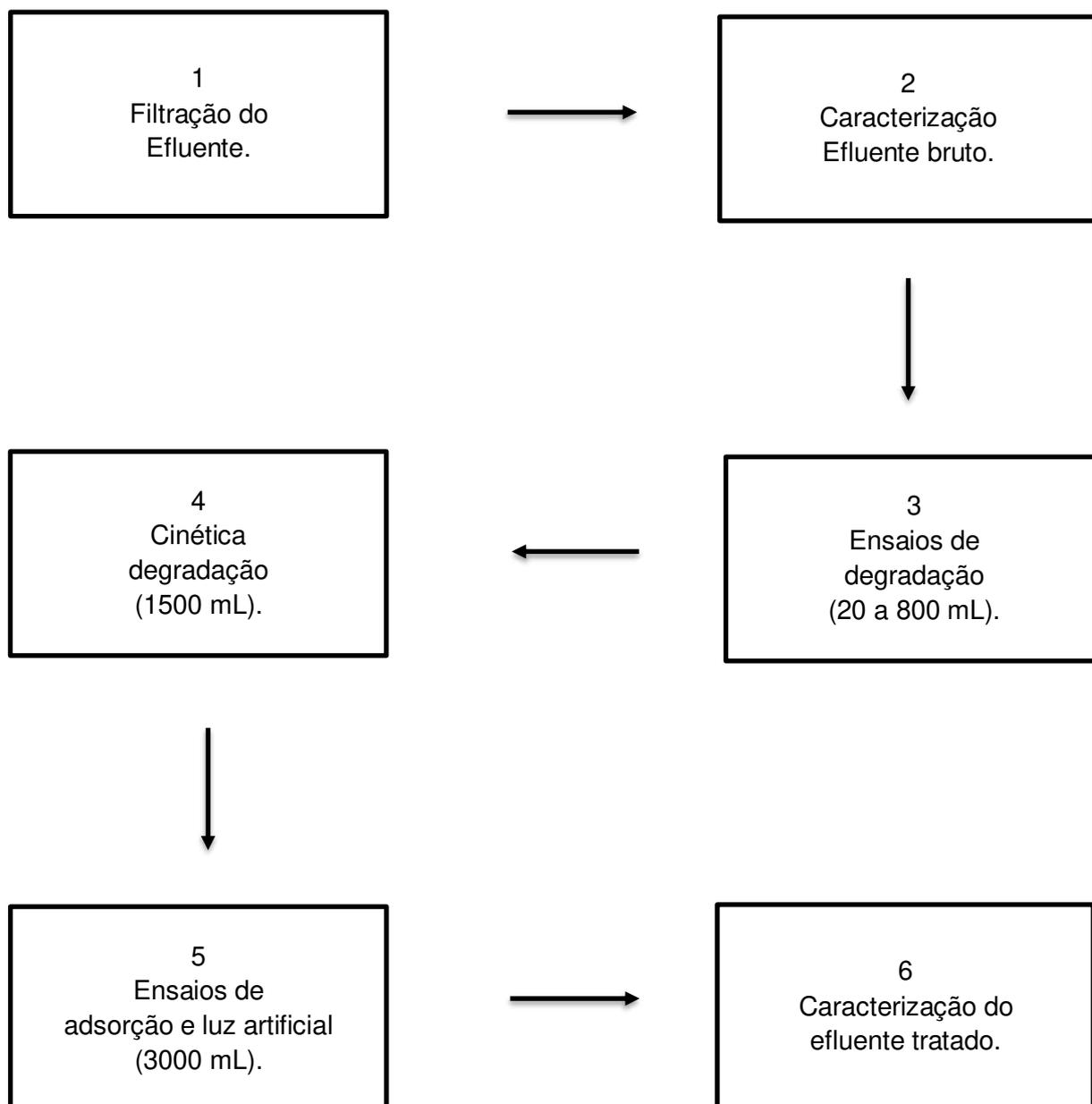
5. Essa condição otimizada foi usada para os experimentos de aumento de escala feito com volumes seguintes de 200, 400, 800 e 1500 mL do EBF. Vale ressaltar que, no tratamento com o volume de 1500 mL, o experimento foi realizado buscando se estabelecer o comportamento cinético do tratamento, proporcionando uma compreensão ainda mais aprofundada do processo e quanto ao seu comportamento cinético;
6. O estudo cinético do tratamento foto-Fenton do EBF, foi realizado com um volume de 1500 mL, onde inicialmente se retirou uma amostra do efluente bruto filtrado (EBF) para ser considerado como o ponto de zero minutos. Após a adição da solução fenton aos 1500 mL de EBF, iniciou-se a contagem do tempo para se efetuar a coleta de amostras de 10 mL da mistura reacional, em uma sequência de tempo que variou de 5 minutos, entre as coletas, até o tempo de 30 minutos. Após esse tempo houve um aumento no tempo de coleta para 10 minutos até 60 minutos; um aumento para 15 minutos entre os tempos de coletas até os 90 minutos e houve mais duas coletas em 120 e 1440 minutos. As amostras recolhidas foram submetidas a análise de pH, condutividade e DQO, a fim de se determinar a fotodegradação da matéria orgânica presente no efluente;
7. Após a realização e avaliação do resultado do tratamento com 1500 mL de EBF, foi realizado um outro tratamento, por meio do processo de oxidação Fenton-Fotocatalisado (em luz solar e com luz artificial associadas), com um volume de 3 litros de EBF, nas condições determinadas pela desejabilidade da matriz de planejamento executada e nas melhores condições de tempo obtidas pela avaliação cinética. Logo após a etapa foto-Fenton, o efluente tratado foi submetido a adsorção em leito de carvão ativado.
8. Para a etapa do tratamento, em leito adsorvente de carvão ativado comercial, foram retiradas alíquotas de 20 mL do efluente previamente tratado por meio do processo de oxidação Fenton-Fotocatalisado. Essas alíquotas foram em seguida misturadas com 0,2g de carvão ativado (que foi previamente seco a  $105 \pm 3$  °C) e

submetidas a um processo de agitação constante por 30 minutos. Após esse tempo, as amostras foram filtradas, em funil com papéis de filtro qualitativo, e submetidos a análises de pH, condutividade e DQO;

9. Todos os tratamentos e todas as análises foram realizados em triplicatas.

Para melhor compreensão foi-se criado um fluxograma:

**Figura 5:** Fluxograma do processo de ensaio de degradação.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do efluente bruto

Na Tabela 4 podem ser encontrados os resultados obtidos para os parâmetros analisados do efluente de laticínio bruto coletado.

**Tabela 4** - Resultados obtidos para os parâmetros analisados do efluente de laticínio bruto coletado.

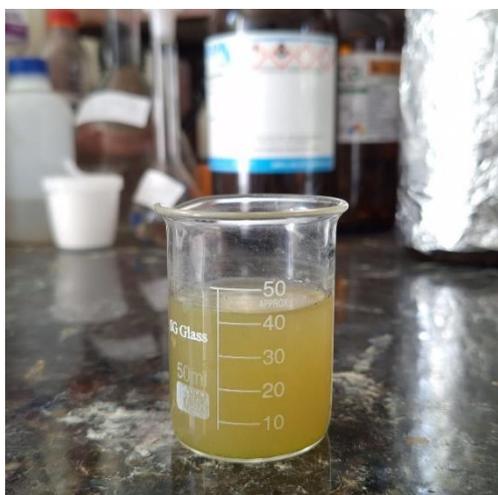
Parâmetro	Unidade	Efluente
pH	-	6,8
Sólidos Totais (ST)	mg.L <sup>-1</sup>	385
DQO	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	560
Condutividade	μS/cm	3600

Fonte: Autor (2023)

Como no Estado da Paraíba, não há legislação específica estabelecendo limites de parâmetros para lançamento de efluentes, os dados obtidos foram comparados com a Resolução CONSEMA nº 355/2017 do estado do Rio Grande do Sul. Essa resolução estabelece um limite de 150mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> de DQO para efluentes lançados no meio ambiente, quando a vazão é igual ou superior a 10.000 m<sup>3</sup>/d. Por outro lado, a norma mineira (COPAM Nº 1/2008) indica um limite de 180mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> de DQO.

A Figura 6 representam o efluente de laticínios no seu estado bruto, a matéria prima que foi recepcionada para os experimentos futuros:

**Figura 6:** Efluente bruto da indústria de laticínios. A – visão lateral e B – visão superior.



A



B

Fonte: Autor (2023)

No caso da norma pernambucana, NT N° 2/2001 da CPRH, não é definido um limite de lançamento, mas é exigido que os produtores de laticínios reduzam pelo menos 60% da carga orgânica (DQO) presente no efluente, junto a um pH neutralizado (5 a 9) e uma condutividade de até 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

## 5.2 Tratamento do Efluente de Laticínio por Processo Oxidativo Avançado (POA).

Na Tabela 5, observa-se os resultados dos tratamentos POA, após sua aplicação ao efluente, segundo os experimentos previstos pela matriz de planejamento proposta e com todos os experimentos realizados em um tempo de reação de 45 minutos, o que se mostrou o melhor tempo encontrado na literatura.

**Tabela 5** – Resultados do tratamento POA após aplicado no efluente

Experimento	Concentrações		Condutividade $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH Final	DQO ( $\text{mg.O}_2\text{.L}^{-1}$ )	% Remoção de Oxidáveis - Redução de DQO (%)
	$\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{g.L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{ml.L}^{-1}$ )				
1	1,36	0,30	2834,00	2,91	178,00	70,23
2	1,36	0,70	3351,00	3,11	390,00	34,78
3	4,08	0,30	3604,00	2,69	178,00	70,23
4	4,08	0,70	3007,00	3,13	216,00	63,88
5	0,80	0,50	3232,00	3,34	346,00	42,15
6	4,64	0,50	3290,00	3,34	305,00	49,00
7	2,72	0,22	2940,00	2,69	178,00	70,23
8	2,72	0,78	3309,00	2,62	251,00	58,03
9 (C)	2,72	0,50	3011,00	3,49	204,00	65,89
10 (C)	2,72	0,50	2933,00	3,43	200,00	66,56
11 (C)	2,72	0,50	2955,00	3,44	206,00	65,55

Fonte: Autor (2023)

De acordo com a Tabela 5, é possível observar que a variação nas concentrações de peróxido e de sulfato ferroso, no mesmo tempo de reação de tratamento, leva a uma variação na eficiência dos tratamentos, com a remoção de compostos orgânicos e

compostos oxidáveis, variando de um mínimo de 34,78% para uma redução máxima de 70,23%, tomando como referência a concentração inicial de DQO para as condições mencionadas, atingindo um máximo de remoção de DQO nos experimentos 1, 3 e 7. Esse resultado é semelhante ao obtido por Loures (2011), que utilizou a adição de soluções de sulfato de ferro II e  $H_2O_2$  durante a reação fotocatalítica. Loures obteve uma redução de 78,3% na concentração de DQO em relação ao valor inicial, utilizando 35,0 g de  $H_2O_2$  e 127,15 g de  $Fe^{+2}$ , em um período de 60 minutos. Silva (2021), também apresentou um valor semelhante durante a reação fotocatalítica, Silva obteve uma redução de aproximadamente 79% na concentração de DQO inicial utilizando 0,625 g.L-1 de  $Fe^{2+}$  e 0,829 mL.L-1 de  $H_2O_2$  em 60 minutos de reação.

Dias et al. (2018) utilizaram o processo oxidativo avançado em efluente de laticínio, com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) como reagentes, alcançando uma redução máxima de 50,8% no valor inicial de DQO. Já Correa et al. (2019), alcançaram uma remoção de 92% ao empregar uma combinação de flotação e tratamento em reator de leito fixo no mesmo tipo de efluente.

### **5.3 Análise estatística dos dados obtidos pela execução da matriz de planejamento.**

As análises de variância (ANOVA) foram conduzidas nos modelos obtidos para as variáveis resposta redução de DQO, condutividade e pH (Tabelas 6, 7 e 8). Os termos que apresentaram significância foram identificados, para um nível de confiança de 95%.

Com base nos resultados da ANOVA, para a resposta redução de DQO (Tabela 6), pode-se observar que a variável de entrada concentração de  $H_2O_2$  demonstra significância estatística tanto em termos quadráticos (Q) quanto em termos lineares (L) no processo. Por outro lado, a variável de entrada concentração de  $Fe^{+2}$  apresenta apenas uma resposta significativa em termos lineares (L). Isso é indicativo de que a ação oxidativa dos compostos oxidáveis presentes no efluente bruto depende tanto da concentração do peróxido como, também, do teor de ferro II presente no meio, que tem ação importante na geração de radicais livres  $OH\cdot$  responsáveis pela mineralização dos compostos orgânicos presentes. A interação entre as variáveis também foi considerada significativa, e para esse intervalo de confiança de 95%, o coeficiente de determinação  $R^2$  foi cerca de 0,89.

**Tabela 6** – Análise de variância para variável resposta redução percentual de DQO.

Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
<b>(1)Peroxido(L)</b>	6727	1	6727	720,75	0,001385
<b>Peroxido(Q)</b>	16289,42	1	16289,42	1745,295	0,000572
<b>(2)Sulfato (L)</b>	15597,1	1	15597,1	1671,118	0,000598
<b>Sulfato (Q)</b>	18,13	1	18,13	1,942	0,298094
<b>1L by 2L</b>	7569	1	7569	810,964	0,001231
<b>Lack of Fit</b>	6115,4	3	2038,47	218,407	0,004561
<b>Pure Error</b>	18,67	2	9,33		
<b>Total SS</b>	54228,91	10			

ANOVA; Var.:DQO; R-sqr=,88689; Adj:,.77377 (Matriz com dados) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=9,333333 DV: **DQO**

Fonte: Autor (2023)

Na Tabela 7 pode-se observar a análise de variância para a variável condutividade. Quando se toma como referência a condutividade de 3.600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , do efluente bruto, e compara com os resultados obtidos pelos experimentos, executados durante os tratamentos, pode-se observar uma redução no valor dessa condutividade para praticamente todos os experimentos de um mínimo de 7% (experimento 2) para um máximo de redução de 21% (experimento 1).

Essa variação de condutividade é um indicativo de que o processo oxidativo avançado Fenton-Fotocatalisado não está contribuindo para um aumento da concentração de íons no meio e que, a pequena redução observada, pode ser resultado da oxidação de algum metal de valência maior que +1 que, no pH do processo, é transformado em um óxido com reduzida solubilidade no meio, o que provoca uma precipitação desse óxido e, por consequência, uma redução da sua concentração iônica, resultando numa redução da condutividade do meio.

A análise de variância (ANOVA) realizada para a resposta condutividade (Tabela 7) revelou que, para o modelo obtido, os termos quadráticos (Q) e lineares (L) da variável de entrada  $\text{H}_2\text{O}_2$  são considerados significativos. Para a variável  $\text{Fe}^{+2}$ , apenas o termo

quadrático (Q) foi considerado significativo, enquanto a interação entre as variáveis também se mostrou significativa. O coeficiente de determinação  $R^2$  foi de 0,89.

**Tabela 7** – Análise de variância para a variável resposta condutividade.

Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
<b>(1)Peroxido(L)</b>	32261,1	1	32261,1	19,9471	0,046652
<b>Peroxido(Q)</b>	125195,1	1	125195,1	77,4084	0,012673
<b>(2)Sulfato (L)</b>	24403,4	1	24403,4	15,0886	0,060339
<b>Sulfato (Q)</b>	36727,1	1	36727,1	22,7084	0,041326
<b>1L by 2L</b>	310249	1	310249	191,8275	0,005173
<b>Lack of Fit</b>	60145,2	3	20048,4	12,396	0,075569
<b>Pure Error</b>	3234,7	2	1617,3		
<b>Total SS</b>	563884,2	10			

ANOVA; Var.:Cond; R-sqr=,8876; Adj:.,7752 (Matriz com dados) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=1617,333 DV: **Cond**

Fonte: Autor (2023)

Para a variável resposta pH final, os resultados da ANOVA (Tabela 8) indicaram que a variável  $Fe^{+2}$  apresenta termos quadráticos (Q) e lineares (L) estatisticamente significativos, enquanto apenas os termos quadráticos (Q) da variável  $H_2O_2$  foram considerados significativos. O coeficiente de determinação  $R^2$  foi de 0,93.

**Tabela 8** – Análise de variância para a variável resposta pH final.

Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	P
<b>(1)Peroxido(L)</b>	0,005	1	0,005	4,8387	0,158842
<b>Peroxido(Q)</b>	0,02463	1	0,02463	23,8352	0,039487
<b>(2)Sulfato (L)</b>	0,036586	1	0,036586	35,4056	0,027101
<b>Sulfato (Q)</b>	0,94253	1	0,94253	912,1255	0,001095
<b>1L by 2L</b>	0,0144	1	0,0144	13,9355	0,064856
<b>Lack of Fit</b>	0,076077	3	0,025359	24,5409	0,039407
<b>Pure Error</b>	0,002067	2	0,001033		
<b>Total SS</b>	1,094764	10			

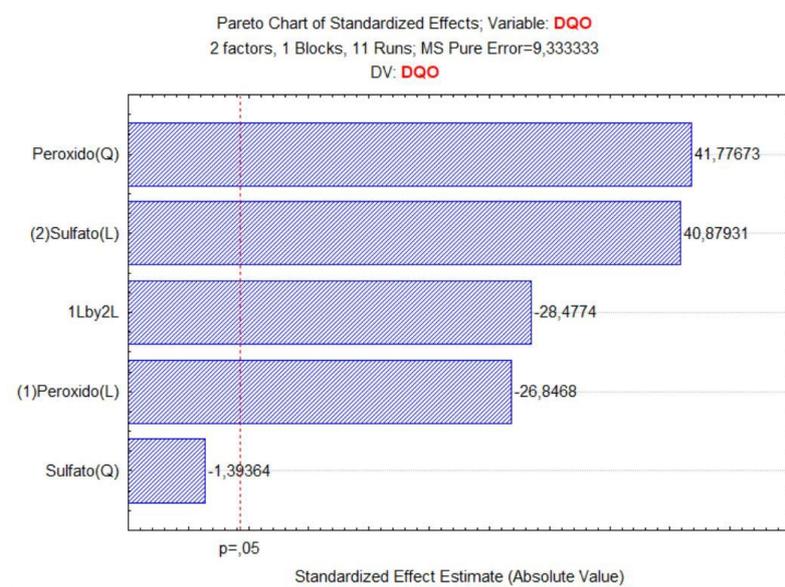
ANOVA; Var.:pHf; R-sqr=,92862; Adj:.,85724 (Matriz com dados) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,0010333 DV: **pHf**

Fonte: Autor (2023)

Quando se observa os valores do pH final dos experimentos da matriz de planejamento (Tabela 5), o valor médio desse pH final ficou na faixa de 3. Isso indica que o tratamento Fenton-Fotocalisado, praticamente, não contribui para uma elevação, ou abaixamento, do pH durante a sua aplicação, com o valor de pH se mantendo praticamente dentro da faixa de operação de processo fenton. Isso mostra a necessidade de uma correção do valor desse pH, com o uso de um hidróxido de metal alcalino ou alcalino terroso, para elevar esse valor para valores próximos a 7, após o término do tratamento foto-oxidativo.

A partir dos resultados analisados, foi possível identificar o comportamento das variáveis de controle mais influentes, através do Diagramas de Pareto. Neles pode-se observar a influência das variáveis de entrada sobre as variáveis de saída pela análise das estimativas de efeitos padronizadas (em valores absolutos), num intervalo de confiança de 95% para todas as variáveis respostas, nas Figuras 7, 8 e 9.

**Figura 7** – Diagrama de Pareto para remoção de DQO via processo Foto-Fenton



Fonte: Autor (2023)

Ao utilizar o gráfico de Pareto para analisar o efeito padronizado das variáveis independentes (termo linear) na variável resposta remoção de DQO, conforme ilustrado na Figura 7, constata-se que linearmente o aumento do teor de sulfato de ferro II tende a contribuir para um aumento na redução do DQO, enquanto para o peróxido um aumento

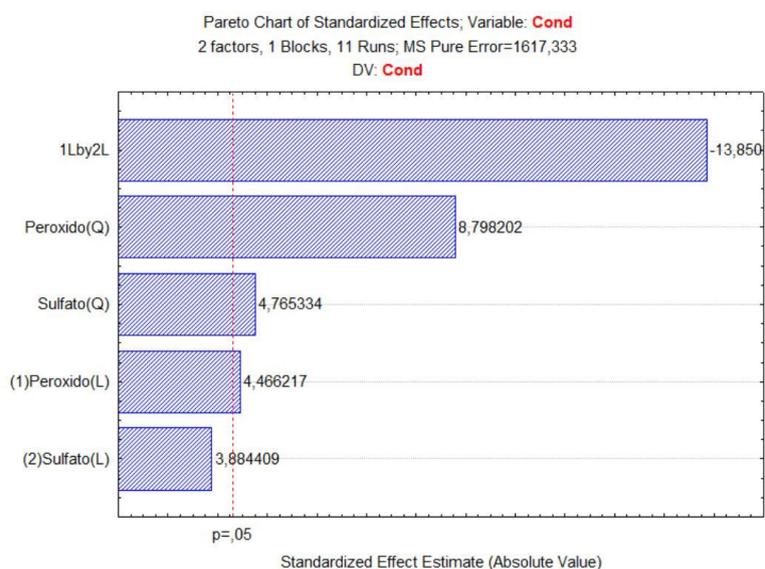
dessa variável tende a contribuir para uma na redução dos compostos orgânicos presentes no efluente bruto.

Nota-se que, dentro das faixas de concentração estudadas para o peróxido e o sulfato ferroso, foi possível alcançar uma redução máxima aproximada de 70% na DQO, resultando em uma correspondente diminuição dos compostos oxidáveis presentes no efluente bruto.

Ao se analisar, no diagrama de Pareto (Figura 8), o impacto das variáveis de entrada sobre a variável dependente condutividade, é possível observar que, a estimativa de efeitos padronizadas tendem a contribuir para um leve aumento na condutividade, porém a interação das duas variáveis se contrapõe estatisticamente a esse efeito contribuindo para uma maior efetividade na redução dessa variável.

Essa redução pode ser quimicamente explicada quando se observa que ocorrem reações de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , no início do processo, resultando na geração de radicais livres  $\text{OH}\cdot$  e, conseqüentemente, um aumento na concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  que pode contribuir para o aumento da condutividade devido o aumento da solubilidade iônica no meio, porém, nas reações subseqüentes, a reação fotocatalítica do  $\text{Fe}^{3+}$  com a água, contribui para a geração de  $\text{Fe}^{2+}$ , que possui menor solubilidade. Isso reduz a concentração iônica e, por consequência, provoca uma diminuição proporcional no valor da condutividade.

**Figura 8** – Diagrama de Pareto para análise da condutividade no processo Foto-Fenton

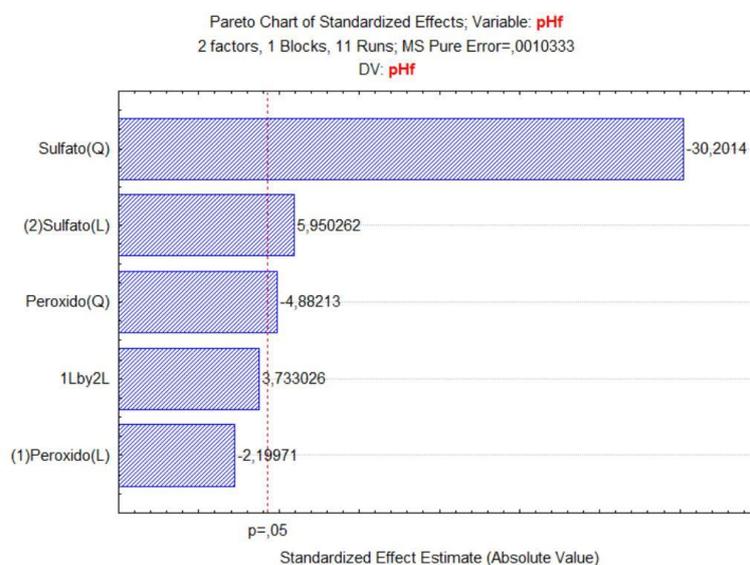


Fonte: Autor (2023)

Portanto, a interação entre essas duas variáveis resulta em uma redução na condutividade do efluente final, pela comparação dos valores de condutividade entre os diferentes experimentos e o efluente bruto. Assim, pode-se observar uma redução de aproximadamente 32% na condutividade, caindo de 4,148 mS no efluente bruto para 2,834 mS no efluente tratado. Isso vem apoiar a hipótese da existência, no ambiente reacional, de reações de oxidação que reduzem a concentração de íons presentes, em solução, possivelmente devido à formação de óxidos desses metais menos solúveis nas condições do meio.

Analisando a Figura 9, pode-se observar o diagrama de Pareto para a variável dependente pH final. É possível constatar que o efeito da variável concentração de sulfato ferroso é a mais significativa, ao passo que a concentração de peróxido de hidrogênio contribui de forma menos expressiva para a variação do pH final do efluente.

**Figura 9** – Diagrama de Pareto para análise do pH final no processo Foto-Fenton.



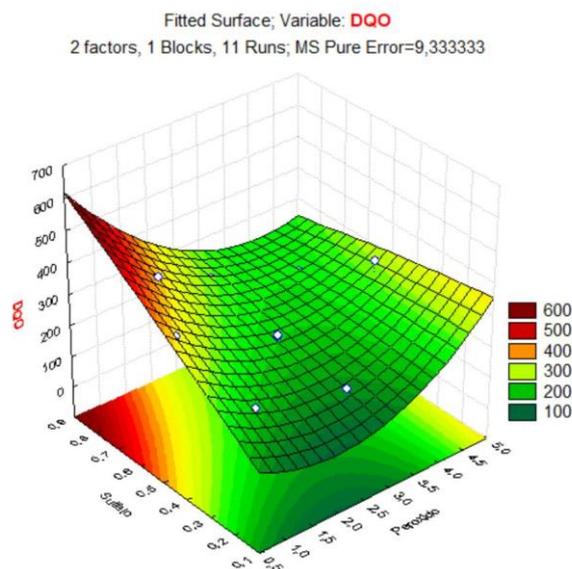
Fonte: Autor (2023)

A contribuição do sulfato ferroso para a diminuição do pH, pode estar relacionado a fácil hidrólise do sal no pH do meio, o que pode forçar um deslocamento favorecendo a um aumento no teor de  $H^+$  pelo efeito do íon comum, devido o aumento do íon  $SO_4^{2-}$ , no meio acidulado com o ácido sulfúrico.

## 5.4 Gráficos das superfícies de resposta

Uma avaliação gráfica da influência desses efeitos sobre as variáveis dependentes Redução de DQO, condutividade e pH final pode ser observada nas Figuras 10, 11 e 12, que exibem as superfícies de resposta, juntamente com as curvas de nível correspondentes.

**Figura 10** – Superfície de resposta para variável DQO.

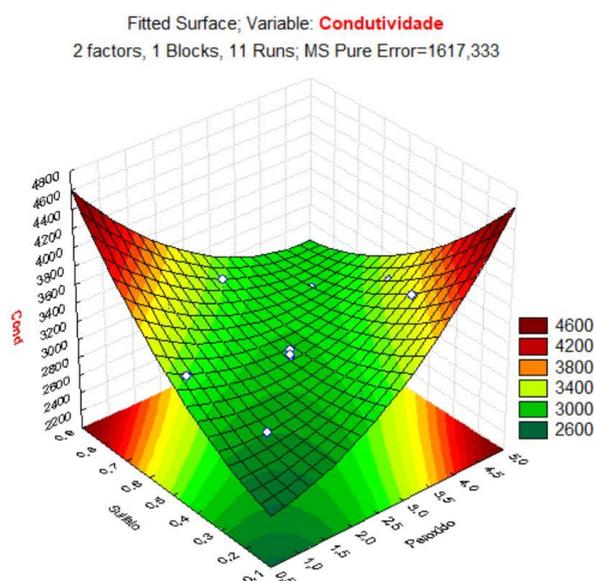


Fonte: Autor (2023)

Na Figura 10, tem-se o gráfico de superfície que representa a eficiência das soluções de peróxido e de sulfato ferroso na solução Fenton, em relação à redução da DQO e, por conseguinte, à remoção dos compostos oxidáveis orgânicos e inorgânicos. Observa-se que a redução da DQO tende a ser mais eficiente em concentrações de peróxido de hidrogênio variando entre 0,5 mL.L<sup>-1</sup> e cerca de 4,0 mL.L<sup>-1</sup> e concentrações de sulfato ferroso máxima de 0,4 g.L<sup>-1</sup>.

Considerando a variável condutividade, é importante destacar que uma menor condutividade favorece o reuso do efluente tratado. A partir da Figura 11, é possível se observar que tanto o peróxido de hidrogênio quanto o sulfato ferroso, em concentrações baixas, contribuem para a redução da condutividade no efluente tratado.

**Figura 11** – Superfície de resposta para variável condutividade.



Fonte: Autor (2023)

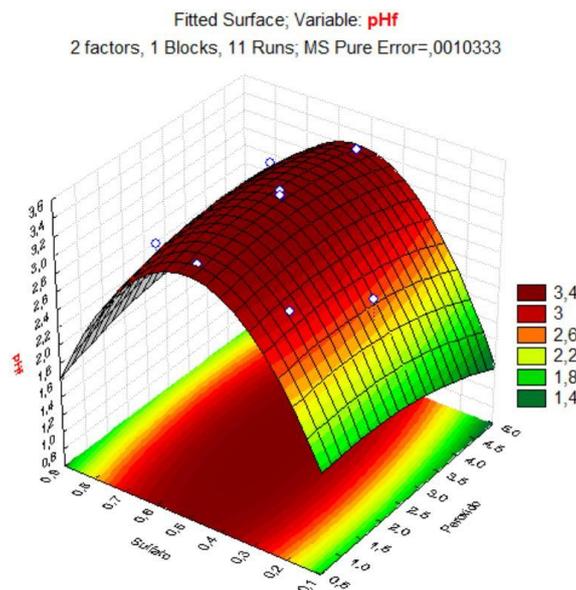
Verifica-se que, para concentrações de sulfato menores que  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , e para concentrações de peróxido de hidrogênio menores que  $2,5 \text{ mL.L}^{-1}$ , há uma tendência na superfície de resposta em direção a um ponto mínimo.

Analisando a superfície de resposta para o comportamento do pH final (Figura 12), observa-se que a concentração do sulfato ferroso é o principal fator responsável pela variação do pH no efluente tratado.

Inicialmente, o efluente bruto apresentava um pH de 6,8. Porém, para garantir a eficiência do processo de foto-oxidação, o pH foi corrigido para uma faixa operacional entre 2,5 e 3,0, utilizando ácido sulfúrico, garantindo assim uma maior solubilidade e, assim, uma maior disponibilização de íons ferroso, favorecendo a ação catalítica dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  durante o processo. Após o tratamento observa-se uma tendência de elevação desse pH para cerca de 3,5. Essa pequena elevação pode ser atribuída à reação de alguns óxidos de caráter básicos gerados durante o processo de oxidação com o ácido presente.

Além disso, a concentração do sulfato ferroso desempenha um papel significativo, pois causa o efeito do íon comum entre os sais de ferro presentes e o ácido sulfúrico utilizado para a correção inicial.

No final do tratamento, é imprescindível ajustar o pH do efluente tratado para atender, no mínimo, aos requisitos estabelecidos pela Norma CONAMA 430/2011, que exige um pH entre 5 e 9, ou para que possa ser reutilizado pela unidade industrial (pH em torno de 7,0).

**Figura 12** – Superfície de resposta para variável pH

Fonte: Autor (2023)

O modelo estatístico utilizado permitiu a construção das equações estabelecendo as relações entre as variáveis reais para a eficiência de remoção de DQO, para a condutividade final e para o pH final:

$$\%Rem (DQO) = 137,078 - 99,324 \cdot X^1 + 29,038 \cdot X_1^2 + 700,565 \cdot X^2 - 44,792 \cdot X_2^2 - 159,926 \cdot (X_1 \cdot X_2)$$

$$\%Rem (cond) = 2408,37 + 120,71 \cdot X^1 + 80,50 \cdot X_2^1 + 1045,01 \cdot X^2 + 2016,15 \cdot X_2^2 - 1023,90 \cdot (X_1 \cdot X_2)$$

$$\%Rem (pHf) = 0,8167 + 0,0656 \cdot X^1 - 0,0357 \cdot X_2^1 + 9,9517 \cdot X^2 - 10,2135 \cdot X_2^2 + 0,2206 \cdot (X_1 \cdot X_2)$$

Onde,  $X_1 = Fe^{2+}$ ;  $X_2 = H_2O_2$ .

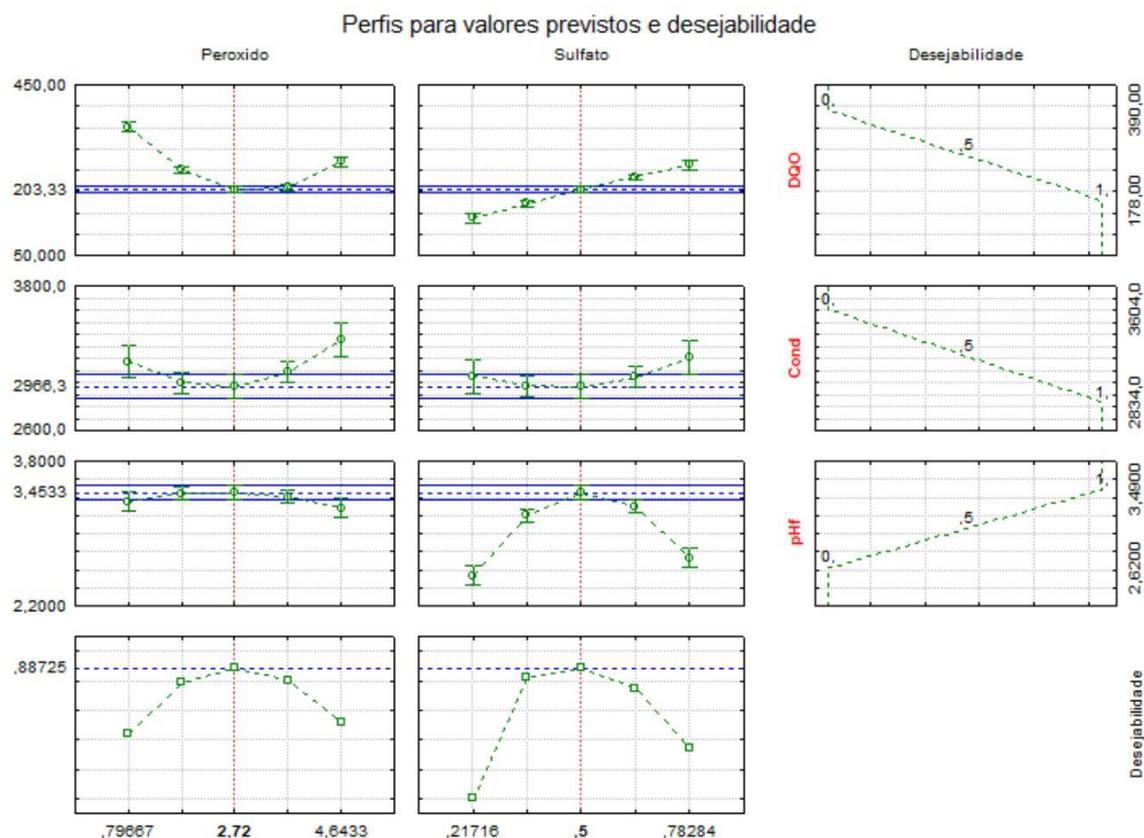
### 5.5 Otimização do processo

A função estatística DESEJABILIDADE (Figura 13) é utilizada para prever estatisticamente quais valores seriam teoricamente desejáveis para duas variáveis independentes, para se obter um melhor comportamento integrado das variáveis dependentes. Isso significa alcançar uma redução maior dos compostos orgânicos e

oxidáveis presentes no efluente tratado, uma maior redução na condutividade final e um aumento no valor do pH final, dentro das faixas operacionais testadas no plano de planejamento proposto.

A Figura 13 mostra o perfil dos valores previstos/otimizados e da função de desejabilidade para o planejamento composto central.

**Figura 13** – Perfis para valores previstos e desejabilidade.



É possível observar que as condições estatisticamente ideais recomendadas, dentro das faixas de valores de concentração de peróxido de hidrogênio e de sulfato ferroso usadas para a matriz de planejamento, para alcançar as melhores condições possíveis envolvem uma remoção mais eficiente da concentração de compostos orgânicos residuais sem impactar significativamente e negativamente os valores de condutividade final e pH final. O ponto central foi o estatisticamente desejável para essa remoção e para tal é necessário a utilização de uma solução Fenton com concentrações de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de sulfato ferroso ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ) e  $2,72 \text{ mL.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Essas condições resultam em uma concentração de cerca de  $203 \text{ mg.O}_2\text{.L}^{-1}$ , o que representa uma redução

de aproximadamente 66% na demanda química de oxigênio (DQO) do efluente tratado. Além disso, os valores estimados para a condutividade final são de 2,955 mS/cm e o pH final é de 3,5.

Encontrados os valores tidos como ótimos para as duas variáveis de entrada, pelo uso da função desejabilidade, buscou-se referendar esses valores pela repetição dos tratamentos com volumes de 20 mL, e com os aumentos de escalas para 200 mL, 400 mL, 800 mL e, por fim, 1500 mL de efluente bruto, para se buscar possíveis desvios de previsão dos resultados ocasionados pelo aumento da escala de tratamento.

### 5.6 Aplicação do POA's em diferentes volumes

Após a elaboração da matriz de planejamento, bem como a execução e a análise estatística dos dados obtidos, aliada à exploração detalhada da função de desejabilidade para determinar o ponto ótimo, foi possível avançar para a etapa subsequente. Esta consistiu na ampliação da escala do processo de tratamento, e a solução Fenton utilizada para o tratamento foi preparada com uma solução de 2,72 mL.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma solução de 0,5 g.L<sup>-1</sup> de FeSO<sub>4</sub>. Partindo do ponto central encontrado, presente na Tabela 5, aplicou-se o tratamento POA no efluente industrial de laticínios (EBF) nos volumes de 20, 200, 400, 800 e 1500 mL.

Em seguida, foram realizadas análises dos parâmetros de Demanda Química de Oxigênio (DQO), condutividade e pH, os quais estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** – Caracterização do efluente industrial de laticínio em volumes de 20mL, 200 mL, 400 mL e 800 mL.

Parâmetro	Unidade	EBF	Volume de Efluente Tratado (mL)			
			20	200	400	800
pH	-	6,8	2,60	2,73	2,82	2,72
Sólidos Totais (ST)	mg.L <sup>-1</sup>	385	243,3	223,6	240,0	237,3
DQO	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	560	85	87	83,0	82,1
Condutividade	μS/cm	3600	3187	3038	3212,0	3132,0

Fonte: Autor (2023)

Após a aplicação dos experimentos de tratamento do volume de efluente previsto pelo processo de oxidação avançada (POA) nas condições encontradas pela

Desejabilidade Estatística, foi observada uma redução de 84% na concentração inicial de Demanda Química de Oxigênio (DQO) para o experimento realizado com 20 mL de efluente e 20 mL de solução Fenton (Figura 14). Além disso, houve uma redução de 84%, também, para o experimento realizado com 200 mL de efluente e 200 mL de solução Fenton; uma redução de 83,0% para o volume de 400 mL do efluente bruto; e de 82,1% para o experimento realizado com 800 mL. Isso mostra uma leve tendência de diminuição de eficiência do tratamento com o aumento do volume de efluente bruto a ser tratado.

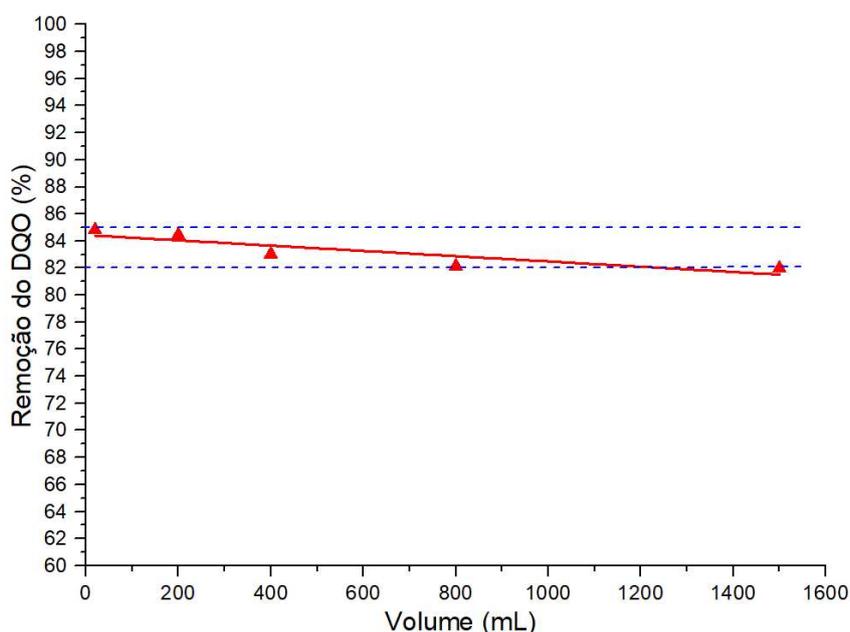
**Figura 14** – Observação visual do efluente de laticínios pós-tratamento Foto-Fenton: A – vista da parte superior e B – vista lateral.



Fonte: Autor (2023)

Na Figura 15, pode-se observar o comportamento da remoção percentual do DQO em função do aumento de volume de efluente tratado, pelo gráfico feito utilizando os dados da Tabela 9 e 10. Observa-se que o aumento da escala de 20 mL a 1500 mL provocou uma redução de cerca de 3% na eficiência do processo para a remoção de oxidáveis orgânicos e inorgânicos. Destaca-se que o procedimento de tratamento de efluente de laticínio pelo processo POA, atingiu taxas de remoção acima de 80%, para todos os volumes avaliados. Esses resultados indicam que o Processo Fenton-Fotocalisado é um tratamento que apresenta eficácia na redução da carga orgânica presente no efluente, sugerindo um potencial promissor para a aplicação do processo de Foto-Fenton na indústria de laticínios visando um possível reuso desse efluente tratado.

**Figura 15** – Relação entre a variação de DQO em função do aumento do volume.



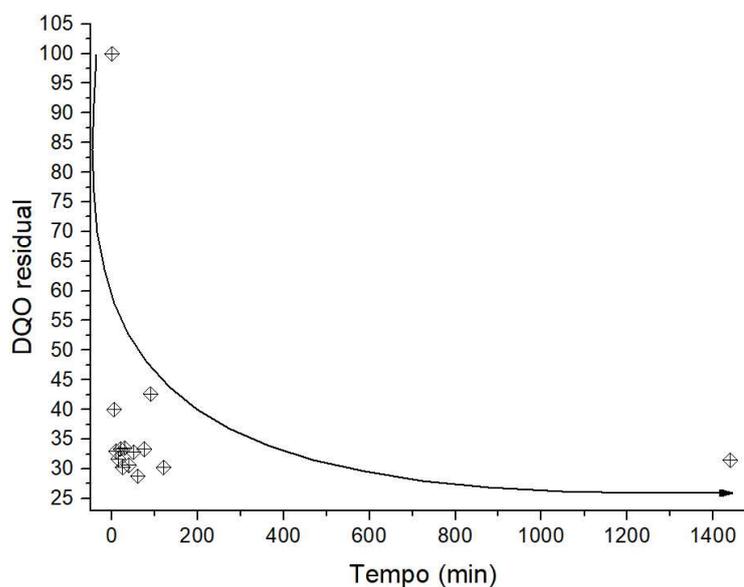
Fonte: Autor (2024)

Esses resultados estabelecem uma base sólida para o contínuo desenvolvimento do método de tratamento de efluentes de laticínios usando o processo Foto-Fenton. Além disso, evidenciam a eficiência desse método na redução da carga orgânica presente em efluentes industriais, apontando um potencial significativo para a implementação prática em larga escala na indústria.

### 5.7 Cinética de tratamento do efluente de laticínios

Posteriormente foi conduzido mais um experimento com o volume ampliado de 1500 mL de EBF, mantendo-se a relação de 1:1 (v:v) com a adição de 1500 mL de solução Fenton, catalisada por um sistema conjugado de luz natural e artificial. Esse experimento objetivou o estabelecimento da redução de compostos orgânicos e compostos oxidáveis, presentes no efluente bruto em função do tempo de reação (Figura 16).

**Figura 16** – Gráfico da cinética de tratamento do efluente de laticínios (DQO residual vs Tempo)



Fonte: Autor (2024)

A análise dos valores obtidos, para a redução do teor de orgânicos em função do tempo de reação (Tabela 10), buscou estabelecer critérios quantitativos da redução do DQO ao longo do tempo de reação observado, pela medida do DQO residual, até se atingir um possível estágio de equilíbrio para a redução de DQO no EBF.

**Tabela 10** – Dados do DQO Residual do efluente de laticínios no decorrer do tempo.

t (min)	DQO residual (%)
0	100,00
5	40,00
10	33,00
15	31,67
20	33,33
25	30,29
30	33,50
40	30,60
50	32,79
60	28,77
75	33,33
90	42,64
120	30,25
1440	31,45

Fonte: Autor (2024)

Analisando a variação dos dados (Tabela 10) observa-se que o DQO Residual (%) ocorre, basicamente, em duas etapas: uma etapa principal, que inicia no instante zero de

reação até cerca de 15 minutos. Nessa primeira fase da reação o percentual de redução dos compostos orgânicos e compostos oxidáveis sofreram uma redução aproximada de cerca de 60%. Numa segunda etapa, com o tempo de reação variado de 15 minutos até o tempo de 1440 minutos, observa-se que o DQO residual se manteve em faixa no entorno de 30% do seu valor inicial, indicando que a reação de degradação entrou em seu estágio de equilíbrio, para as condições estabelecidas.

Essas duas etapas em corroborar com a hipótese levantada por Mahtab et al. (2021) de que para o método Foto-Fenton a fase crucial ocorre durante a geração do radical  $\bullet\text{OH}$ , que supostamente ocorre nessa etapa, onde a reação de oxidação da matéria orgânica ocorre de forma extremamente rápida, com a maior parte dos orgânicos sendo oxidada nos primeiros 10 minutos da reação. Em contraste, após essa etapa, como a regeneração dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  é um processo mais prolongado, inicia-se a segunda etapa podendo demandar minutos ou até mesmo horas.

### 5.8 Tratamento com adsorção com carvão ativado

Após a realização dos processos Foto-Fenton, as amostras do efluente pós-tratados foram submetidas a um tratamento por adsorção em carvão ativado comercial e os resultados de pH final, condutividade e DQO residual, de maneira comparativa com as outras etapas de tratamento, podem ser observados na Tabela 11.

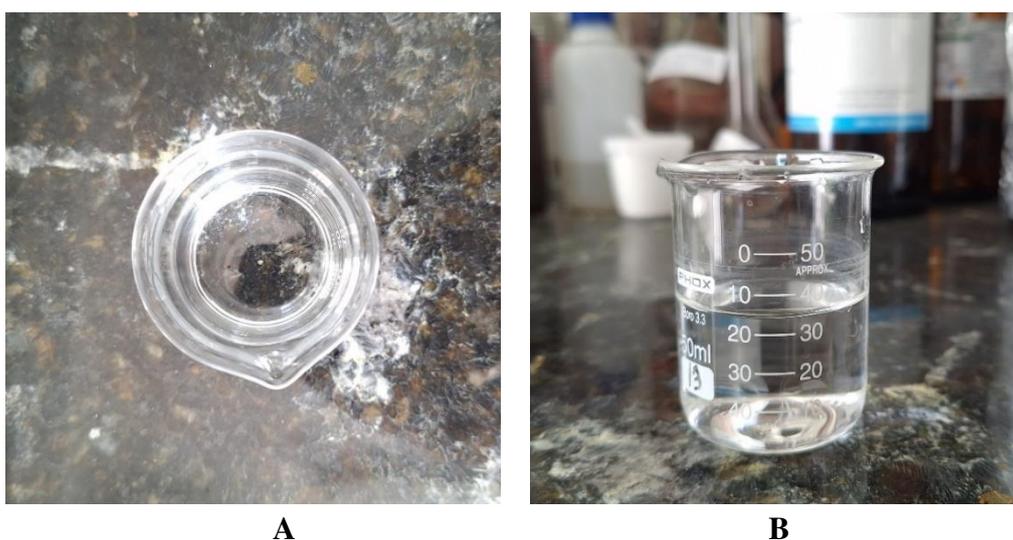
**Tabela 11** - Caracterização do efluente industrial de laticínio após as diversas etapas do tratamento de 3 litros do efluente bruto.

Amostra	pH	Condutividade	DQO
<b>Efluente Bruto</b>	6,64	2135 $\mu\text{S}/\text{cm}$	729,67 $\text{mg.O}_2.\text{L}^{-1}$
<b>E. Bruto filtrado em areia</b>	6,7	1943 $\mu\text{S}/\text{cm}$	603,67 $\text{mg.O}_2.\text{L}^{-1}$
<b>E. Bruto filtrado em papel de filtro</b>	6,63	1955 $\mu\text{S}/\text{cm}$	620,83 $\text{mg.O}_2.\text{L}^{-1}$
<b>Tratamento Foto-Fenton</b>	2,36	1816 $\mu\text{S}/\text{cm}$	259,33 $\text{mg.O}_2.\text{L}^{-1}$
<b>Tratado filtrado no carvão</b>	3,65	1652 $\mu\text{S}/\text{cm}$	46,83 $\text{mg.O}_2.\text{L}^{-1}$

Fonte: Autor (2024)

Pelos resultados expressos na Tabela 11 foi possível observar que o tratamento de um volume de 1,5 L de efluente da indústria de laticínios teve um comportamento semelhante aos tratamentos com volumes menores, o DQO residual da amostra de efluente tratada pelo processo Foton-Fenton teve uma queda de aproximadamente 65%. Porém, com a complementação sequenciada pela etapa de adsorção em carvão ativado após tratamento Fenton-Fotocatalisado, observou-se uma redução de aproximadamente 94% no seu DQO residual. A qualidade final química e de aspecto visual do produto obtido pode ser observada na Tabela 11 e nas Figuras 17.

**Figura 17** – Efluente de laticínios pós-tratamento Foto-Fenton seguido de adsorção com carvão ativado: A – visão superior e B – visão lateral.



Fonte: Autor (2024)

### 5.8 Avaliação da eficiência da luz artificial no tratamento Foto-Fenton

Buscando uma avaliação experimental da influência da fonte luminosa no resultado final do processo foto-Fenton, realizou-se 2 experimentos com volumes diferentes, 100 mL e 2.500 mL, nas mesmas condições operacionais, diferindo apenas na fonte de geração de luz (luz natural e luz UV artificial). Nos tratamentos efetuados foi observado que os experimentos realizados com a luz artificial tiveram uma redução específica menor que com a luz natural. Observou-se que a eficiência na redução de DQO, com a luz natural, é cerca de 25% maior que o rendimento com a luz artificial, como pode ser observado na Tabela 12.

Essa diferença de eficiência pode estar relacionada ao fato de a luz natural ser uma fonte de espectro mais amplo e com isso apresentar uma eficiência catalítica melhor e

maior que a luz artificial que tem a sua faixa de frequência de emissão relacionada com a potência aplicada ao sistema, o que resulta em uma faixa bem estreita e bastante específica.

Os reatores onde foram realizados os tratamentos, tanto com a luz natural como com a luz artificial, era composto por vidro, comum, acoplado a um sistema de agitação mecânica, sendo a fonte artificial composta por Luz UV de LED de potência 14,4 watts/metro de fita, num total de 1 metro para o reator de 200 mL e de 5 metros para o reator de 5 litros.

**Tabela 12** – Comparativo dos resultados da redução do DQO: Luz solar x Luz artificial UV

<b>Efluente</b>	<b>DQO</b>	<b>Luz Natural (solar)</b>	<b>Luz UV (artificial)</b>
Bruto	560 mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	-	-
Tratado	-	240 (±12) mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	319,2 (±17) mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>
	Percentual de Redução	57%	43%

Fonte: Autor (2024)

Na Tabela 12, para o tratamento dos volumes iguais de efluente de laticínio, em condições semelhantes de concentração de solução fenton e de tempo. Observa-se que para os experimentos com luz natural o percentual de redução de DQO foi de cerca de 57%, quando comparado com o DQO do efluente bruto. Para os experimentos com luz artificial o percentual de redução de DQO foi de cerca de 43%, quando comparado com o DQO do efluente bruto da indústria de laticínios o que corresponde a uma perda de eficiência de cerca de 25%, em comparação com o tratamento utilizando a luz solar.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados de aplicação do processo foto-fenton seguido de adsorção, pode-se concluir que:

1 – As condições obtidas como para o tratamento foto-fenton, independente do volume a ser tratado, dentro das condições que foram aqui avaliadas ocorrem em concentrações de 2,72 mL.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio e 0,5 g.L<sup>-1</sup> de sulfato ferroso, numa proporção 1:1 (v/v) para a relação entre o efluente e a solução fenton;

2 - As variações nas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> mostraram-se estatisticamente significativas no processo, tanto para a remoção do DQO maior que 70% quanto para a variação da condutividade e pH final;

3 - Observou-se que, estatisticamente, tanto a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quanto a concentração de Fe<sup>2+</sup> apresentam um efeito significativo para a remoção dos compostos orgânicos presentes no efluente bruto;

4 – Independente do volume tratado pelo processo oxidativo foto-catalisado, a redução do DQO foi superior a 80%, não provocando variações significativas na condutividade, nem no pH final.

5 – A complementação do tratamento com a aplicação sequenciada de adsorção em carvão ativado após tratamento Fenton-Fotocatalisado, resultou numa redução de aproximadamente 94% no DQO, tomando como base o DQO do efluente bruto.

Aplicação do processo Foto-Fenton mostrou ser uma excelente alternativa no tratamento de efluentes de laticínios, pois apresentou eficiência na remoção da matéria orgânica e, sequenciada com uma etapa de adsorção em carvão ativado comercial, contribuiu para a geração de um efluente tratado com potencial para ser reutilizado e, assim, reduzir a demanda de água na unidade industrial, sendo assim, potencialmente, uma importante solução para a minimização do impacto ambiental e uso sustentável dos recursos hídricos.

## REFERÊNCIAS

AL-WASIFY, R. S.; ALI, M. N.; HAMED, S. R. Application of different magnetic intensities for the treatment of landfill leachate in Egypt. **Cogent Engineering**, v. 5, 2018.

AGUIAR, A. C. R. et al. Composição do leite de vacas alimentadas com diferentes fontes de compostos nitrogenados. **Rev. Bras. Saúde Prod Animal**, v. 16, n. 3, p. 591–605, 2015.

ALVES, M. P., MOREIRA, R. D. O., CARLA, M., & MARTINS, D. F. (2014). Soro de leite: tecnologias para o processamento de coprodutos Whey: technologies for coproducts production. 212–226. <https://doi.org/10.14295/2238-6416.v69i3.341>

ARAÚJO, K. S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., GRANATO, A. C., & MALPASS, G. R. P. (2016). Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, 11(2), 387–401.

ANDRADE, L. H. DE. **Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reúso**. 2011. 231f. Dissertação (Mestrado em Saneamento): Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

APHA, & AWWA. (2017). Standard Methods For The Examination Of Water Andwastewater. **In American Public Health Association**.

AZEVEDO, R. F. **Estudo comparativo da tratabilidade de efluente de laticínio através de processo oxidativo avançado**. 2011. 93f. Dissertação (mestrado em ecologia) universidade federal de juiz de fora, juiz de fora, 2011.

BANSAL, ROOP C.; GOYAL, MEENAKSHI. Activated carbon adsorption. **Bocaton: crc press**, 2005.520 P.

BATISTA, G. R. (2019). **Estudo da degradação do paracetamol (acetaminofeno) por fotocatalise heterogênea**. Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2019.

BISCOLA, T. A. **Influência das condições de aplicação do carvão ativado pulverizado na eficiência de remoção de azul de metileno no tratamento em ciclo completo.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2019.

BRUGUERA-CASAMADA, C., ARAUJO, R. M., BRILLAS, E., & SIRÉS, I. (2019). Advantages of electro-Fenton over electrocoagulation for disinfection of dairy wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 376. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.136>

CIRINO, M. M. M., ROCHA, L. M., & SILVA, M. R. A. (2020). Tratamento de efluentes aplicando combinações de processos convencionais e processos oxidativos avançados. **Rev, Augustus**, 24(49), 24–37.

CHEN, G. Q. et al. A review of salty waste stream management in the Australian dairy industry. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 406–413, 15 out. 2018.

CORREA, C. Z. et al. **Reator de leito fixo operado com Aeração Intermitente (AI) no tratamento de efluente de indústria de laticínio.** VII Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia . Anais...Londrina : 2019

DALLA VILLA, R., APOLINÁRIO DA SILVA, M. R., & NOGUEIRA, R. F. P. (2007). Potencial de aplicação do processo Foto-Fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Quim. Nova**, 30(8), 1799–1803.

DAVARNEJAD, R., & NIKSERESHT, M. (2016). Dairy wastewater treatment using an electrochemical method: Experimental and statistical study. In **Journal of Electroanalytical Chemistry** (Vol. 775). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.06.016>

DE JESUS, C.-S. A. et al. Biotechnological Alternatives for the Utilization of Dairy Industry Waste Products. **Advances in Bioscience and Biotechnology**, v. 06, n. 03, p. 223–235, 11 mar. 2015.

DIAS, F. F. et al. Tratamento de efluente da indústria de laticínios aplicando processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV). v. 4, n. 3, p. 10–15, 2018.

EMBRAPA. (n.d.). Agência de Informação Embrapa Agronegócio do Leite. Retrieved July 30, 2020, from <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/Abertura.html>

FRAISOLI, D. **Tratamento físico e químico de efluente de laticínios com o uso de coagulantes orgânicos**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

FIEMG. **Guia técnico ambiental da indústria de laticínios**. 2015.

GALLARD, J. H., & LAAT, L. B. (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de compose's organiques par FeII/H2O2. Me'canismes re'actionnels et mode'lisation. **New Journal of Chemistry**, 22, 263–268

GAO, Y. et al. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141094, 1 dez. 2020.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 1 fev. 2018.

HADI, P. et al. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895–906, 15 jan. 2015.

HEMALATHA, M., SRAVAN, J. S., MIN, B., & MOHAN, S. V. (2019). **Microalgae-biorefinery with cascading resource recovery design associated to dairy wastewater treatment**.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HURLEY, W. L. Composition of sow colostrum and milk. In: FARMER, C. (Ed.). **The gestating and lactating sow**. Illinois: Wageningen Academic, 2015. p. 193–230.

IBGE. **Pesquisa Trimestral do Leite** | IBGE. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9209-pesquisa-trimestral-do-leite.html?edicao=20754&t=series-historicas>>. Acesso em: 10 set. 2020.

IBGE. **Pesquisa Trimestral do Leite** | IBGE. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9209-pesquisa-trimestral-do-leite.html?edicao=20754&t=series-historicas>>. Acesso em: 10 set. 2020.

Lima, N. S. (2018). **Oxidação eletroquímica de glifosato padrão e em formulação comercial contido em efluentes aquosos** [universidade tiradentes – UNIT ]. [https://openrit.grupotiradentes.com/xmlui/bitstream/handle/set/3435/NAYARA SILVA LIMA.pdf?sequence=1](https://openrit.grupotiradentes.com/xmlui/bitstream/handle/set/3435/NAYARA_SILVA_LIMA.pdf?sequence=1)

LOURES, C. C. A. (2011). **Estudo da Aplicação de UV/FENTON (Fe 2+ /H 2 O 2 ) no Tratamento de Efluentes de Laticínio**. Universidade de São Paulo.

MAGANHA, M. F. B. (2008). Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, 46(2), 257–290. <https://doi.org/10.1590/S0103-20032008000200001>

MAHTAB, M. S.; ISLAM, D. T.; FAROOQI, I. H. Optimization of the process variables for landfill leachate treatment using Fenton based advanced oxidation technique. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 24, n. 2, p. 428–435, 2021.

MARCHINI, A. E. et al. (2011). Avaliação preliminar do potencial de reuso de efluente gerado em indústria de alimentos degradado por via **fotoquímica**. 2011.

MCATEER, P. G., CHRISTINE TREGO, A., THORN, C., MAHONY, T., ABRAM, F., & O'FLAHERTY, V. (2020). Reactor configuration influences microbial community structure during high-rate, low-temperature anaerobic treatment of dairy wastewater. **Bioresource Technology**, 307(March), 123221.

MILKPOINT. **Levantamentos TOP 100 2020: os maiores produtores de leite do Brasil. 2020**. Disponível em: <<https://www.milkpoint.com.br/artigos/top-100/top-100-2020-volume-medio-diario-em-2019-e-de-20796-litros-810-amais-que-em-2018-218339/>>. Acesso em: 7 jan. 2021.

MOHAN, S. S., & SHEENA, K. N. (2019). Dairy Waste Water Treatment Using Coconut Shell Activated Carbon and Laterite as Low Cost Adsorbents. June, 306–309.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. **Egypt. J. Petrol**, v. 20, p. 9-15, 2011.

OLIVEIRA, A. K. C.; SILVA, L. G. M.; GOIS, K. E. C.; FAMÁ, F. B. G.; ARAÚJO, L. R. R.; CARVALHO, P. C. A. P.; PAULO, J. B. A. **Avaliação de fluidos da indústria do petróleo – estudos preliminares do processo de adsorção em águas de produção contaminadas com petróleo**. In: congresso de pesquisa e inovação da rede norte nordeste de educação tecnológica – connepi, 5., 2014, Maceió. Anais [...]. Maceió: IFAL, 2014

RUSTUM, R., AKBAR, S., & ADELOYE, A. J. (2020). Dairy wastewater treatment option for rural settlements by vermi-biofiltration. **International Journal of GEOMATE**, 18(67), 33–38. <https://doi.org/10.21660/2020.67.5641>

SANTOS, V. H. J. M., PONTIN, D., OLIVEIRA, G. S., SIQUEIRA, T. DE A., & SEFERIN, M. (2020). Multivariate Analysis of Digital Images As an Alternative To Monitor Dye Degradation By the Fenton Process. **Química Nova**, 43(5), 599–606. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170531>

SENA, P. L. M., & BARBOSA, A. F. F. (2020). **Utilização de carvão ativado vegetal no processo de adsorção: uma revisão bibliográfica**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal Rural do Semiárido.

SILVA, D. J. P. (2011). **Sistema de gestão ambiental para a indústria de laticínios**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

SILVA, L. R. **Tratamento de efluente de laticínio por processo oxidativo Foto-Fenton acoplado a um sistema de adsorção**. Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Campina Grande. 2021.

SHETE, B. S.; SHINKAR, N. P. Dairy Industry Wastewater Sources, Characteristics & its Effects on Environment. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 3, n. 5, 2013.

TAVARES, M. G. **Tratamento de efluente oriundo da indústria de laticínios utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton**. Universidade Federal de Alagoas. 2021.

VIDAL, A. M. C.; NETTO, A. S. **Obtenção e processamento do leite e derivados**. 2018. 220f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos): Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.