



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**



**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**LAYANNE RODRIGUES DA SILVA**

**APLICAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO FENTON-FOTOCATALISADO  
SEGUIDO DE ADSORÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE  
LATICÍNIO**

**Campina Grande - PB**

**2021**

**LAYANNE RODRIGUES DA SILVA**

**APLICAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO FENTON-FOTOCATALISADO  
SEGUIDO DE ADSORÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE  
LATICÍNIO**

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): Ana Paula Trindade Rocha; Gilmar Trindade de Araújo**

**Agência Financiadora: CAPES**

**Campina Grande – PB**

**2021**

S586t

Silva, Layanne Rodrigues da.

Aplicação de processo oxidativo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção no tratamento de efluente de laticínio / Layanne Rodrigues da Silva.

– Campina Grande, 2021.

112 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2021.

“Orientação: Profa. Dra. Ana Paula Trindade Rocha, Gilmar Trindade de Araujo”.

Referências.

1. Tratamento de Efluentes Lácteo. 2. Processos Oxidativos Avançado. 3. Fenton. 4. Associação dos Tratamentos POA/Adsorção. I. Rocha, Ana Paula Trindade. II. Araujo, Gilmar Trindade de. III. Título.

CDU 628.16.094:637.1(043)



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

**FOLHA DE ASSINATURA PARA TESES E DISSERTAÇÕES**

**LAYANNE RODRIGUES DA SILVA**

Aplicação de processo oxidativo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção no tratamento de efluente de laticínio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Aprovada em 30 de Julho de 2021

Prof. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Trindade Rocha (Orientadora PPGEALI-UFCG)  
Prof. Dr Gilmar Trindade de Araujo (Orientador PPGEALI-UFCG)  
Prof. Dr. Rennan Pereira de Gusmão (Examinador Interno PPGEALI-UFCG)  
Dr. Ernane Nogueira Nunes (Examinador Externo-UFCG)



Documento assinado eletronicamente por **ANA PAULA TRINDADE ROCHA, COORDENADOR (A)**, em 15/09/2021, às 14:19, 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 **RENNAN PEREIRA DE GUSMAO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/09/2021, às 14:31, 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 **Ernane Nogueira Nunes, Usuário Externo**, em 15/09/2021, às 16:38, 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 **GILMAR TRINDADE DE ARAUJO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/09/2021, às 16:59, 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 **1774485** e o código CRC **D7344CAE**.



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 30 DE JULHO DE 2021.

Aluno(a): Layanne Rodrigues da Silva

Banca Examinadora: Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Trindade Rocha (Orientadora) – Matrícula SIAPE nº 2503922, professor Dr Gilmar Trindade de Araujo (Orientador) - Matrícula SIAPE nº 338355, professor Dr. Rennan Pereira de Gusmão (Membro Interno) - Matrícula/SIAPE nº 1938194, Dr. Ernane Nogueira Nunes – CPF 021.901.483-32 (Membro Externo) e professor Dr. Vimário Simões Silva (Suplente) – Matrícula SIAPE nº 338047.

Título do Trabalho: “Aplicação de processo oxidativo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção no tratamento de efluente de laticínio”.

Dia: 30/07/2021, 8:30hs, através da plataforma GoogleMeet.

Em sessão pública, após exposição de 50 minutos, a aluna foi argüida oralmente pela Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização no tema de seu trabalho sendo considerada “APROVADA”. Em face disto, declara a Presidente, Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Trindade Rocha, achar-se a aluna legalmente habilitada a obter o título de Mestre em Engenharia de Alimentos no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Unidade Acadêmica em Engenharia de Alimentos do CTRN/UFCG. Na forma regulamentar foi lavrada a presente Ata, que é assinada por mim, Ana Paula Trindade Rocha, Orientadora, e pelos demais membros da Banca. Campina Grande, 30 de julho de 2021.

Prof. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Trindade Rocha (UFCG-Orientadora)

Prof. Dr Gilmar Trindade de Araujo (UFCG-Orientador)

Prof. Dr. Rennan Pereira de Gusmão (UFCG-Membro Interno)

Dr. Ernane Nogueira Nunes (UFCG-Membro Externo)



Documento assinado eletronicamente por **ANA PAULA TRINDADE ROCHA, COORDENADOR (A)**, em 10/09/2021, às 16:04, 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 **RENNAN PEREIRA DE GUSMAO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 10/09/2021, às 16:07, 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 **Ernane Nogueira Nunes, Usuário Externo**, em 10/09/2021, às 17:59, 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 **GILMAR TRINDADE DE ARAUJO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 14/09/2021, às 10:01, 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 **1765194** e o código CRC **A4D438F1**.

---

*“Rega teu solo, fortalece as suas raízes porque não foi sorte!”  
@fisica.preta*

**Por mais essa vitória alcançada em minha vida, devo gratidão a toda uma rede de pessoas que me apoiaram, incentivaram e que são parte fundamental dessa conquista.**

Agradeço primeiramente a Deus, por não ter me desamparado um só minuto, por ter me mantido de pé mesmo quando tudo parecia impossível e o fim dessa jornada era distante. Obrigado meu Deus, por ter me mostrado que sou capaz!

A meus pais Iolanda e Laurenildo (*in memoriam*) por terem investido nos meus estudos, me ensinado a ser uma mulher correta e que luta por seus sonhos, por terem me mostrado que o conhecimento é a porta para uma vida feliz. Aos meus irmãos por terem dividido a vida comigo, me apoiando e se orgulhando por cada conquista. Eu amo vocês!

Ao meu namorado Pablo, que não consigo nem colocar em palavras o tanto que me apoiou e é peça importante dessa etapa em minha vida. Sempre com palavras de apoio, chocolates para me animar e sequestros da vida real para que minha mente tivesse um momento de descanso. Eu te amo demais, obrigado por toda paciência e por todo cuidado comigo.

Durante o desenvolvimento desse trabalho, tive a sorte de ter dois orientadores que se estenderam a amigos. Professora Ana Paula sendo o coração, sempre mediando, colocando ordem e alinhando nossos pensamentos. Professor Gilmar sendo a razão, me atendendo em seus momentos de descanso, me mostrando alternativas para obter excelência em nosso trabalho. Obrigado a vocês dois, por não medirem esforços para que esse trabalho fosse possível, obrigado por toda paciência e por estarem do meu lado a todo instante.

Aos meus colegas pioneiros nesse programa de mestrado ficam meu agradecimento, Nayara, Gustavo e Yolanda, por todos os desabafos compartilhados quando achávamos que não conseguiríamos cumprir os prazos, por dúvidas tiradas. Agradeço por toda parceria, não tenho dúvidas que abrimos um ótimo caminho para as próximas turmas!

Concluir esse mestrado em meio a uma pandemia foi sem dúvidas uma das coisas mais difíceis e desafiadoras que já fiz em minha vida, reagentes faltaram, laboratórios fecharam, o mundo deu uma parada, mas o tempo continuou a correr e os prazos precisavam ser cumpridos, então não paramos a vida apesar de todo medo e incerteza. Por isso devo gratidão a muitos. Essa vitória é nossa!

*“A gratidão é a memória do coração!”  
(Antístenes)*



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>16</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>18</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>19</b>
<b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
2.1. Objetivo geral .....	22
2.2. Objetivos específicos .....	22
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Produção de leite e laticínios.....</b>	<b>23</b>
3.1.1. Produção de laticínios no Brasil .....	23
3.1.2. Composição do leite .....	24
3.1.3. Processos produtivos em indústrias de laticínios .....	25
3.2. O consumo de água e a complexidade dos efluentes gerados por indústrias de alimentos.....	28
3.2.1. Fontes de geração dos efluentes durante o processo produtivo e suas características.....	29
3.2.2. Efeito causados ao meio ambiente por efluentes da indústria de laticínios	31
3.3. Tratamento de efluentes de laticínios .....	32
3.3.1. Carvão ativado (CA).....	34
3.3.2. Processos Oxidativos avançados (POA's).....	39
3.4. Legislação aplicável ao tratamento de efluentes de laticínios .....	42
<b>4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS GERAIS .....</b>	<b>44</b>
4.1. Matéria-prima .....	44
4.2. Demanda química de oxigênio (DQO) .....	44

4.3.	Cinética de Adsorção .....	44
4.4.	Determinação da extensão da reação Fenton para tratamento do efluente lácteo 45	
4.5.	Etapas do tratamento do efluente lácteo .....	46
4.6.	Análise estatística .....	46
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>47</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>
<b>ARTIGO I – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICINIO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO TIPO FENTON-FOTOCATALISADO .....</b>		<b>55</b>
<b>1.</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>57</b>
<b>2.</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>58</b>
2.1.	Matéria-prima .....	58
2.2.	Caracterização do efluente .....	58
2.2.1.	Condutividade e pH .....	58
2.2.2.	Demanda química de oxigênio (DQO) .....	58
2.2.3.	Sólidos Totais (ST) .....	58
2.2.4.	Sólidos Suspensos Totais (SST) .....	59
2.2.5.	Concentração de óleos e graxas .....	59
2.3.	Preparo das soluções Fenton .....	60
2.4.	Ensaio de degradação .....	60
<b>3.</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>61</b>
3.1.	Caracterização do efluente .....	61
3.2.	Aplicação do POA .....	61
3.3.	Análise estatística dos resultados .....	62
3.4.	Efeito dos fatores adotados .....	67
3.4.1.	Tempo de reação .....	67
3.4.2.	Concentração de Fe <sup>2+</sup> .....	67
3.4.3.	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	67

3.5.	Otimização do processo .....	69
<b>4.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>70</b>
<b>5.</b>	<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>70</b>
<b>ARTIGO II – EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA DA REDUÇÃO DE DQO EM EFLUENTES DE LATICÍNIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO .....</b>		
<b>72</b>		
<b>1.</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>73</b>
<b>2.</b>	<b>Material e métodos .....</b>	<b>74</b>
2.1.	Matéria-prima e insumos .....	74
2.2.	Caracterização do carvão ativado .....	74
2.3.	Teor de água.....	75
2.4.	Mesoporosidade do carvão .....	75
2.5.	Microporosidade – Número de iodo .....	75
2.6.	pH de ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	76
2.7.	Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões.....	76
2.8.	Difração de Raios X (DRX).....	77
2.9.	Caracterização do efluente.....	78
2.10.	Estudos cinéticos .....	78
2.11.	Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	79
2.12.	Termodinâmica de adsorção.....	80
<b>3.</b>	<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>81</b>
3.1.	Caracterização do carvão ativado comercial.....	81
3.1.1.	Teor de água, mesoporosidade de microporosidade.....	81
3.1.2.	Ponto de carga zero (PCZ).....	82
3.1.3.	Método de Boehm .....	83
3.1.4.	Difração de raios-x (DRX) .....	84
3.2.	Caracterização do efluente.....	84
3.3.	Cinética de adsorção .....	85

3.3.1.	Estudos cinéticos .....	87
3.3.2.	Estudo do Equilíbrio .....	88
3.3.3.	Termodinâmica de adsorção .....	89
<b>4.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>90</b>
<b>5.</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>91</b>
<b>ARTIGO III – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICINIO POR</b>		
<b>PROCESSO FENTON-FOTOCATALISADO ACOPLADO A UM PROCESSO DE</b>		
<b>ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO .....</b>		
		<b>98</b>
<b>1.</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>100</b>
<b>2.</b>	<b>Metodologia.....</b>	<b>101</b>
2.1.	Matéria-prima .....	101
2.2.	Caracterização do efluente.....	101
2.3.	Ensaio de degradação via Fenton-Fotocatalisado .....	101
2.4.	Tratamento Fenton-Fotocatalisado sequenciado por bio-adsorção em carvão ativado	102
2.5.	Análises estatística .....	102
<b>3.</b>	<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>102</b>
3.1.	Caracterização do efluente.....	102
3.2.	Tratamento sequenciado via Fenton-Fotocatalisado e Bio-adsorção em carvão ativado	103
3.3.	Análise Estatística dos resultados .....	104
3.4.	Efeito dos fatores adotados no processo associado a adsorção em carvão ativado	108
3.4.1.	Tempo de reação.....	108
3.4.2.	Concentração de Fe <sup>2+</sup> .....	109
3.4.3.	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	109
3.5.	Otimização do processo .....	109
<b>4.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>110</b>

<b>5. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>111</b>
--	------------

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Fluxograma de etapas genéricas da indústria de produtos lácteos .....	26
<b>Figura 2</b> - Distribuição da porosidade interna do carvão ativado Fonte.....	34
<b>Figura 3</b> - Exemplos de diferentes tipos de isothermas .....	39

### ARTIGO I – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO TIPO FENTON-FOTOCATALISADO

<b>Figura 1</b> – Esquema de POA tipo Fenton-Fotocatalisado .....	60
<b>Figura 2</b> – Diagrama de Pareto para remoção de DQO em efluente de laticínios.....	64
<b>Figura 3</b> - Comparação das respostas previstas com as respostas observadas para aplicação do Fenton-Fotocatalisado na % remoção de DQO .....	65
<b>Figura 4</b> - a) Superfície de resposta e b) curva de níveis (1 by 2) para redução de DQO via processo Fenton-Fotocatalisado .....	66
<b>Figura 5</b> – Perfil de valores previstos/otimizados e da função de desejabilidade para o planejamento composto central .....	69

### ARTIGO II – EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA DA REDUÇÃO DE DQO EM EFLUENTES DE LATICÍNIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

<b>Figura 1</b> - Ponto de carga zero do carvão ativado .....	82
<b>Figura 2</b> - Difratoograma de raio-X do carvão ativado .....	84
<b>Figura 3</b> - Cinética de adsorção em diferentes temperaturas para efluente de laticínio avaliando a % de remoção de DQO.....	86
<b>Figura 4</b> - Ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem nas temperaturas a) 25°C; b) 35°C e c) 45°C .....	88
<b>Figura 5</b> - Ajustes da isothermas de 1) Langmuir e 2) Freundlich nas temperaturas a) 25°C; b) 35°C e c) 45°C .....	89
<b>Figura 6</b> – Gráfico da equação de Van der Waals.....	89

**ARTIGO III – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICINIO POR  
PROCESSO FENTON-FOTOCATALISADO ACOPLADO A UM PROCESSO  
DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.**

<b>Figura 1</b> – Diagrama de pareto para remoção de DQO via processo Fenton-fotocatalisado associado a adsorção em carvão ativado .....	105
<b>Figura 1</b> - Comparação das respostas previstas com as respostas observadas para aplicação do Fenton-Fotocatalisado na % remoção de DQO .....	106
<b>Figura 3</b> – a) Superfície de resposta e b) curva de níveis (1 by 2) para redução de DQO via processo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção em carvão ativado.....	107
<b>Figura 4</b> - a) Superfície de resposta e b) curva de níveis (1 by 3) para redução de DQO via processo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção em carvão ativado.....	107
<b>Figura 5</b> – a) Superfície de resposta e b) curva de níveis (2 by 3) para redução de DQO via processo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção em carvão ativado.....	108
<b>Figura 6</b> – Perfis de valores previsto/otimizados e da função de desejabilidade para remoção de DQO .....	110

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Produção de leite de vaca em 2016 e 2017 .....	23
<b>Tabela 2</b> - Produção de leite por regiões brasileiras 2002/2017 .....	24
<b>Tabela 3</b> - Composição química do leite em algumas espécies.....	24
<b>Tabela 4</b> - Valores obtidos de diferentes autores para caracterização de efluentes de laticínios .....	30
<b>Tabela 5</b> - Comparação entre os tipos de tratamento utilizados para o tratamento de efluente de laticínio .....	33
<b>Tabela 6</b> - Potencial de redox de alguns agentes oxidantes.....	39
<b>Tabela 7</b> - Padrões nacionais para o lançamento de efluentes em corpo d'água.....	43
<b>Tabela 8</b> - Níveis de variáveis independentes do planejamento fatorial .....	45
<b>Tabela 9</b> - Níveis e condições para execução dos ensaios.....	46

### **ARTIGO I – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO TIPO FENTON-FOTOCATALISADO**

<b>Tabela 1</b> – Parâmetros independentes e níveis no planejamento DCCR.....	60
<b>Tabela 2</b> – Caracterização do efluente de laticínio .....	61
<b>Tabela 3</b> – Resultados de remoção de orgânicos após tratamento Fenton-Fotocatalisado .....	61
<b>Tabela 4</b> – Análise de variância para planejamento composto central.....	63

### **ARTIGO II – EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA DA REDUÇÃO DE DQO EM EFLUENTES DE LATICÍNIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

<b>Tabela 1</b> - Teor de água, mesoporosidade e microporosidade do carvão ativado comercial .....	81
<b>Tabela 2</b> - Grupos básicos e ácidos na superfície do carvão ativado.....	83
<b>Tabela 3</b> - Caracterização do efluente de laticínio.....	84
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros cinéticos para perfis de concentração de DQO em efluente de laticínio .....	87



<b>Tabela 5</b> - Valores das constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich .....	88
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros termodinâmicos de adsorção da concentração de DQO utilizando carvão ativado como adsorvente.....	90

**ARTIGO III – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO POR PROCESSO FENTON-FOTOCATALISADO ACOPLADO A UM PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.**

<b>Tabela 1</b> – Caracterização do efluente de laticínio bruto .....	102
<b>Tabela 2</b> – Resultados de redução de orgânicos após tratamento Fenton-fotocatalisado sequenciado de adsorção em carvão ativado .....	103
<b>Tabela 3</b> - Análise de variância (ANOVA) .....	104

## RESUMO

O efluente proveniente do processamento de leite e seus derivados, é considerado um resíduo com alto poder poluente devido a complexibilidade de sua composição. Sem o devido tratamento, este efluente pode causar grandes problemas ao meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de processo oxidativo avançado (POA), tipo Foto-Fenton, acoplado a um processo de adsorção, em leito de carvão ativado (CA), para a redução da carga orgânica do efluente. O efluente foi caracterizado quanto aos parâmetros: condutividade, pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos (totais, solúveis totais) e óleos e graxas. O carvão ativado utilizado é do tipo comercial e foi caracterizado quanto a mesoporosidade, microporosidade, pH de carga zero, grupos ácidos e básicos de Boehm, difração de raios x, e foi feita uma modelagem cinética e de equilíbrio. Através do planejamento fatorial DCCR ( $2^3 + 6$  pontos axiais + 3 experimentos no ponto central) determinaram-se concentrações diferentes de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  para formular as soluções Fenton, e tempo de contato (solução + efluente) para otimizar o POA, tendo como fator de resposta a redução da DQO. Observou-se que com o tratamento Fenton-Fotocatalisado, conseguiu remover um máximo de 79% da concentração de DQO. Posterior ao tratamento foto-oxidativo, as amostras foram filtradas em leito de carvão ativado e, através dos estudos cinéticos e de equilíbrio, constatou-se que o carvão ativado utilizado tem capacidade de remover 1666,6  $mgO_2$ , por cada 1 g de CA, o que confirmou que esse carvão ativado como um ótimo adsorvente a ser utilizado no tratamento em sequência ao tratamento Foto-Fenton. O DQO inicial do efluente foi de 628  $mg.O_2.L^{-1}$ , porém, quando aplicado o tratamento acoplado Fenton-Fotocatalisado/Adsorção em leito de carvão ativado, a eficiência para remoção de orgânicos do tratamento atingiu 99% de redução na concentração de DQO, indicando que o sistema estudado provoca uma forte e eficiente redução no teor de compostos orgânicos presentes no efluente de laticínios.

Palavras-chave: Fenton; Processos Oxidativos Avançado; Tratamento de Efluentes lácteo; associação dos tratamentos POA/Adsorção.

## ABSTRACT

The effluent from the processing of milk and its derivatives is considered a waste with high polluting power due to the complexity of its composition. Without proper treatment, this effluent can cause major problems for the environment. This work aimed to evaluate the efficiency of an advanced oxidative process (POA), Photo-Fenton type, coupled to an adsorption process, in activated carbon bed (CA), to reduce the organic load of the effluent. The effluent was characterized according to the parameters: conductivity, pH, chemical oxygen demand (COD), solids (total, total soluble) and oils and greases. The activated carbon used is commercial type and was characterized for mesoporosity, microporosity, zero charge pH, acidic and basic Boehm groups, x-ray diffraction, and a kinetic and equilibrium modeling was performed. Through DCCR factorial planning ( $2^3+6$  axial points + 3 experiments at the central point) different concentrations of  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  were determined to formulate Fenton solutions, and contact time (solution + effluent) to optimize the POA, having as a factor response to reduction of COD. It was observed that with the Fenton-Photocatalyzed treatment, it managed to remove a maximum of 79% of the COD concentration. After the photo-oxidative treatment, the samples were filtered in an activated carbon bed and, through the kinetic and equilibrium studies, it was found that the activated carbon used has the capacity to remove 1666.6 mg. $O_2$  for each 1 g of CA, which confirmed that this activated charcoal is an excellent adsorbent to be used in the treatment following the Foto-Fenton treatment. The initial COD of the effluent was 628 mg. $O_2$ . $L^{-1}$ , however, when the Fenton-Photocatalyzed/Adsorption coupled treatment in activated carbon bed was applied, the efficiency for removal of organics from the treatment reached 99% reduction in the concentration of COD, indicating that the studied system causes a strong and efficient reduction in the content of organic compounds present in the dairy effluent.

Keywords: Fenton; Advanced Oxidative Processes; Milk Effluent Treatment; association of POA/Adsorption treatments.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação de águas naturais vem sendo considerado um dos maiores problemas da sociedade moderna, despertando grande interesse, tanto econômico quanto sanitário e social para que os despejos domésticos e industriais tenham um tratamento adequado antes de serem lançados nos corpos hídricos. Os processos industriais descartam grandes volumes de rejeitos, na forma de efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões de gases. Entre os efluente líquidos gerados, destacam-se os efluentes oriundos de processamento de alimentos, por apresentarem constituintes complexo e uma elevada carga orgânica (DIAS *et al.*, 2018; PATRÍCIO; BOAS; GALDINO, 2021).

Dentre as indústrias de alimentos, a indústria de laticínios se destaca por ser uma das maiores consumidoras de água, produzindo de 2 a 10 L de efluentes por litro de leite processado. A água residual dos laticínios é derivada de diferentes processos, desde o soro de leite não beneficiado, a água de limpeza de equipamentos e utensílios (baldes, formas, facas, dentre outros diversos recipientes) que é a maior parte do volume total (BRUGUERA-CASAMADA *et al.*, 2019; DAVARNEJAD & NIKSERESHT, 2016).

Esses efluentes são caracterizados por grandes concentrações de matéria orgânica e o seu manejo é complicado devido a sua composição variável, tendo em vista que dependem do tipo de produto processado, equipamento utilizado e processos de lavagem. Em geral apresentam elevadas cargas de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de oxigênio) e sólidos totais, que podem estar em formas liquefeitas ou coloidais, além de grandes quantidades de nitrogênio e fósforo que estão ligado a proteína do leite. Desta forma, a descarga de águas residuais de laticínios lançadas em 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). Isso mostra a necessidade se implementar tratamentos que apresentem eficiência que mitiguem ao máximo o impacto do descarte desses efluentes líquidos.

Diversas técnicas estão disponíveis para tratar efluentes, como processos químicos, físicos e biológicos, porém cada processo tem suas limitações em eficiência, custo e aplicabilidade. Diante deste contexto, estudos vêm citando como alternativa para o tratamento de efluentes os processos oxidativos avançados (POA's) que são extremamente

eficientes na redução de compostos orgânicos complexos, além de poderem ser considerados tecnologias limpas (LOURES, 2011).

Entre esses POA's, o processo Fenton Fotocatalizado vem se destacando por apresentar alto poder oxidante, devido a geração de radicais hidroxilas ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) que são gerados a partir da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pelo íon  $\text{Fe}^{2+}$ , onde estes radicais por sua vez, devido a sua alta reatividade, atuam de maneira eficaz na destruição oxidativa de compostos orgânicos e outros produtos oxidáveis, e apresentam como vantagens um custo relativamente baixo e de fácil operação (SANTOS *et al.*, 2020).

No entanto, essas reações oxidativas não degradam 100% dos compostos orgânicos presentes e podem gerar alguns compostos intermediários de cadeia menor que podem apresentar um grau de contaminação comprometendo assim o reuso do efluente tratado, necessitando assim, ações complementares para a remoção desses contaminantes residuais (VALVERDE *et al.*, 2016).

Outra técnica com aplicação direta, é a adsorção em carvão ativado (CA) que já é bastante utilizada, e que pode ser aplicada em etapas de pré-tratamento e/ou pós-tratamento, pois apresenta eficiência na remoção de compostos orgânicos, como surfactante, pesticidas e moléculas aromáticas (AHMAD *et al.*, 2019). Porém, um leito adsorvente tem um limite de remoção por adsorção, necessitando de manutenções e trocas de leitos periódicas.

Mediante o exposto, esta pesquisa visou avaliar a eficiência da associação do tratamento por Processo Oxidativo Avançado Foto-Fenton (com luz natural), com o processo de Adsorção em Carvão Ativado, de forma sequenciada e acoplada e compará-lo com os tratamentos de forma individualizada, em efluentes proveniente de atividades de um laticínio, buscando-se viabilizar a reutilização do efluente tratado dentro da própria indústria, ou para devolvê-lo à corpos hídricos com o mínimo impacto ambiental.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar a eficiência de processo oxidativo avançado (POA), tipo Foto-Fenton, acoplado a um processo de adsorção, em leito de carvão ativado (CA), para a redução da carga orgânica do efluente.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar o efluente de laticínio quanto aos parâmetros que definem a qualidade da água;
- Caracterizar o carvão ativado quanto aos parâmetros físico-químicos;
- Aplicar modelagem cinética e de equilíbrio de adsorção ao carvão ativado;
- Avaliar por meio de delineamento experimental fatorial DCCR, a influência da variação na concentração dos dois componentes da solução fenton e do tempo de reação, tendo como variável resposta a taxa de remoção de DQO;
- Avaliar a extensão da redução da taxa de remoção de orgânicos, pelo tratamento sequenciado POA + Adsorção em leito de carvão ativado, tendo como variável resposta a taxa de redução de DQO;
- Estimar e validar a condição ótima desejável encontrada para o tratamento do efluente estudado e avaliar estatisticamente a eficiência desse processo, comparando o nível de tratamento pela variação da DQO.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Produção de leite e laticínios

##### 3.1.1. Produção de laticínios no Brasil

No Brasil, a indústria láctea começou sua expansão a partir de 1929, em meio a uma crise, porém o primeiro marco de modernização para produção leiteira só ocorreu em 1952, quando Getúlio Vargas assinou um decreto que aprovou o RIISPOA (Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal), onde tornou obrigatória a pasteurização do leite e também a inspeção e o carimbo do Serviço de Inspeção Federal (SIF), neste mesmo decreto também se introduziu uma classificação dos tipos de leite, sendo divididos em A, B e C, onde o que diferia entre eles era a contagem microbiana. Esse decreto manteve-se em vigor até o fim da década de 1990, quando a Portaria 56/1999 do Ministério da Agricultura, regulamentou a qualidade do leite e amplificou orientações, então foi criado o Programa Nacional de Melhoria da Qualidade do Leite (PNQL).

O beneficiamento de leite, representam uma das maiores atividades pecuárias no Brasil e no mundo, o que torna uma atividade de grande importância para a economia. Em 2010, o Brasil foi considerado o sexto maior produtor de leite *in natura* do mundo (EMBRAPA, 2010), chegando a terceira posição no ano de 2017, ficando atrás apenas dos EUA e Índia de acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2019), conforme a Tabela 1.

**Tabela 1** - Produção de leite de vaca em 2017 e 2019

País	Produção de leite (Bilhões de litros)				
	Rank	2017	Rank	2019	Situação
EUA	1°	97,7	1°	91,3	-6,55%
Índia	2°	83,6	2°	60,6	-27,51%
Brasil	3°	33,5	4°	34,3	2,38%
China	4°	30,8	3°	35,7	15,90%

Fonte: Elaborada pelo autor com dados da FAO, 2019.

Por muitas décadas a região Sudeste do Brasil manteve o primeiro lugar na produção de leite, mas acabou perdendo esse posto nos últimos 4 anos para região Sul, que em 2017 foi responsável por 35,7% da produção total de leite no Brasil (Tabela 2).

**Tabela 2** - Produção de leite por regiões brasileiras 2002/2017

Regiões	Produção de leite (milhões de litros)			
	2002	2007	2012	2017
Sul	5508	7510	10736	11970
Sudeste	8746	9803	11591	11449
Centro-oeste	3460	3808	4818	3989
Nordeste	2363	3339	3501	3896
Norte	1556	1667	1658	2187

Fonte: Elaborada pelo autor com dados do IBGE, 2018

### 3.1.2. Composição do leite

Segundo a Instrução Normativa (IN) 62/2011, do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), entende-se por leite - sem outra especificação, o produto oriundo da ordenha completa e ininterrupta, em condições de higiene, de vacas saudáveis, bem alimentadas e descansadas. O leite de outros animais deve denominar-se segundo a espécie de que proceda.

O leite é de forma geral, uma emulsão formada a partir de uma solução coloidal de partículas de caseína, glóbulos de gordura e vitaminas lipossolúveis e uma parcela hidrossolúvel formada por proteínas, como a lactose, sais minerais e orgânicos, pequenas quantidades de lecitina, uréia, ácidos cítrico, láctico e acético, vitaminas hidrossolúveis e enzimas (AZEVEDO, 2011). Essa composição pode variar de acordo com a espécie, raça, alimentação, entre outros fatores. De forma geral é composto de 87% de água e 13% de sólidos (extrato seco total) (Vidal & Netto, 2018), como apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3** - Composição química do leite em algumas espécies

Espécie	Água (%)	Proteína (%)	Gordura (%)	Lactose (%)
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 encontrado em maior quantidade no leite e, também, é onde os demais componentes são encontrados suspensos, dissolvido ou emulsionados (AGUIAR et al., 2015)

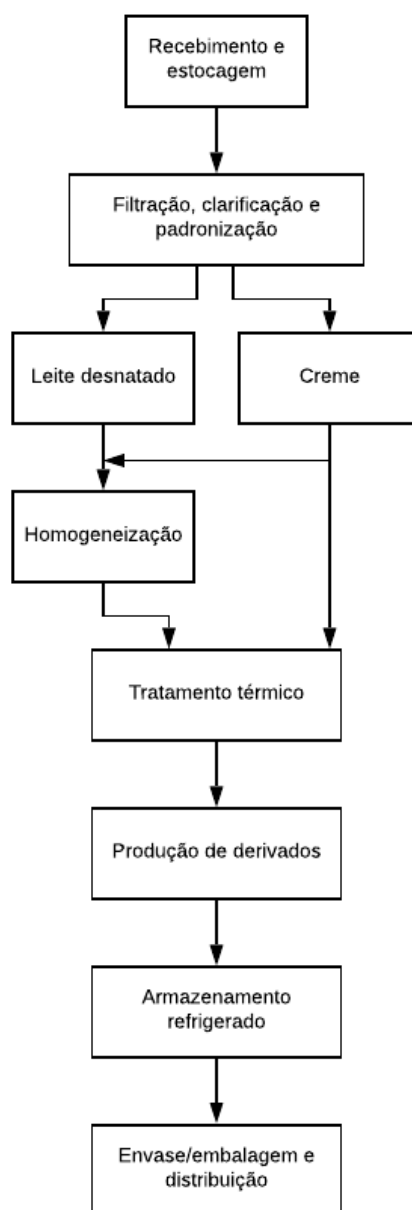
O teor de proteínas dependerá do perfil de aminoácidos absorvidos no intestino do animal, as principais proteínas presentes no leite são: a caseína,  $\beta$ -lactoglobulina e a  $\alpha$ -lactoalbumina. A caseína representa cerca de 80% do total de proteínas presentes no leite (VIDAL & NETTO, 2018; FIEMG, 2020).

A gordura do leite é o componente que apresenta maior variação no leite. A raça, o tipo de alimentação e época do ano, são os fatores que mais influem na concentração lipídica do leite e essa fração pode ser encontrada na forma de pequenos glóbulos suspensos na fase aquosa e, cada glóbulo, é envolvido por um componente da gordura, o fosfolípido (JENSEN, 1995; FIEMG, 2015).

A lactose, conhecida como o açúcar do leite, é o único hidrato de carbono que é exclusivo desse alimento, pois é produzido apenas nas glândulas mamárias dos mamíferos. Outros carboidratos são encontrados no leite em menores quantidades como a glicose e a galactose livre (FIEMG, 2015; AGUIAR *et al.*, 2015; HURLEY, 2015).

### 3.1.3. Processos produtivos em indústrias de laticínios

As indústrias de laticínios abrangem uma grande quantidade de operações e atividades em que o processamento pode ser feito com duas finalidades, produção de leite para consumo (leite pasteurizado ou UHT) e produção de derivados, porém algumas operações do processo são comuns em ambos os processos produtivos (Figura 1), são elas: recepção, processamento, tratamento térmico, elaborações de produtos, envase e embalagem, armazenamento e expedição.



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

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

Inicialmente a ordenha deve ser feita apenas em animais saudáveis, tomando cuidado com o ambiente onde ocorre essa ordenha, pois a maior parte da contaminação do leite acontece nesse momento. A qualidade do leite é de grande importância para indústria e produtores, pois impactam diretamente na produção dos derivados e conseqüentemente na segurança do alimento (VIDAL & NETTO, 2018)

Após a ordenha o leite é transportado por caminhões tanque isotérmicos, ou em recipientes apropriados das fazendas ou cooperativas produtoras, até a unidade de processamento. Ao chegar na unidade de processamento o leite é pesado e encaminhado aos tanques de recepção onde é mantido a aproximadamente 4°C, neste momento também são realizadas análises físico-químicas e microbiológicas para garantir a qualidade do leite recebido (MAGANHA, 2008).

Em seguida, o leite passa pela etapa de processamento que consiste basicamente em submeter o leite a: 1) Filtração, onde é retirado impurezas e partículas grosseiras; 2) Clarificação, que consiste em centrifugar o leite afim de separar o leite desnatado da gordura ou do creme de leite; 3) Padronização, onde é ajustado o teor de gordura no leite desnatado que foi obtido na clarificação (ANDRADE, 2011).

Posteriormente ocorre o tratamento térmico, que visa eliminar bactérias patogênicas e reduzir as deterioradoras, aumentando assim a vida útil do leite. Essa etapa consiste no aquecimento do leite ou derivado a uma determinada temperatura por um determinado intervalo de tempo. Os tratamentos mais comuns são pasteurização (elevação da temperatura para um intervalo entre 62 e 75°C, num intervalo de tempo que varia de 15 segundos a 30 minutos) e *ultra high temperature* – UHT (elevação da temperatura para um intervalo entre 130 a 150°C, num intervalo de tempo que varia de 2 a 4 segundos). Logo após o aquecimento o leite é resfriado imediatamente. (VIDAL & NETTO, 2018; MAGANHA, 2008).

Em seguida o leite é destinado a elaboração de outros produtos onde passará por outras etapas produtivas, que variam em função do produto a ser obtido. Alguns dos produtos derivados de leite são os queijos, manteiga, requeijão e iogurte. Na produção do queijo após ser tratados termicamente são adicionados ingredientes (coalho, cloreto de cálcio, fermento láctico) que permitem a coagulação, que ocorre após um repouso de cerca de 40 minutos. Em seguida é feito o corte da coalhada, onde a massa obtida fica em repouso; depois é feito a separação da massa e do soro, que chamamos de dessoragem, então a massa resultante é enformada e prensada na forma do queijo. O queijo então passa pela operação de salga e por fim estão prontos para serem embalados, ou maturado e curado, se for o caso.

Para a produção manteiga, é usado o creme de leite obtido após a etapa de centrifugação que possui cerca de 40% de gordura. Esse creme é pasteurizado, e em seguida batido até que se torne uma emulsão de gordura e água. Após batadura do creme

é feito a dessoragem onde é gerado o leitelho. Por fim, é adicionado sal a essa manteiga e, ela passa pela etapa de malaxagem, visando retirar o excesso de água e também promover uma homogeneização para obter uma massa lisa e uniforme.

Iogurtes e bebidas fermentadas são comumente encontrados em grande variedade e sua produção é relativamente simples. Sua produção consiste na inoculação das bactérias *Lactobacillus bulgaricus* e *Streptococcus thermophilus* no leite homogeneizado, e fermentado. A mistura obtida pode ser adicionada de polpas de frutas, aromatizantes e estabilizantes a fim de conferir as características desejadas para o produto que se pretende obter. Por fim o iogurte é filtrado (ou não, caso seja um produto com “pedaços da fruta”), pasteurizado, resfriado e por fim embalado.

O requeijão cremoso é obtido a partir do leite pasteurizado, onde esse leite é levado para um tanque aquecido a 32-45°C, e é adicionado cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>). A massa obtida passa por diversas lavagens, visando retirar a maior parte da lactose e eliminar o excesso de ácido láctico formado. Então, corrige-se o pH da massa, e é adicionado sal, creme de leite e conservantes dentro de um tacho de fundição, onde se eleva a temperatura até 95°C. O produto obtido pode então ser embalado e lacrado para posterior expedição.

### **3.2. O consumo de água e a complexidade dos efluentes gerados por indústrias de alimentos**

O grande volume de água usado no beneficiamento do leite e seus derivados coloca a indústria de laticínios como uma das maiores geradoras de efluentes líquidos industriais. Cada dia mais a demanda por leite e derivados tem aumentado, e essas indústrias tem tido um enorme crescimento, em número e tamanho, em muitos países do mundo (MOHAN & SHEENA, 2019).

A indústria de laticínios tem um alto poder poluidor onde é descartado de 2 a 10 L de águas residuais efluentes por litro de leite processado. As águas residuais de laticínios são ricas em constituintes orgânicos e inorgânicos (lipídios, carboidratos, proteínas e minerais) (HEMALATHA *et al.*, 2019), essas características podem variar de acordo com a quantidade de leite, ou do tipo de produto lácteo. Quando são despejadas em corpos hídricos, sem que ocorra o tratamento adequado, reduzem violentamente o teor

de oxigênio dissolvido, colocando em risco todo o biosistema aquático (DALLA VILLA *et al.*, 2007).

### **3.2.1. Fontes de geração dos efluentes durante o processo produtivo e suas características**

Durante todas as etapas de produção em indústrias de laticínios, são gerados resíduos inerentes ao processamento, estes resíduos que são gerados são compostos em sua maioria por efluentes líquidos, materiais sólidos, graxas, detergentes e esgoto doméstico, que despejados de forma errada podem gerar grandes impactos ao meio ambiente. Os efluentes líquidos, foco desta pesquisa, são originados nos diversos setores do processo produtivo.

O soro que é proveniente da fabricação de queijos e manteigas 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 e queijo do tipo ricota, porém o seu beneficiamento requer instalações industriais que demandam um investimento financeiro considerável, e como boa parte do soro de leite produzido no Brasil são gerados em pequenas queijarias, 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 a sua elevada carga orgânica.

Nas etapas de lavagem e limpeza, os tanques de transporte do leite, tubulações, tanques de processamento, pasteurizador, pisos e demais equipamentos, que fazem parte diretamente ou indiretamente do processo de limpeza, onde é utilizado soluções, tais como detergentes neutros, alcalinos e ácidos e ainda desinfetantes (FIEMG, 2015).

Além dos resíduos líquidos, perdidos em etapas de processamento, esses efluentes podem conter também lubrificantes de equipamentos, produtos que foram perdidos ou derramados por falha de operação em algum equipamento, produtos rejeitados por alguma falha, dentre outras perdas que podem ocorrer. Em termos de carga orgânica, Maganha, (2008) ressaltou que as perdas de leite durante o processo, além de resultar em perdas de produtividade, contribuem 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 mg de DQO.

Esses efluentes se caracterizam pelo alto teor de matéria orgânica, óleos e graxas, sólidos suspensos e pelo forte odor que é originado pela decomposição da caseína.

Contudo, a grande variedade de características dos efluentes gerados baseiam-se no produto que está sendo produzido, o ciclo de produção e no mecanismo de operação. Os resíduos de laticínios são vistos como venenosos para peixes e outros anfíbios, além de ser um local perfeito para reprodução de moscas e mosquitos (SAMBARAJU & LAKSHMI, 2020).

Os valores médios apresentados na Tabela 4 ilustram a variabilidade do efluente oriundos de atividade de laticínios.

**Tabela 4** - Valores obtidos de diferentes autores para caracterização de efluentes de laticínios

Parâmetros	Unidade	Valores médios			
		MORAIS <i>et al.</i> (2018)	AKANSHA <i>et al.</i> (2020)	SAMBARAJU & LAKSHMI (2020)	TEIXEIRA (2020)
pH	-	5,4	5,87	7,2	4,70
Condutividade	mS cm <sup>-1</sup>	5,26	3,20	-	2,02
Turbidez	NTU	3,760	617	-	1104
Sólidos Totais	mg.L <sup>-1</sup>	18263	6120	-	6333
Sólidos dissolvidos	mg.L <sup>-1</sup>	15679	1590	1060	-
Sólidos suspensos	mg.L <sup>-1</sup>	2700	4530	760	767
Sólidos voláteis	mg.L <sup>-1</sup>	12,292	2320	-	-
Cloretos	mg.L <sup>-1</sup>	2984	654,8	105	-
Sulfatos	mg.L <sup>-1</sup>	43,9	385,71	-	-
Nitratos	mg.L <sup>-1</sup>	0,4	616,14	-	-
Fosfato total	mg.L <sup>-1</sup>	130	389,57	-	-
DBO	mg O <sup>2</sup> .L <sup>-1</sup>	11875	4480	1240	3374
DQO	mg O <sup>2</sup> .L <sup>-1</sup>	2047	5600	84	8437
Óleos e graxas	mg.L <sup>-1</sup>		-	290	-
Alcalinidade	mg.L <sup>-1</sup>	650	-	600	-

O pH do efluente depende dos agentes de limpeza, se são ácidos e/ou alcalinos, e desinfetantes usados durante as operações de lavagem e limpeza. Os agentes mais utilizados são ácido nítrico, ácido fosfórico, usados para remoção de depósitos minerais e sanitização, e soda cáustica que atuam na saponificação de gorduras e remoção de substâncias proteicas (JANCZUKOWICZ *et al.*, 2007).

Os sulfatos, cloretos, nitratos e fosfatos são encontrados na natureza, porém o excesso desses compostos, podem causar danos aos corpos hídricos e solo. A alcalinidade é resultado dos carbonatos ( $\text{CO}_3^{+2}$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) e hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), que apresentam a capacidade de resistir a mudança de pH (FIGUEIREDO *et al.*, 2015).

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO) são parâmetros fundamentais para o controle da poluição das águas por matéria orgânica. A DBO refere-se à quantidade de oxigênio necessária para provocar a oxidação aeróbica da matéria orgânica biodegradável, o que poderá trazer os níveis de oxigênio nas águas abaixo dos exigidos para manter vida aquática. É a quantidade de oxigênio, normalmente expressa em  $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ , necessária para a oxidação bioquímica da matéria orgânica presente, num determinado tempo.

A DQO, parâmetro importante na caracterização de esgotos sanitários, efluentes industriais e na determinação do grau de poluição da água, avalia a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) a ser consumido, em meio ácido, necessário para a degradação da matéria orgânica presente e de outros componentes oxidáveis. Está diretamente relacionada a quantidade total de componentes oxidáveis: carbono e hidrogênio de compostos orgânicos, nitrogênio de proteínas, ou enxofre e fósforo oriundo de detergentes. Quando comparado diretamente aos valores de DBO pode ser um indicador da biodegradabilidade dos componentes presentes no efluente, onde quanto mais próximos forem seus valores, significa que mais facilmente biodegradável será o efluente (LOURES, 2011; PIVELI & MORITA, 1996).

### **3.2.2. Efeito causados ao meio ambiente por efluentes da indústria de laticínios**

Os efluentes da indústria de laticínios são ricos em carboidratos, proteínas e gorduras e esses são os principais contribuintes para sua elevada carga orgânica. A presença de matéria orgânicas presentes em altas concentrações podem causar sérios danos, afetando a qualidade do ar, do solo e da água (CHEN *et al.*, 2018). As cargas orgânicas despejadas em reservatórios de água, são degradadas rapidamente, resultando num esgotamento do nível de oxigênio. Essas águas tornam-se locais de propagação de doenças perigosas como a dengue, malária, febre amarela, além de ser ambiente para insetos (AL-WASIFY; ALI; HAMED, 2018).

Os resíduos de laticínios já foram relatados como sendo tóxicos para várias espécies de peixes e algas, pois ocasionam o crescimento de algas e bactérias que consomem o

oxigênio presente na água, ocasionando a morte gradual dos peixes por asfixia, e as partículas suspensas podem resultar no entupimento das guelras dos peixes. Os sólidos suspensos também contribuem no aumento do odor (AL-WASIFY; ALI; HAMED, 2018; SHETE; SHINKAR, 2013).

Quando o soro de leite é descartado em rios e lagos os danos são ainda piores, pois este subproduto contém altos níveis de DQO ( $89-95500 \text{ mg.O}^2.\text{L}^{-1}$ ), e grande quantidade de fósforo e nitrogênio. Estas condições aumentam o processo de eutrofização. Estima-se que cerca de 40.000 L de soro de leite não tratado leva a uma contaminação igual a produzida por uma população de 250.000 pessoas (DE JESUS *et al.*, 2015).

### **3.3. Tratamento de efluentes de laticínios**

A tabela 5 resume, a partir da pesquisa de outros cientistas, as vantagens e desvantagens dos tipos de tratamentos utilizados no tratamento de efluentes proveniente de indústria de laticínios.



**Tabela 5** - Comparação entre os tipos de tratamento utilizados para o tratamento de efluente de laticínio

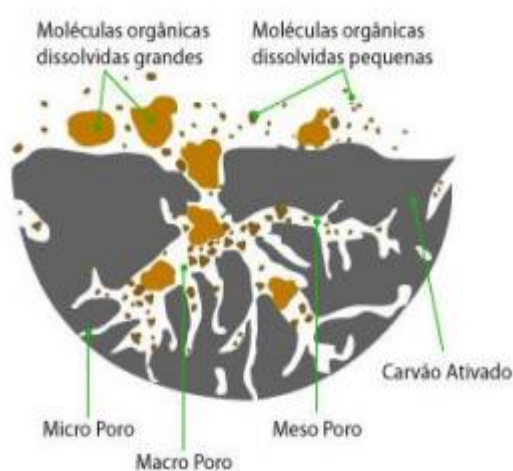
<b>Tratamento</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Referências</b>
Biorreator com membrana	Alta eficiência na remoção da matéria orgânica (DBO), cor e nutrientes; Remoção de DQO superior a 98%.	Pode ocorrer incrustações da membrana; Não suporta altas vazões.	(ANDRADE, 2011)
Coagulação	Alta remoção de cor, turbidez e DQO (acima de 95%)	Aumento de sólidos totais dissolvidos; Não ocorre alterações significativas para os parâmetros condutividade elétrica e pH.	(FRAISOLI, 2019)
Eletroquímico	Remoção alta de DQO e Carbono; Baixo consumo de energia.	Não suporta altas vazões.	(TONHELA <i>et al.</i> , 2017)
Anaeróbio	Controle de pH durante o processo.	Baixa remoção de DQO.	(SILVA; MEDEIROS; TREVISAN, 2018)
Aeróbio	Remoção alta de DQO e sólidos totais.	Baixa remoção de nitrogênio.	(GONÇALVES, 2017)
Osmose reversa	Diminuição de condutividade e turbidez; Água pode ser reutilizada.	Processo de alto custo.	(SARKAR <i>et al.</i> , 2006)
Adsorção	Baixo custo; Alta remoção de cor, odor e DQO; Fácil aplicação.	O adsorvente usado pode saturar rápido.	(BISCOLA, 2019)

### 3.3.1. Carvão ativado (CA)

Carvões ativados são materiais carbonáceos caracterizados pela elevada área superficial e estrutura porosa altamente desenvolvida. Com o custo de produção relativamente baixo, matéria prima abundante e estrutura poroso favorável, foi considerado um adsorvente alternativo ideal para diversas aplicações. Atualmente, eles são amplamente utilizados em uma gama de aplicações, tais como usos médicos, remoção de poluentes e odores, separação de gases, suporte para catalisadores e purificação de água,

Segundo Moletta (2011), a capacidade de adsorção do carvão ativado depende fortemente da sua porosidade e área de superfície. Como as propriedades texturais de carvões ativados dependem do material de partida e do método de preparação, muitos materiais naturais e sintéticos têm sido utilizados como precursores como casca de coco, madeira, resíduos agrícolas ou resíduos industriais.

O carvão ativado é designado aos processos de carbonização e ativação, podendo ser química ou física, sofrendo o aumento da porosidade interna. Em consequência os poros ativados podem ser comparados com uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores (Figura 2). O surgimento da porosidade após ativação pode ser classificada de acordo com a sua dimensão em macro, meso e microporos (BISCOLA, 2019). A distribuição dos poros é definida pelo tipo de matéria-prima, tipo de ativação, tempo de pirólise, dentre outros parâmetros operacionais que são variados durante sua fabricação.



**Figura 2** - Distribuição da porosidade interna do carvão ativado  
Fonte: Biscola, 2019.

### **3.3.1.1. Procedimento experimental para obtenção do carvão ativado**

#### *Carbonização / pirólise*

O processo de carbonização pode ocorrer antes da ativação, onde o material precursor passa por um tratamento térmico para enriquecer o seu conteúdo de conteúdo de carbono. Nesta etapa a umidade e os voláteis de baixo peso molecular são liberados primeiro, seguidos pelos aromáticos e finalmente pelo gás hidrogênio. O produto obtido é um esqueleto carbonáceo. Os poros formados durante a carbonização são preenchidos com a pirólise necessitam de ativação para desenvolver características de carvão. A temperatura de carbonização vai influenciar diretamente no rendimento do carvão (ALWASIFY; ALI; HAMED, 2018; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

#### *Ativação química*

Na ativação química, o precursor lignoceluloso é impregnado com agente químicos como  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $ZnCl$ ,  $NaOH$  e  $KOH$ . Durante esta etapa, a relação entre o agente ativante e a massa precursora, o tempo de temperatura e a agitação de impregnação, são vigorosamente controlados, para evitar a formação de produtos indesejados durante o processo de carbonização. Após o processo de ativação, o agente precursor resultante é tratado termicamente em temperaturas variando de 400 a 1000°C. Os agentes químicos são de fundamental importância, pois são eles que auxiliam desenvolvimento da porosidade, principalmente quando o agente de ativação é altamente alcalino (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

#### *Ativação física*

No processo de ativação física, o material precursor é carbonizado sob uma atmosfera inerte e o carvão obtido é submetido a uma gaseificação parcial e controlada em alta temperatura. A atmosfera de ativação é um agente altamente oxidante, como  $CO_2$ , vapor de água,  $O_2$  ou uma mistura deles em temperatura elevada (GAO et al., 2020).

### 3.3.1.2. Características adsorptivas do carvão ativado

Os parâmetros físico-químicos do CA irão determinar o comportamento de adsorção. Parâmetros como tamanho de partícula, superfícies BET, número de iodo e índice de azul de metileno e a química da superfície (método de Boehm) vão correlacionar a capacidade adsorptiva e a cinética dos processos de adsorção do carvão.

#### *Índice de azul de metileno (IAM)*

O índice de azul de metileno revela a capacidade do carvão em adsorver moléculas que sejam equivalentes à do azul de metileno, ou seja, conseguirá adsorver moléculas maiores, com área superficial dos poros superiores a 1,5nm, ou seja, a avaliação do azul de metileno prediz a adsorção de compostos orgânicos e permite um método simples para seleção de um contaminante (BISCOLA, 2019; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

#### *Número de iodo*

É definido como o número de miligramas de iodo adsorvido de uma solução aquosa por 1g de carvão ativado quando a concentração de iodo residual é 0,02mg. O número de iodo não fornece necessariamente uma medida de capacidade do carvão adsorver outras espécies. Este parâmetro está relacionado a adsorção em microporos, ou seja, moléculas de diâmetro menor que 1nm (BISCOLA, 2019; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

#### *Cinética de adsorção*

A cinética de adsorção consiste na taxa de remoção do adsorvato do soluto em função do tempo, que varia com parâmetros físicos e químicos do adsorvente, do adsorvato e da solução. A cinética de adsorção pode ser conduzida por processos distintos como a transferência de massa externa, em que ocorre a transferência de moléculas da solução para superfície externa do adsorvente, difusão no poro e difusão na superfície (HADI et al., 2015)

O estudo cinético é importante pois determina o tipo de mecanismo a ser utilizado no processo de adsorção e auxilia na definição das condições ótimas de aplicação. Existem vários modelos cinéticos, porém os mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (GAO et al., 2020).

A equação de pseudo-primeira ordem, proposta por Lagergren (LAGERGREN, 1898), descreve sistemas líquido-sólido, baseando-se na capacidade adsorviva do sólido. Sua forma linearizada é descrita pela Equação 1.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$$

nde:

$q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$q_t$ : quantidade adsorvida no tempo ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$k_1$ : constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

A equação de pseudo-segunda ordem é baseada na adsorção de equilíbrio da fase sólida e determina o desempenho do processo adsorvivo em toda a faixa de contato. Sua forma linearizada é descrita pela Equação 2

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2)$$

Onde,

$k_2$ : é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

### *Isotermas de adsorção*

As isotermas de adsorção são empregadas para avaliar a capacidade de adsorção de um adsorvente. Os modelos matemáticos das isotermas auxiliam na determinação da quantidade máxima de uma substância que o adsorvente consegue adsorver. Existem vários modelos matemáticos que avaliam essa capacidade de adsorção, mas os dois mais utilizados são as isotermas de Freundlich e Langmuir, que descrevem a relação entre adsorvato e adsorvente.

A equação de Langmuir é a mais simples e mais utilizada. Baseia-se no conceito da adsorção acontecer em monocamadas, ou seja, a ligação dos sítios ativos ocorre homogeneamente na superfície do adsorvente, sendo assim todas as espécies interagem com apenas um tipo de sítio, não alternando os sítios e não interagindo entre si.

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

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

Onde:

$q_e$ : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$q_{max}$ : quantidade máxima adsorvida ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorbato na solução em equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );

Freundlich foi um dos primeiros a criar uma equação que se relaciona a quantidade de material adsorvido no adsorvente com a concentração de adsorbato de forma empírica. A isoterma de Freundlich se fundamenta no conceito de adsorção em multicamadas e se aplica em sistemas heterogêneos, devido ao decréscimo na energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorbato, caracterizando os vários tipos de sítios ativos. Segundo Biscola (2019) a isoterma de Freundlich é representada pela Equação 5.

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

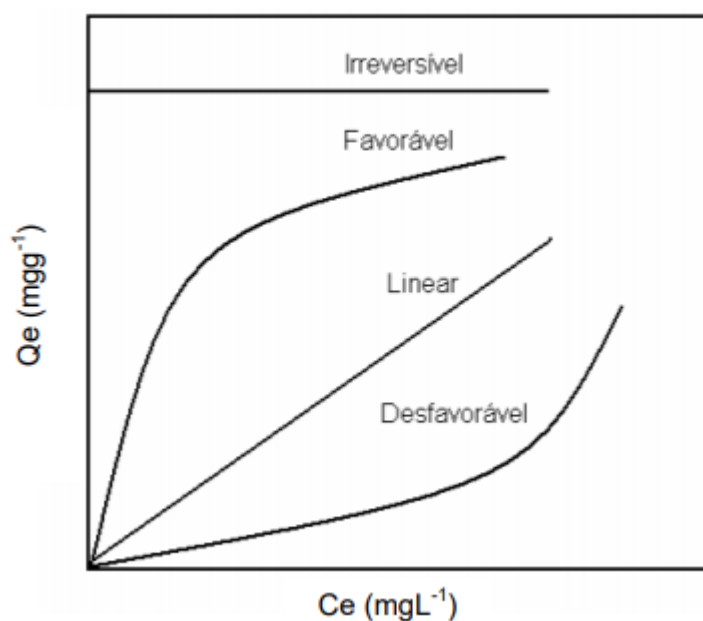
Onde:

$K_f$ : parâmetros empíricos de Freundlich;

$n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Quanto maior o valor de  $K_f$ , maior a capacidade do carvão adsorver o adsorbato. Enquanto, se estabilizar os valores de  $C_e$  e  $K_f$ , quanto maior o valor de  $n$  mais intensa será a afinidade entre adsorvente e o adsorbato. No entanto, quando o valor de  $n$  for muito superior, a adsorção passará a ser dependente de  $C_e$  e a isoterma tenderá a ser horizontal. Enquanto, valores muito baixos de  $n$ , geram uma ligação muito fraca do processo adsorativo, e a isoterma apresentará uma inclinação com a horizontal.

Na Figura 3 pode-se observar os tipos mais comuns de isotermas encontradas em materiais carbonosos.



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

### 3.3.2. Processos Oxidativos avançados (POA's)

Várias tecnologias são utilizadas no tratamento de efluentes industriais, porém essa escolha deve ser apropriada ao perfil da indústria, dos produtos utilizados e do produto gerado.

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 (Tabela 6).

**Tabela 6** - Potencial de redox de alguns agentes oxidantes

Agente Oxidante	Potencial Redox (V)
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36

Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

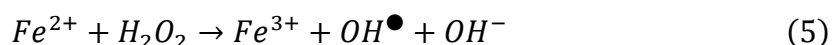
---

Fonte: Holanda, 2020.

Cirino *et al.*, (2020) afirmam que os Processos Oxidativos Avançados se destacam-se por sua capacidade de oxidar quase todo o material oxidável, presente nos corpos de água, abrangendo todas as classes específicas ou grupo de compostos. Os POA's são processos que tem como princípio a geração do radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), através da redução do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Este radical é considerado uma espécie química de alto poder oxidante, o que possibilita a degradação de vários compostos orgânicos e outros compostos oxidáveis em um curto espaço de tempo.

#### *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 1 (GALLARD & LAAT, 1998).



O processo Fenton aplicado ao tratamento de efluentes já teve sua eficiência provada em diversos estudos, esta eficiência pode ser potencializada com a utilização de luz solar. Este processo é chamado de Foto-Fenton, pois quando os complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  são expostos a luz, resulta na redução de  $\text{Fe}^{3+} + \text{luz} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , 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).



#### *POA's Fotoquímicos (Reatores fotoquímicos)*

Os POA's fotoquímicos combinam a irradiação UV com agentes oxidantes fortes 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 ou destruir poluente através de três reações:

- Foto-decomposição por irradiação UV, excitação e degradação de moléculas de poluente;
- Oxidação por ação direta de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e/ou O<sub>3</sub>;
- Oxidação por fotocatalise com dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) que leva a formação de radicais de hidroxila.

A fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por irradiação UV, é o processo similar ao citado anteriormente na Equação 2, onde o peróxido de hidrogênio é fotolisado ocasionando a quebra da ligação O-O na molécula H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gerando assim os radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>) (ARAÚJO *et al.*, 2016; CIRINO *et al.*, 2020).

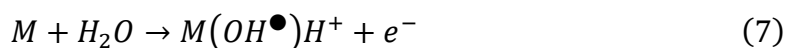
Nos processos que combinam ozônio e irradiação UV (O<sub>3</sub>/UV) são produzidos radicais hidroxila (HO<sup>•</sup>) o que aumenta a degradação da matéria orgânica. A adição de peróxido de hidrogênio neste processo aumenta a taxa de geração de radicais de hidroxila, acelerando assim a degradação de poluentes (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 de fonte artificial ou luz solar (ANGELO *et al.*, 2013).

Moreira *et al.* (2019) afirmam em sua pesquisa que, a eficiência dos processos fotoquímicos depende da quantidade de fótons incidentes na solução que, por sua vez, é influenciada pela configuração do reator.

### *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 3) (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 (adsorção química);

- Não ativo ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e DDB): não possuem sítios catalítico ativo para sua adsorção em meio aquoso, o eletrodo não participa da reação anódica direta de orgânicos. Ocorre adsorção física do  $\text{OH}^\bullet$  na superfície do eletrodo e os compostos orgânicos são mineralizados a  $\text{CO}_2$ .

#### *POA's Sonoquímicos*

Estes processos utilizam 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 radicais que degradam substâncias químicas orgânicas (ARAÚJO *et al.*, 2016; BATISTA, 2019).

#### **3.4. Legislação aplicável ao tratamento de efluentes de laticínios**

A fiscalização, controle do tratamento e disposição final de efluentes, feita pelos órgãos ambientais, é essencial para inibir e minimizar possíveis impactos ambientais, especialmente nos corpos hídricos. Contudo, no Brasil não existe legislação que regulamente especificamente os padrões de lançamentos de efluentes oriundos de indústrias de laticínios.

O estado da Paraíba dispõe da Norma Técnica nº 301/88 (SUDEMA, 1988), que estabelece critérios e padrões para o lançamento de efluentes líquidos. No entanto, é um documento antigo e que não passou por atualizações no decorrer dos anos, contendo um número restrito de parâmetros de qualidade com padrões estabelecidos.

A AESA/PB (Agência Executiva de Gestão das Águas) utiliza como base para fiscalização a Resolução CONAMA nº430/2011 (BRASIL, 2011), que complementa a Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005), 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 5, 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 7 - Padrões nacionais para o lançamento de efluentes em corpo d'água**

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>CONAMA 430/2011</b>	<b>COPAM Nº1/2008</b>
<b>Padrões de emissão</b>			
pH	-	5 a 9	6-9
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%	-
DQO	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>		180
Ferro dissolvido	mg.L <sup>-1</sup>	≤ 15	-
Cloreto	mg.L-1	≤ 250	-

\*Não deve exceder a 3°C na zona de mistura.

## **4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS GERAIS**

O desenvolvimento experimental deste estudo foi conduzido no Laboratório de Fontes Renováveis de Energia (LABFREN) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), localizado em Campina Grande – PB.

### **4.1. Matéria-prima**

O efluente utilizado nesta pesquisa foi fornecido por uma indústria processadora de laticínios, localizada no cariri paraibano, efluente este que foi coletado de lagoa de estabilização. Foi coletado cerca de 20 litros do efluente em garrafa de polietileno previamente higienizada, onde após a coleta foi fracionado em porções de 500mL e 1000mL e essas porções foram congeladas, visando manter todas as s originais do efluente evitando ao máximo a sua degradação. A cada dia de experimento, uma porção proporcional ao que seria utilizado era descongelada.

O carvão ativado foi adquirido em comercio local. Antes de cada ensaio de caracterização o CA era previamente seco por no mínimo 1 hora a 105°C, para que a umidade não interferisse nos resultados.

### **4.2. Demanda química de oxigênio (DQO)**

A demanda química de oxigênio do efluente será feita com o intuito de comparar a capacidade de tratamento do efluente utilizado, avaliando a capacidade de remoção (%) da concentração de DQO, e será conduzido pelo método colorimétrico de refluxo fechado com auxílio de bloco digestor , segundo a metodologia padrão (APHA; AWWA, 2017). Para análise das amostras e leitura da DQO será realizada em espectrofotômetro UV-VIS *Agilent Technologies*, com cubeta de quartzo de 1,0 cm.

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

### **4.3. Cinética de Adsorção**

O experimento foi conduzido em estufa de circulação orbital, em tubos tipo Falcon de 50 mL, onde foi adicionado em cada frasco, 0,2g de carvão ativado comercial e 25 mL do efluente de laticínio previamente filtrado, onde ficaram em agitação oscilante

constante com temperaturas de 25, 35 e 45°C, em intervalos de tempo pré-determinados (2, 5, 8, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 720, 1440 minutos), foram retiradas alíquotas da solução e filtradas. A partir do filtrado obtido, foi determinado a concentração de DQO residual, utilizando a metodologia descrita no tópico 4.2.

Os dados experimentais obtidos foram aplicados aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e ajustados aos modelos matemáticos Langmuir e Freundlich. Estes modelos foram utilizados para obter a relação entre as concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e na fase sólida.

#### 4.4. Determinação da extensão da reação Fenton para tratamento do efluente

##### lático

O planejamento do tipo DCCR  $2^3 + 6$  pontos axiais + 3 experimentos no ponto central, foi utilizado no presente estudo com o intuito de avaliar a influência das variáveis independente sobre as dependentes na ação da aplicabilidade da solução Fenton no tratamento do efluente lácteo.

**Tabela 8** - Níveis de variáveis independentes do planejamento fatorial

Variáveis Independentes	Níveis		
	-1	0	+1
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ml/L)</b>	1,0	1,25	1,50
<b>Fe<sup>2+</sup> (g/L)</b>	0,25	0,625	1,0
<b>Tempo (min)</b>	45	60	75

Com o objetivo de reduzir a quantidade de experimentos, o planejamento irá auxiliar na preparação da solução Fenton e no controle do tempo de contato solução/efluente por meio das variáveis independentes concentração de peróxido de hidrogênio (g/L), concentração de sulfato ferroso (g/L) e tempo de reação (min), buscando obter resultados esperados em relação a degradação da matéria orgânica do efluente, mensurada pela variável dependente concentração de DQO (unidade) e conforme metodologia citada no tópico 4.2.

**Tabela 9** - Níveis e condições para execução dos ensaios

<b>Experimentos</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g/L)</b>	<b>Fe<sup>2+</sup> (g/L)</b>	<b>Tempo (min)</b>
<b>1</b>	1,0 (-1)	0,25 (-1)	45 (-1)
<b>2</b>	1,50 (+1)	0,25 (-1)	45 (-1)
<b>3</b>	1,0 (-1)	1,0 (+1)	45 (-1)
<b>4</b>	1,50 (+1)	1,0 (+1)	45 (-1)
<b>5</b>	1,0 (-1)	0,25 (-1)	75 (+1)
<b>6</b>	1,50 (+1)	0,25 (-1)	75 (+1)
<b>7</b>	1,0 (-1)	1,0 (+1)	75 (+1)
<b>8</b>	1,50 (+1)	1,0 (+1)	75 (+1)
<b>9</b>	1,25 (0)	0,625 (0)	60 (0)
<b>10</b>	1,25 (0)	0,625 (0)	60 (0)
<b>11</b>	1,25 (0)	0,625 (0)	60 (0)

#### 4.5. Etapas do tratamento do efluente lácteo

As condições impostas nos 11 tratamentos obtidos por meio do delineamento experimental serão submetidas ao seguinte fluxograma:

1. A princípio o efluente será filtrado em funil de Büchner com papel filtro qualitativo e leito de areia (1mm);
2. As alíquotas do efluente filtrado serão colocadas em contato com as soluções Fenton onde ficará sob agitação e exposição a luz solar com tempo de reação pré-determinados pelo planejamento experimental. Parte das amostras resultantes serão armazenadas para posteriores análises;
3. Após reação Foto-Fenton a outra parte da mistura Fenton/efluente será submetido a filtração em leito de carvão ativado comercial, sendo armazenadas após processo adsorativo para posteriores análises.

#### 4.6. Análise estatística

Os dados das caracterizações do efluente lácteo *in natura*, efluente lácteo submetido ao processo Foto-Fenton e efluente lácteo submetido ao processo Foto-Fenton mais adsorção com carvão ativado comercial serão submetidos ao delineamento

inteiramente casualizado e as médias comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, utilizando o programa Assistat versão 7.7.

No planejamento experimental, os efeitos das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes serão avaliados mediante análise estatística utilizando o programa computacional Statistica versão 7.0, buscando obter tabela de efeitos, tabelas de ANOVA e superfície de resposta.

## **5. RESULTADOS**

Os resultados e a discussão desses resultados obtidos no presente trabalho serão discutidos em três etapas, em formato de artigos científicos a serem submetidos a revistas especializadas:

1 – Avaliação da extensão do tratamento de efluentes de laticínios por Processos Oxidativos Avançados tipo Fenton-Fotocatalisado;

ARTIGO I – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICINIO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO TIPO FENTON-FOTOCATALISADO

2 – Avaliação da extensão do tratamento de efluentes de laticínios por bio-adsorção em carvão ativado:

ARTIGO II – EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA DA REDUÇÃO DE DQO EM EFLUENTES DE LATICÍNIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

3 – Tratamento de efluente de laticínio pela associação sequenciada do Processo Oxidativo Avançado tipo Fenton-Fotocatalisado com bio-adsorção em carvão ativado.

ARTIGO III – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICINIO POR PROCESSO FENTON-FOTOCATALISADO ACOPLADO A UM PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.

## 6. REFERÊNCIAS

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.

AHMAD, T. et al. **Treatment and utilization of dairy industrial waste: A review** *Trends in Food Science and Technology* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2019.

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.

ALVES, M. P. et al. Soro de leite : tecnologias para o processamento de coprodutos whey : technologies for coproducts production. p. 212–226, 2014.

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, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 2011.

APHA; AWWA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23ed. Washington: WEF, 2017.

ARAÚJO, K. S. et al. 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**, v. 11, n. 2, p. 387–401, jun. 2016.

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.

BATISTA, G. R. **Estudo da degradação do paracetamol (acetaminofeno) por fotocatalise heterogênea**. 2019. 59f. Trabalho de Conclusão de Curso (Grauaçãoção em Engenharia Química). Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2019.

BERTELLA, F.; LOPES, C. W.; PERGHER, S. B. C.; FINGER, P. H.; DALLAGO, R. M., & PENHA, F. G. Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho. **Perspectiva Erechim**, v. 37, p. 27-35, 2013.



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.

BRANDÃO, A. C. T.; QUEIROZ, V.; SILVA, R. G. C. Síntese E Caracterização De Carvão Ativado Quimicamente Com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> E NaOH À Partir Da Casca De Pequi (Caryocar Brasiliense). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 60945–60962, 2020.

BRUGUERA-CASAMADA, C. et al. Advantages of electro-Fenton over electrocoagulation for disinfection of dairy wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, 2019.

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.

CHENG, Y. et al. Characterizing the mechanisms of gas-phase elemental mercury adsorption with iodine-impregnated activated carbons using Brunauer-Emmett-Teller analysis, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray absorption near-edge structure analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126225, 15 dez. 2020.

CIRINO, M. M. M.; ROCHA, L. M.; SILVA, M. R. A. Tratamento de efluentes aplicando combinações de processos convencionais e processos oxidativos avançados. **Rev. Augustus**, v. 24, n. 49, p. 24–37, 2020.

CORAPCIOGLU, M. O.; HUANG, C. P. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. **Water Research**, v. 21, n. 9, p. 1031–1044, 1 set. 1987.

DALLA VILLA, R.; APOLINÁRIO DA SILVA, M. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Quim. Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799–1803, 2007.

DAVARNEJAD, R.; NIKSERESHT, M. **Dairy wastewater treatment using an electrochemical method: Experimental and statistical study**. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. v. 775

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. **Agência de Informação Embrapa Agronegócio do Leite**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/Abertura.html>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

FENTON, H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FIEMG. **Guia técnico ambiental da indústria de laticínios**. 2013.

FIGUEIREDO, T. C. F. et al. Caracterização físico-química dos efluentes de uma indústria de laticínios. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, p. 10, 2015.

FRAISOLI, D. **Tratamento físico e químico de efluente de laticínios com o uso de coagulantes orgânicos**. 2019. 71f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019.

GALLARD, J. H.; LAAT, L. B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de compose's organiques par FeII/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Me'canismes re'actionnels et mode'lisat'ion. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 263–268, 1998.

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.

GONÇALVES, B. Z. **Tratamento de efluente de laticínio em reator de leito estruturado aeróbio**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

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. et al. Microalgae-biorefinery with cascading resource recovery design associated to dairy wastewater treatment. 2019.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3–4, p. 171–193, 1 mar. 1999.

HOLANDA, R. DA S. O. **Avaliação da eficiência do processo eletroquímico no tratamento do efluente de uma fábrica de sorvetes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas, Macéio, 2020.

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.

JANCZUKOWICZ, W. et al. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4199–4205, 2007.

KAZAK, O. et al. Preparation of chemically-activated high surface area carbon from waste vinasse and its efficiency as adsorbent material. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 189–197, 15 dez. 2018.

LIMA, N. S. **Oxidação eletroquímica de glifosato padrão e em formulação comercial contido em efluentes aquosos**. Aracaju: Universidade Tiradentes – UNIT, 2018.

LOURES, C. C. A. **Estudo da Aplicação de UV/FENTON (Fe<sup>2+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no Tratamento de Efluentes de Laticínio**. 2011. 229f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

MAGANHA, M. F. B. Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 46, n. 2, p. 257–290, 2008.

MANZOLI, L. et al. Cosmetic wastewater primary treatment by fenton process and final polishing adsorption. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 24, p. 13, 2020.

MCATEER, P. G. et al. Reactor configuration influences microbial community structure during high-rate, low-temperature anaerobic treatment of dairy wastewater. **Bioresource Technology**, v. 307, n. March, p. 123221, 2020.

MELANI, L. B.; STRÖHER, G. R.; STRÖHER, G. L. Estudo Comparativo Das Isotermas De Langmuir E Freundlich Em Carvão De Casca De Coco Verde Com Carvão Comercial Ativado / Comparative Study of Langmuir and Freundlich Isotherms on Green Coconut Shell Charcoal With Commercial Activated Carbon. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 22840–22851, 2021.

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

MOREIRA, A. J. et al. Caracterização de reator fotoquímico para aplicações em processos oxidativos avançados Reactor photochemical characterization for application in advanced oxidative process. **Acta Brasiliensis**, v. 3, n. 3, p. 124–130, 2019.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: [s.n.]. v. 1

PATRÍCIO, A. R.; BOAS, R. M. R. P. V.; GALDINO, M. T. Gerenciamento e tratamento de efluentes líquidos da produção de produtos de laticínios de qualidade superior com dimensionamento de uma estação de tratamento de efluentes a ser implantada em uma indústria localizada em Uberaba-MG, Brasil / Management and . **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 4, p. 37278–37292, 2021.

QUEIROZ, L. S. et al. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110868, 15 set. 2020.

RUSTUM, R.; AKBAR, S.; ADELOYE, A. J. Dairy wastewater treatment option for rural settlements by vermi-biofiltration. **International Journal of GEOMATE**, v. 18, n. 67, p. 33–38, 2020.

SAMBARAJU, S.; LAKSHMI, V. S. Materials Today : Proceedings Eco-friendly treatment of dairy wastewater using garbage enzyme. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 5–8, 2020.

SANTOS, V. H. J. M. et al. Multivariate Analysis of Digital Images As an Alternative To Monitor Dye Degradation By the Fenton Process. **Química Nova**, v. 43, n. 5, p. 599–606, 2020.

SARKAR, B. et al. Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse. **Desalination**, v. 195, n. 1–3, p. 141–152, 2006.

SHAHROKHI-SHAHRAKI, R. et al. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. **Chemosphere**, v. 264, p. 128455, 1 fev. 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.

SILVA, A. C. G.; MEDEIROS, R. C.; TREVISAN, G. D. M. Start-up de um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (uasb) tratando efluente de indústria de laticínios. v. 7, p. 572–590, 2018.

SILVA, D. J. P. **Sistema de gestão ambiental para a indústria de laticínios**. 2011. 194f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos): Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

SILVA, E. S. C. D. A. E et al. Equilíbrio de adsorção do corante rodamina b em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1051–1058, 10 set. 2017.

TONHELA, M. A. et al. Degradação eletroquímica e eletroquímica fotoassistida de efluentes lácteos. **II encontro de desenvolvimento de processos agroindustriais**, 2017.

VALVERDE, R. P. et al. Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de fenton e fotocatalise heterogênea (doi:10.5216/reec.V11i1.34861). **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 11, n. 1, 1 fev. 2016.

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.

## **ARTIGO I – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO TIPO FENTON-FOTOCATALISADO**

### **Resumo**

Com o aumento da produção industrial, há de forma direta um aumento na geração de resíduos, como nas indústrias de beneficiamento de leite que tiveram um forte incremento no volume de efluente gerado, com o agravante de produzir um efluente complexo e com alta carga orgânica, que se descartado sem o devido tratamento pode comprometer a sobrevivência da biota dos cursos de água. Os processos oxidativos avançados (POA's) são, potencialmente, uma das principais tecnologia a serem usadas no tratamento de efluentes, em especial a do tipo Fenton-Fotocatalisado (FF). O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência e otimizar o processo FF no tratamento de efluente de laticínio. O efluente bruto foi caracterizado quanto a condutividade, pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos (totais, solúveis totais) e óleos e graxas. Por meio de planejamento experimental foi analisado a variação das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o tempo da reação, onde avaliou-se a influência dessas três variáveis na remoção de DQO. Por meio de análise estatística, verificou-se que todas as variáveis foram estatisticamente significativas e o modelo usado teve um coeficiente de determinação de 0,97, confirmado que o modelo foi bem ajustado. As condições ideais para remoção de DQO, que atingiu 79% foram obtidas em 60 minutos,  $0,625 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,829 \text{ mL.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Palavras-chaves:** Fenton-Fotocatalisado; Remoção de DQO; Tratamento estatístico; Tratamento de efluentes.

### **Abstract:**

With the increase in industrial production, there is a direct increase in waste generation. This is what happens with the milk processing industries, with the great aggravation of producing a complex effluent with a high organic load, which, if discarded without proper treatment, can compromise the survival of biota in water courses. Advanced oxidative processes (POA's) are one of the main technologies used in the treatment of effluents, especially the Fenton-Photocatalyzed (FF) type. The objective of this work was to evaluate the efficiency and optimize the FF process in the treatment of dairy effluent. The raw effluent was characterized for conductivity, pH, chemical oxygen demand (COD), solids (total, total soluble) and oils and greases. Through an experimental design, the

variation of the concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the reaction time were analysed, where the influence of these three variables in the removal of COD was evaluated. Through statistical analysis, it was found that all variables were statistically significant, and the model used had a coefficient of determination of 0.97, confirming that the model was well adjusted. The ideal conditions for COD removal, which reached 79%, were obtained in 60 minutes,  $0.625 \text{ g.L}^{-1}$  of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $0.829 \text{ mL.L}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Keywords:** Fenton-Photocatalyzed; COD removal; Statistical treatment; Wastewater treatment.



## 1. Introdução

A água é um recurso indispensável para a indústria de alimentos, pois para o processamento de alimentos são necessárias grande quantidade de água para resfriamento, incorporação nos produtos, limpeza e outras etapas de processamento, o que a torna uma das maiores geradoras de efluentes.

Em muitos países, a indústria de laticínios é considerada a maior fonte águas residuais devido à alta produção. Por produzir uma grande variedade de produtos como leite, queijo, manteiga, iogurtes, dentre outros, resulta em um efluente de composição variada e complexa. Geralmente, os efluentes de laticínio contêm alta concentração de materiais orgânicos, incluindo carboidratos, lipídios, proteínas, que contribuem para uma alta demanda química de oxigênio (DQO). Esse tipo de efluente contribui para a eutrofização da água por ser um resíduos altamente nutritivo, o que permite o rápido crescimento de algas e bactérias, consumindo assim grande quantidade do oxigênio disponível no ambiente aquático, o que pode causar a morte de animais e plantas (SAMAL; DASH; BHUNIA, 2018; WANG; SERVENTI, 2019).

Processos oxidativos avançados (POA's) tem se tornando uma opção interessante para remoção de compostos orgânicos de águas residuais e apresentam vantagens no tratamento de efluentes mais complexos, como é o caso dos laticínios. Nesses processos ocorre a mineralização de grande parte dos contaminantes orgânicos e através de uma série de reações químicas os contaminantes presentes no efluente são transformados em dióxido de carbono, água e ânions(CASADO, 2019; FIGUEIREDO *et al.*, 2015) .

Entre os POA's encontra-se o processo Fenton-Fotocatalisado, que consiste na geração de radicais de hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) pela decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) catalisado por  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido, onde apresenta grande eficiência na remoção de uma gama alta de compostos orgânicos. A irradiação solar aumenta a eficiência da degradação dos compostos orgânicos (HEIDARI *et al.*, 2021; SANDOVAL; SALAZAR, 2021).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência na remoção da carga de orgânica de efluente da indústria de laticínios, tratado com o processo oxidativo avançado (POA), tipo Fenton-Fotocatalisado, avaliando o efeito da concentração da solução Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e do tempo sobre o processo.

## **2. Metodologia**

### **2.1. Matéria-prima**

O efluente utilizado nesta pesquisa foi fornecido por uma indústria processadora de laticínios, localizada no cariri paraibano, efluente este que foi coletado de lagoa de estabilização. Foi coletado cerca de 20 litros do efluente em garrafa de polietileno previamente higienizada, onde após a coleta foi fracionado em porções de 500mL e 1000mL e essas porções foram congeladas, visando manter todas as s originais do efluente evitando ao máximo a sua degradação. A cada dia de experimento, uma porção proporcional ao que seria utilizado era descongelada.

### **2.2. Caracterização do efluente**

O efluente bruto foi caracterizado de acordo com parâmetros físico-químicos convencionais seguindo metodologia APHA & AWWA, (2017).

#### **2.2.1. Condutividade e pH**

A determinação da condutividade e pH foi obtida por de leitura direta em condutivímetro e pHmetro portátil da marca KKMOON, modelo Tri-meter previamente calibrado.

#### **2.2.2. Demanda química de oxigênio (DQO)**

A demanda química de oxigênio do efluente bruto foi determinada por oxidação catalisada da matéria orgânica e inorgânica oxidável, por dicromato de potássio em meio ácido, segundo metodologia padrão (APHA & AWWA, 2017). O DQO foi determinado por leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-Vis - Cary 60 - Agilent Technologies, por leitura em  $\lambda = 600$  nm.

#### **2.2.3. 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 será determinado segundo a equação 4.

$$ST = \frac{(M-M_0)}{V} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

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

M<sub>0</sub>: massa inicial da capsula de porcelana;

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

V: volume de amostra (mL).

#### 2.2.4. Sólidos Suspensos Totais (SST)

Um papel filtro devidamente seco e pesado será utilizado na filtração a vácuo de uma quantidade conhecida de amostra do efluente. O papel utilizado será levado para evaporação em estufa a 105°C, até obtenção de massa constante. Para cálculo será utilizada a equação 5.

$$SST = \frac{(M-M_0)}{V} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

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

M<sub>0</sub>: massa inicial do papel filtro;

M: massa do filtro com amostra após secagem (g);

V: volume de amostra (mL).

#### 2.2.5. Concentração de óleos e graxas

A concentração de óleos e graxas foi determinada pelo método utilizando clorofórmio seguindo a metodologia descrita por Curbelo (2002), com resultados obtidos através de leitura utilizando Espectrofotômetro UV-VIS Agilent Technologies. A partir de concentrações diferentes de óleo, conhecidas, foi feita uma curva de calibração (abs *versus* concentração), para detectar o comprimento de onda que apresente pico significativo, então esse comprimento de onda foi utilizado para determinar a concentração de óleo presente na amostra. Esse procedimento inicial tem a finalidade de padronizar a determinação do teor de óleo e graxa.

### 2.3. Preparo das soluções Fenton

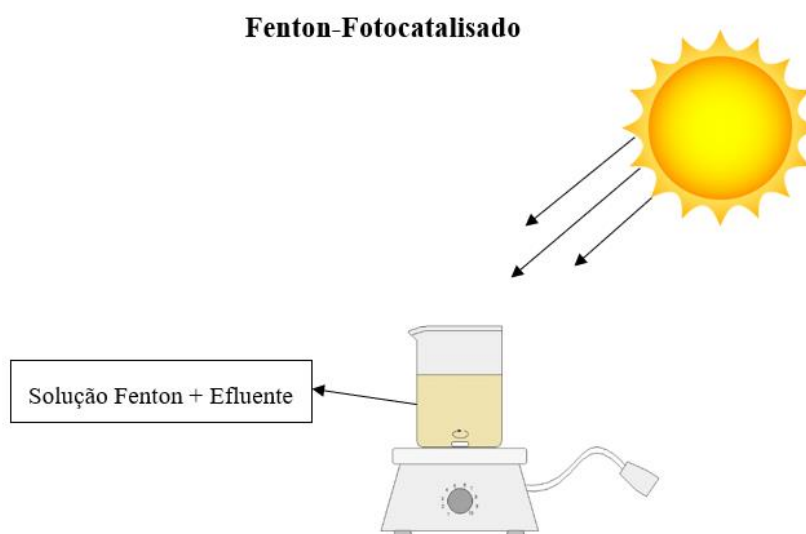
Conforme mostrado na Tabela 1, o planejamento tipo DCCR  $2^3 + 6$  pontos axiais + 3 pontos centrais, onde o efeito das variáveis independentes foi investigado em cinco níveis diferentes. A variável resposta analisada foi o teor de orgânicos residuais após o tratamento Fenton-Fotocatalisado, em forma de % remoção de DQO.

**Tabela 1** – Parâmetros independentes e níveis no planejamento DCCR

Parâmetros	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,829	1,0	1,25	1,50	1,67
Fe <sup>2+</sup>	0,015	0,25	0,625	1,0	1,27
Tempo	34	45	60	75	85

### 2.4. Ensaios de degradação

Os experimentos foram realizados em Reator de Vidro de 100mL, onde eram adicionados 20mL da solução Fenton e 20mL de efluente. O pH foi ajustado para faixa de 2,5 a 3,0. Então, as amostras eram mantidas sob agitação por agitadores magnéticos e expostos a luz solar. O tempo de agitação seguiu o planejamento experimental. A Figura 1 mostra o sistema reacional onde ocorreu o ensaio.



**Figura 1** – Esquema de POA tipo Fenton-Fotocatalisado

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização do efluente

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para todos os parâmetros do efluente de laticínio comparando com duas legislações vigentes no Brasil para emissão de efluentes.

**Tabela 210** – Caracterização do efluente de laticínio

Parâmetro	Unidade	Efluente	CONAMA	COPAM
			430/2011	Nº1/2008
pH	-	7,17	5-9	6-9
Sólidos totais (ST)	mg.L <sup>-1</sup>	500	-	-
Sólidos suspensos totais (SST)	mg.L <sup>-1</sup>	3703,33	-	100
DQO	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	630,8	-	180
Óleos de graxas	mg.L <sup>-1</sup>	613,58	*	-
Condutividade	µS/m	5,7	-	-

\* Limite de Óleos e graxas para lançamento de efluentes: a) óleos minerais: até 20mg/L e Óleos vegetais e gorduras até 50mg/L.

Como o estado da Paraíba não tem uma legislação própria que indique os padrões de lançamentos de efluente, os dados obtidos foram comparados com Normas técnicas de outros estados, para se avaliar a qualidade do efluente para o lançamento em corpos hídricos. A norma mineira (COPAM Nº 1/2008), indica um limite de DQO de 180 mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, logo o valor encontrado de 630,8mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> está 250% acima do permitido. Já a norma pernambucana, NT Nº 2/2001 da CPRH, não define limite de lançamento, porém exige que laticínios reduzam, no mínimo, em 60% a carga orgânica (DQO) do efluente.

#### 3.2. Aplicação do POA

A Tabela 2, mostra os resultados obtidos após tratamento Fenton-Fotocatalisado realizados seguindo planejamento experimental.

**Tabela 3** – Resultados de remoção de orgânicos após tratamento Fenton-Fotocatalisado

Experimento	Concentrações		Tempo (min)	% Remoção de orgânicos
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml.L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (g.L <sup>-1</sup> )		

1	1,0	0,25	45	58,18
2	1,0	0,25	75	61,27
3	1,5	0,25	45	62,73
4	1,5	0,25	75	64,78
5	1,0	1,0	45	63,69
6	1,0	1,0	75	68,29
7	1,5	1,0	45	55,49
8	1,5	1,0	75	58,70
9	0,829	0,625	60	79,30
10	1,67	0,625	60	74,21
11	1,25	0,015	60	57,60
12	1,25	1,25	60	67,82
13	1,25	0,625	34	43,12
14	1,25	0,625	85	50,97
15	1,25	0,625	60	73,74
16	1,25	0,625	60	75,09
17	1,25	0,625	60	74,29

Segundo a Tabela 2, observa-se uma redução de 79,30% ,na concentração de DQO, para as condições descritas no experimento de número 9, o que mostra resultado superior ao encontrado por Dias et al. (2018), que empregou o processo oxidativo avançado em efluente de laticínio, utilizando como reagentes o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), conseguindo um redução máxima de 50,8% do valor inicial de DQO. Enquanto que Correa et al. (2019), atingiu uma remoção de 92%, utilizando uma combinação de tratamento do mesmo tipo de efluente, a flotação e emprego em reator de leito fixo.

### 3.3. Análise estatística dos resultados

Na análise de variância (ANOVA), os termos significativos foram identificados com um nível de confiança de 95%. Os resultados da ANOVA estão na Tabela 4, com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,97$ , onde observa-se que as três variáveis de entrada: Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tempo, apresentam efeitos significativos sobre a porcentagem de remoção

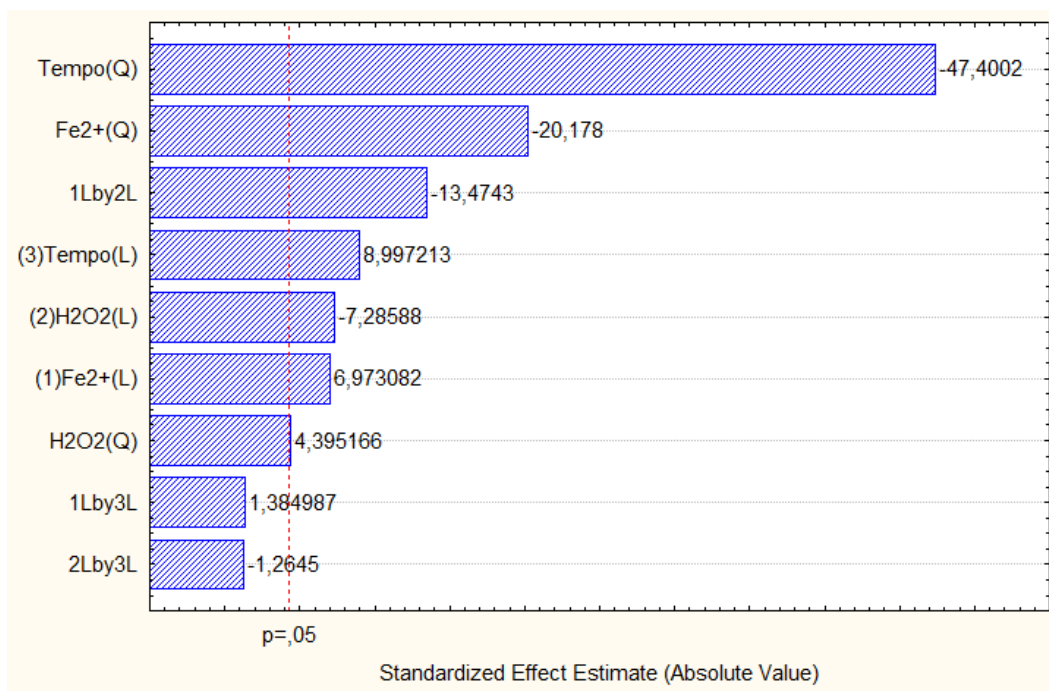
de DQO, a um nível de significância de 5%, no tratamento Fenton-Fotocatalisado com luz solar. A interação entre o tempo e as concentrações de:  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , não foram significativas estatisticamente.

**Tabela 4** – Análise de variância para planejamento composto central

<b>Fator</b>	<b>Soma quadrática</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Média quadrática</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1) <math>\text{Fe}^{2+}</math> (L)</b>	22,381	1	22,381	48,624	0,019953
<b><math>\text{Fe}^{2+}</math> (Q)</b>	187,404	1	187,404	407,152	0,002447
<b>(2) <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> (L)</b>	24,434	1	24,434	53,084	0,018322
<b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math> (Q)</b>	8,891	1	8,891	19,317	0,048065
<b>(3) Tempo (L)</b>	37,260	1	37,260	80,950	0,012129
<b>Tempo (Q)</b>	1034,147	1	1034,147	2246,778	0,000445
<b>1L by 2L</b>	83,567	1	83,567	181,558	0,005463
<b>1L by 3L</b>	0,883	1	0,883	1,918	0,300314
<b>2L by 3L</b>	0,736	1	0,736	1,599	0,333455
<b>Falta de ajuste</b>	38,439	5	7,688	16,702	0,057450
<b>Erro puro</b>	0,921	2	0,460		
<b>Total</b>	1486,016	16			

ANOVA; Var.:%Rem DQO; R-sqr=,97351; Adj:,93946 (Fenton-Fotocatalisado.sta) 3 factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Pure Error=,46028 DV: %Rem DQO

Todas as variáveis de entrada mostraram-se estatisticamente significativas tanto em termos quadráticos (Q) quanto em termos lineares (L) do processo, e apenas a interação entre a concentração do  $\text{Fe}^{2+}$  com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Observando o parâmetro p, nota-se que a variável Tempo foi a que apresentou maior influência no processo.

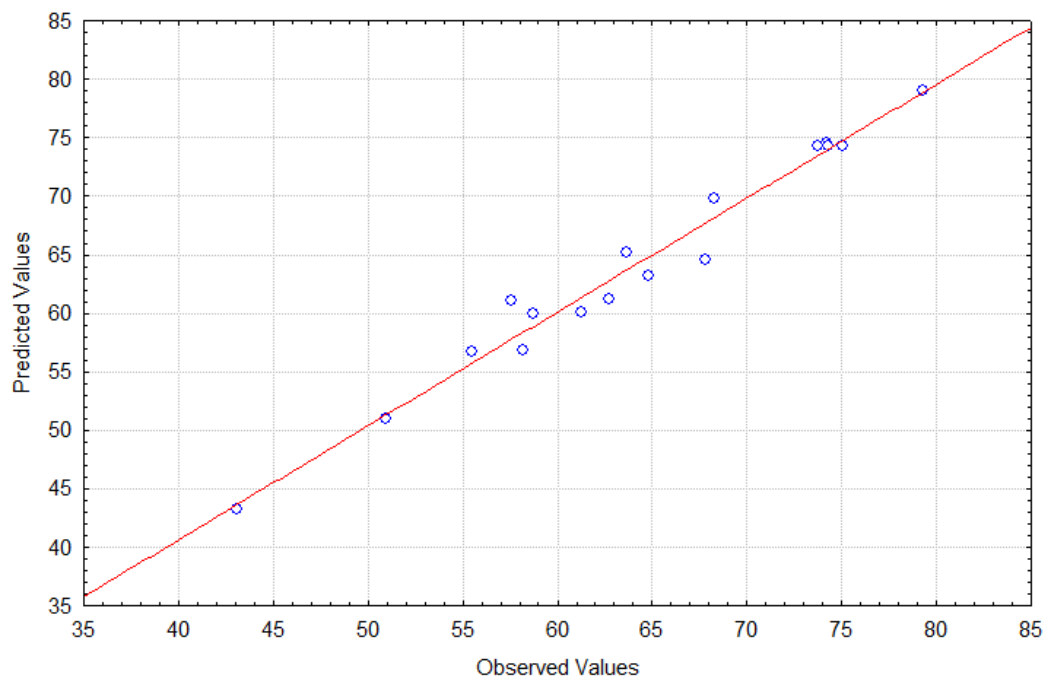


**Figura 2** – Diagrama de Pareto para remoção de DQO em efluente de laticínios.

Analisando o efeito das variáveis independentes sobre a variável dependente, remoção de DQO, por meio de diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 3, pode-se observar os maiores efeitos sobre a variável dependente são causados pelas variáveis tempo e concentração de do íon ferroso na solução Fenton. Observa-se que para as três variáveis independentes, um aumento dessas variáveis provoca uma redução no valor da DQO e que os termos quadráticos (Q) das variáveis analisadas Tempo e  $Fe^{2+}$ , apresentaram respectivamente, maior significância estatística. Ou seja, um aumento no tempo de tratamento e na concentração de  $Fe^{+2}$  na solução Fenton, contribuirá efetivamente para uma maior eficiência do processo favorecendo uma maior redução na DQO.

Foi plotado um gráfico valores observados *versus* valores previstos para verificar a equação do modelo (Figura 4), onde mostra uma concordância entre os valores reais e previstos, o que implica dizer que o modelo pode ser usado para estimar valores de DQO no tratamento utilizado.





**Figura 3** - Comparação das respostas previstas com as respostas observadas para aplicação do Fenton-Fotocatalisado na % remoção de DQO

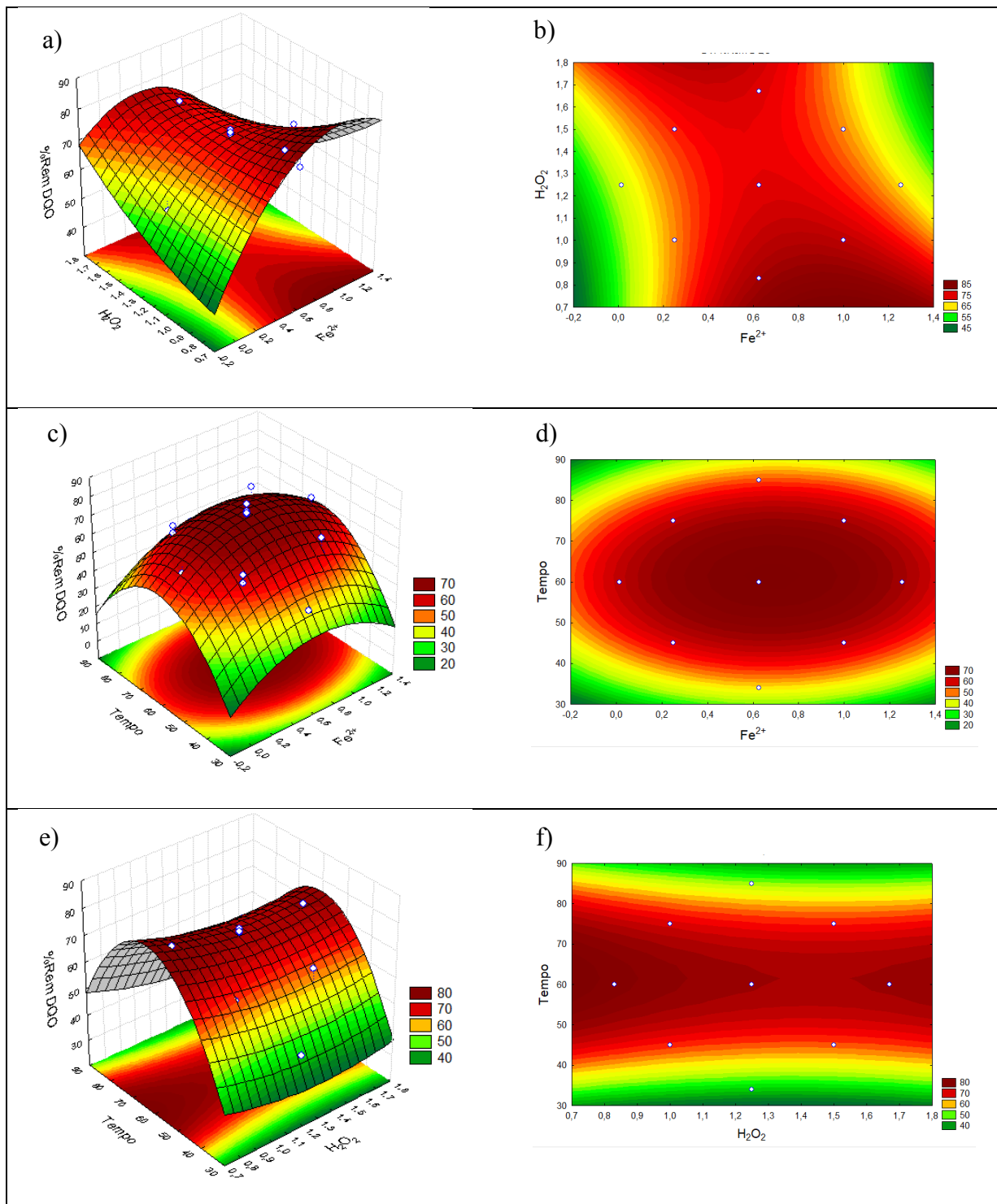
A equação final obtida em termos de variáveis reais para a eficiência de remoção de DQO é a seguinte:

$$\% \text{ Rem (DQO)} = 74,29 + 2,57 \cdot X_1 - 8,37X_1^2 - 2,67 \cdot X_2 + 1,77 \cdot X_2^2 + 3,99 \cdot X_3 - 18,78 \cdot X_3^2 - 6,46 \cdot (X_1 \times X_2) + 0,66 \cdot (X_1 \times X_3) - 0,60 \cdot (X_2 \times X_3)$$

Onde:  $X_1 = \text{Fe}^{2+}$ ;  $X_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ ;  $X_3 = \text{Tempo}$ .

O modelo apresentado na Equação 3, mostra 97,35% do comportamento dos fatores estudados ( $R^2 = 0,9735$ ), e confirma que o valor máximo explicável dos dados é de 93,94%, causado pela interferência do erro puro (0,460) que não apresentou significância estatística para o nível analisado.

Nas representações gráficas na Figura 3, estão expostas as superfícies de resposta e as correspondentes curvas de nível.



**Figura 4 - Superfície de resposta e curva de níveis para redução de DQO via processo Fenton-Fotocatalisado**

Através das análises da superfície de resposta e da curva de níveis que foram plotados em função da interação  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ , é possível observar que ocorre uma redução maior de DQO na faixa de 0,6 a 1,4 de concentração de sulfato ferroso e nos maiores valores trabalhados para o peróxido de hidrogênio.

### 3.4. Efeito dos fatores adotados

#### 3.4.1. Tempo de reação

O processo Foto-Fenton inclui três reações principais: geração de radicais  $\bullet\text{OH}$ , oxidação da matéria orgânica e regeneração de íons de  $\text{Fe}^{2+}$ . A etapa de geração do radical  $\bullet\text{OH}$  é onde limita a razão. A oxidação da matéria orgânica é uma reação muito rápida, e boa parte é oxidada nos primeiros 10 minutos de reação. A regeneração dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  é um processo mais longo podendo levar minutos ou horas (MAHTAB *et al.* 2021).

No presente estudo, foi considerado um intervalo de 34 a 85 minutos. A ANOVA sugere que o tempo de reação é um fator significativo nesta faixa. O aumento do tempo de reação aumentou a eficiência na remoção da DQO, o tempo ideal de reação foi atingido em 60 minutos, porém sua interação com as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  não foi estatisticamente significativa (Figura 3 – c, d, e, f).

#### 3.4.2. Concentração de $\text{Fe}^{2+}$

Os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  agem como catalisadores para reduzir o peróxido de hidrogênio a  $\bullet\text{OH}$  que oxida a matéria orgânica. A concentração desses íons é de grande importância em qualquer sistema Fenton. Kang *et al.* (2002) observaram que a oxidação da matéria orgânica tende a ser limitada pois o consumo de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre rapidamente durante o início da reação. Em contraste, se essa concentração for aumentada além de um nível ideal para eliminar os radicais  $\bullet\text{OH}$ , pode diminuir a eficiência de remoção da DQO. Uma dosagem excessiva de ferro também pode aumentar os sólidos dissolvidos do efluente, o que vai exigir um tratamento adicional desse efluente (MAHTAB *et al.* 2021).

A influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na remoção de DQO é mostrado na Figura 3 (a), (b), (c) e (d). Neste estudo a concentração variou de  $0,015 \text{ mg.L}^{-1}$  até  $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$ . A remoção de DQO do efluente de laticínio aumentou com o aumento da dosagem de sulfato de ferro até certo ponto, atingindo sua remoção máxima de DQO com a concentração de  $0,625 \text{ mg.L}^{-1}$ .

#### 3.4.3. Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$

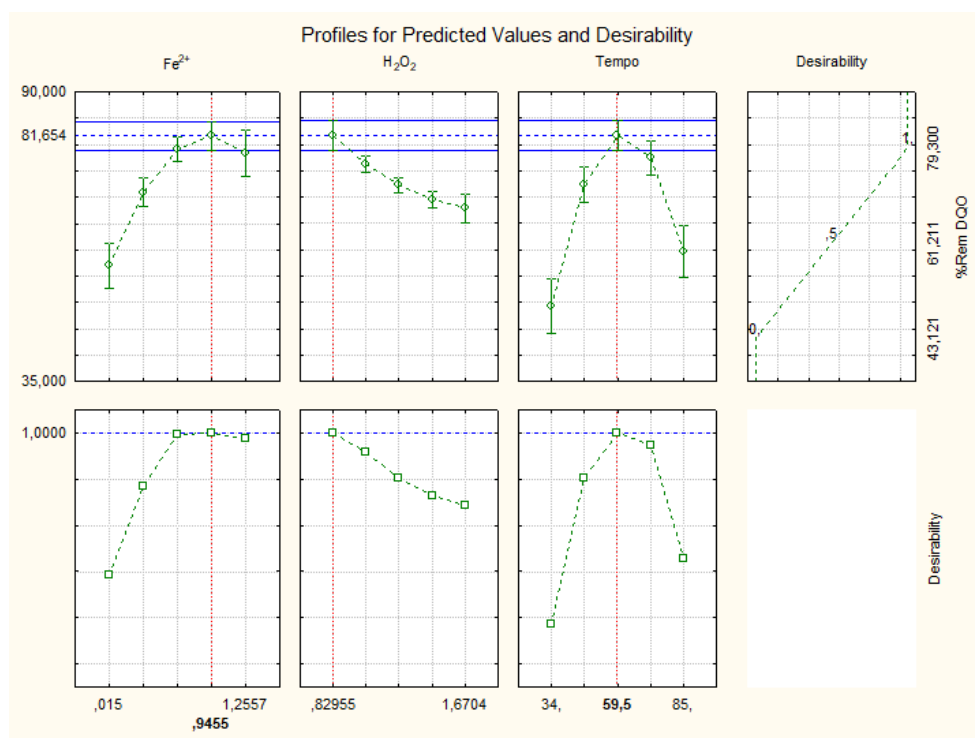
A influência da concentração de Peroxido de Hidrogênio na remoção da matéria orgânica foi um fator estatisticamente significativo no processo. Haber e Weiss (1934)

concluíram que a reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  é uma reação de segunda ordem em razões de  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  mais baixa, mas é de ordem zero em razões mais altas. No entanto esse fator não se aplica ao tratarmos efluentes de laticínios, por ser um efluente de composição variável. Além disso, uma elevada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  leva a formação de bolhas e excesso de gás oxigênio que pode dificultar o processo de sedimentação (MAHTAB *et al.* 2021).

Neste estudo, essa concentração variou de  $0,829 \text{ ml.L}^{-1}$  a  $1,67 \text{ ml.L}^{-1}$ , e a maior eficiência foi atingida na menor concentração de peróxido de hidrogênio, porém em dosagens maiores também foi obtido um grande percentual de remoção de orgânicos, comprovado pela redução da taxa de DQO, numa faixa onde a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  está acima de  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ , contribuindo para a formação do radical como mostra a Figura 3 (a) e (b). A interação com o tempo não foi um fator estatisticamente significativo Figura 3 (e) e (f). A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  teve uma influência pequena na remoção de DQO, como podemos observar na ANOVA (Tabela 4), onde o valor de p foi mais o mais próximo de 0,05.

### 3.5. Otimização do processo

A figura 5 mostra os gráficos da função desejabilidade, que faz uma previsão estatística dos valores das variáveis independententes para se obter uma maior redução dos orgânicos presentes, para as faixas analisadas e para o modelo ajustado.



**Figura 5** – Perfil de valores previstos/otimizados e da função de desejabilidade para o planejamento composto central

Observa-se na Figura 5 as condições ótimas para uma remoção maior da concentração de orgânicos residuais, sendo eles: solução Fenton feita com concentrações de são 0,9455 g.L<sup>-1</sup>, 0,82955 ml.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente e tempo de agitação e exposição a luz solar de 59,5 minutos. A partir desses resultados podemos constatar que, a maior % de remoção de DQO atingida seria de 81,654%.

Comparando com o estudo desenvolvido por Martins (2018), onde o autor otimizou o tratamento Fenton, aplicando em efluente da indústria cafeeira, constatou que uma solução feita a partir de 200mg.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> e 5mL.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoveria uma redução de 53,04% da concentração de DQO.

#### 4. Conclusões

Todas as variáveis avaliadas foram estatisticamente significativas dentro dos intervalos adotados e as condições ideais para remoção acima de 79% foram obtidas em 60 minutos, 0,625 g.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> e 0,829 mL.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O tempo de reação foi a variável que mais influenciou estatisticamente o processo, em 34 e 85 minutos, o menor e maior tempo de reação analisado respectivamente, notou-se que não teve efeito positivo no processo.

O aumento da concentração de Fe<sup>2+</sup> aumentou a porcentagem de remoção, embora a maior dosagem não apresentou efeito positivo ao processo.

A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi a variável que menos influenciou na remoção de orgânicos do efluente.

O processo Fenton-Fotocatalisado representa uma excelente alternativa para o tratamento de efluente oriundo de laticínios.

#### 5. Referências bibliográficas

CASADO, J. Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

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 Disponível em: <<https://proceedings.science/p/108630>>. Acesso em: 20 jul. 2021

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.

FIGUEIREDO, T. C. F. et al. Caracterização físico-química dos efluentes de uma indústria de laticínios. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, p. 10, 2015.

HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. **Royal Society**, v. 147, n. 861, p. 332–351, 1934.

HEIDARI, M. R. et al. Evaluation and start-up of an electro-Fenton-sequencing batch reactor for dairy wastewater treatment. **Water Resources and Industry**, v. 25, p. 100149, 1 jun. 2021.

KANG, N.; LEE, D. S.; YOON, J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. **Chemosphere**, v. 47, n. 9, p. 915–924, 1 jun. 2002.

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.

MARTINS, T. D. O. **Tratamento de efluente da indústria cafeeira por meio de processos oxidativos avançados**. Londrina: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

SAMAL, K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. Design and development of a hybrid macrophyte assisted vermifilter for the treatment of dairy wastewater: A statistical and kinetic modelling approach. **Science of The Total Environment**, v. 645, p. 156–169, 15 dez. 2018.

SANDOVAL, M. A.; SALAZAR, R. Electrochemical treatment of slaughterhouse and dairy wastewater: Toward making a sustainable process. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, p. 100662, 1 abr. 2021.

WANG, Y.; SERVENTI, L. Sustainability of dairy and soy processing: A review on wastewater recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117821, 10 nov. 2019.

## ARTIGO II – EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA DA REDUÇÃO DE DQO EM EFLUENTES DE LATICÍNIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

**Resumo:** As águas residuais têm sido um grande problema ambiental, uma vez que apresentam uma composição complexa e tóxica e quando são despejadas sem o devido tratamento, podem causar grandes danos ao meio ambiente. O processo de adsorção com carvão ativado é uma das tecnologias que vêm sendo estudada para minimizar esses impactos. O presente trabalho apresenta um estudo de caracterização do carvão, avaliando os modelos cinéticos, estudos de equilíbrio e parâmetros termodinâmico para a adsorção para efluente de laticínio em três temperaturas (25, 35 e 45°C). A cinética de adsorção foi descrita mais precisa pelo modelo de pseudo-segunda ordem mostrando nível de coeficiente de confirmação  $R^2$  de 0,99 para as três temperaturas. Os dados de equilíbrio foram bem ajustados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, que indicaram um carvão homogêneo. Para os parâmetros termodinâmicos demonstraram que o processo de adsorção é não-espontâneo e endotérmico, de natureza química, porém é um processo mais favorável nas temperaturas de 25 e 35°C.

**Palavras-chave:** Adsorção; Modelagem Cinética; Isotermas de Adsorção; Tratamento de efluentes; carvão ativado.

**Abstract:** Wastewater has been a major environmental problem since it has a complex and toxic composition and when it is discharged without proper treatment, it can cause great damage to the environment. The adsorption process with activated carbon is one of the technologies that have been studied to minimize these impacts. The present work presents a study of coal characterization, evaluating the kinetic models, equilibrium studies and thermodynamic parameters for adsorption to dairy effluent at three temperatures (25, 35 and 45°C). The adsorption kinetics was described more precisely by the pseudo-second-order model showing a confirmation coefficient  $R^2$  of 0.99 for the three temperatures. The equilibrium data were well-fitted for the Langmuir and Freundlich isotherms, which indicated homogeneous charcoal. For thermodynamic parameters, they showed that the adsorption process is non-spontaneous and endothermic, of chemical nature, but it is a more favourable process at temperatures of 25 and 35°C.



**Keywords:** Adsorption; Kinetic Modeling; Adsorption Isotherms; Wastewater treatment; activated charcoal.

## 1. Introdução

O crescimento exponencial das atividades industriais e agrícolas, tem aumentado significativamente as quantidades de contaminantes despejados nas águas superficiais e subterrâneas. Vários métodos vêm sendo abordados procurando soluções que destinem melhor os efluentes gerados nas indústrias. No entanto a maioria das técnicas de tratamento são limitadas e de alto custo o que restringem sua aplicação (SHAHROKHI-SHAHRAKI *et al.*, 2021)

A indústria de alimentos é um dos setores que mais consomem água e gera efluentes líquidos por unidades de produção (PATRÍCIO; BOAS; GALDINO, 2021). Os efluentes de laticínios são um dos principais segmentos deste setor, pois produzem uma quantidade alta de efluentes com elevada quantidade de matéria orgânica, pois esses efluentes são originados durante as etapas do processo produtivo o que o leva a conter resíduos de leites, detergentes, desinfetantes, além da presença de lipídios, fosforo, óleos e graxas (DIAS *et al.*, 2018). Uma técnica que pode ser empregada para a remoção desses contaminantes é a adsorção em carvão ativado.

A adsorção é uma técnica físico-química eficaz na remoção de diversos contaminantes e é uma das mais empregadas atualmente, e consiste no emprego de um material poroso que interaja quimicamente, ou fisicamente, com o poluente em fase aquosa. Diversos materiais podem ser usados como adsorvente como o carvão ativado (CA), porém necessitam de avaliação das suas propriedades adsorptivas (BRANDÃO; QUEIROZ; SILVA, 2020).

As isotermas avaliam a capacidade de adsorção de um material, e são encontradas baseando-se em procedimentos experimentais que consistem em colocar adsorventes em contato com gases ou líquidos, e a partir daí pode-se estimar a quantidade de material que foi adsorvido (MELANI; STRÖHER; STRÖHER, 2021).

Os carvões ativados são materiais carbonáceos que possuem ampla aplicação em processos industriais (KAZAK *et al.*, 2018). São utilizados principalmente como adsorventes para remoção de íons metálicos, compostos orgânicos e algumas espécies tóxicas de efluentes (CORAPCIOGLU; HUANG, 1987).

Os carvões ativados (CA) são produzidos a partir de processos de carbonização e ativação de biomassa animal ou vegetal e podem ser comumente encontrados no comércio, tendo em vista que tem uma vasta aplicação, e qualquer biomassa vegetal com quantidades significantes de celulose e lignina pode ser utilizada na produção de carvão ativado e o uso de resíduos industriais, o que torna o carvão ativado uma alternativa viável e de baixo custo utilizada para produção desse adsorvente. (QUEIROZ *et al.*, 2020).

Neste contexto, esse trabalho tem como objetivo avaliar o uso de carvão ativado comercial na redução do DQO de efluente de laticínio, por biosorção, caracterizando o carvão e aplicando estudos cinéticos e termodinâmicos.

## **2. Material e métodos**

### **2.1. Matéria-prima e insumos**

O efluente utilizado nesta pesquisa foi fornecido por uma indústria processadora de laticínios, localizada no cariri paraibano, efluente este que foi coletado de lagoa de estabilização. Foi coletado cerca de 20 litros do efluente em garrafa de polietileno previamente higienizada, onde após a coleta foi fracionado em porções de 500mL e 1000mL e essas porções foram congeladas, visando manter todas as s originais do efluente evitando ao máximo a sua degradação. A cada dia de experimento, uma porção proporcional ao que seria utilizado era descongelada.

O carvão ativado (CA) foi adquirido no comercio local, que foi escolhido por ser de fácil acesso a qualquer indústria e por ter baixo custo.

### **2.2. Caracterização do carvão ativado**

Para realizar a caracterização do carvão ativado, ele foi previamente seco em estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , antes de todos os ensaios, a fim de retirar qualquer umidade que interferisse nas análises.

### 2.3. Teor de água

Foi determinado por gravimetria conforme a Norma Internacional TAPPI, 1992. Os resultados foram expressos em porcentagem na base úmida, de acordo com a Equação 6.

$$U(\%) = \frac{(P_i - P_f)}{P_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

U: umidade (%) ou Teor de água (%);

P<sub>i</sub>: Peso inicial da amostra (g);

P<sub>f</sub>: Peso final da amostra (g).

### 2.4. Mesoporosidade do carvão

A mesoporosidade, conforme a norma ASTM D2652/76, foi determinada através da adsorção do corante azul de metileno. Onde as amostras foram submetidas a uma agitação em shaker, a temperatura ambiente e a concentração remanescente do azul de metileno foi obtida a partir da leitura das absorvâncias em Espectrômetro marca Agilent UV-Vis Cary 60, em um comprimento de onda de 660 nm. A quantidade de azul de metileno adsorvida foi calculada segundo a Equação 2.

$$Q = \frac{C_o - C}{m} \times V \quad (2)$$

Onde:

C<sub>o</sub>: concentração inicial de azul de metileno (mg.L<sup>-1</sup>);

C: concentração final de azul de metileno (mg.L<sup>-1</sup>);

m: massa de carvão ativado (g);

V: volume da solução de azul de metileno

### 2.5. Microporosidade – Número de iodo

A determinação do n° de iodo foi realizada com base na norma ABNT MB-3410, onde a relação entre a massa de carvão ativado e solução de HCl foi de 1:10 (m/V) e, após a

dição do iodo titulou-se com solução de tiosulfato de sódio com solução de amido como indicador. O número de iodo, em mg/g, foi calculado seguindo-se a Equação 3 a seguir:

$$\frac{X}{M} = \frac{a - (2,2 \times B \times V_a)}{p} \quad (3)$$

Onde:

X/M: número de iodo;

A: normalidade da solução de iodo 0,1N (0,05mol/L) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;

B: normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N (0,05mol/L) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

V<sub>a</sub>: volume total de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação (mL);

p: massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g).

## 2.6. pH de ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

O procedimento para a análise do pH<sub>PCZ</sub> consistiu em adicionar 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (GUILARDUCI *et al.*2006). Após 24 h as soluções foram filtradas e o pH final da solução foi determinado. O pH<sub>PCZ</sub> corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão. Todos os testes foram realizados em triplicata.

## 2.7. Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões

Aplicando a metodologia baseada no método de Boehm. Para estimar a quantidade de grupos ácidos uma massa de CA permaneceu em contato por 24h em recipiente fechado em soluções padronizadas de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub> (0,1 mol/L), em frascos, sob agitação e temperatura ambiente, por um período de 24 h. Finalizado o tempo de contato titulou-se 10 mL 15 mL e 20 mL do sobrenadante de cada solução de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, respectivamente, com HCl a 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, utilizando como indicador

a fenolftaleína. O mesmo procedimento foi realizado usando uma solução de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para determinar a quantidade de grupos básico totais. Onde após decorrido o tempo de contato, titulou-se 10 mL do sobrenadante com NaOH a 0,1 mol.L<sup>-1</sup> usando a fenolftaleína como indicador. As análises foram realizadas em triplicata.

Os grupos básicos na superfície do carvão foram determinados aplicando a Equação 4.

$$mEq_{grupos} = V_T \times N_b \frac{(V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (4)$$

Onde:

V<sub>b</sub> e V<sub>am</sub>: volumes da solução padrão NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> gastos na titulação da amostra e na titulação do branco (mL);

V<sub>T</sub>: volume do HCL 0,1 mol L<sup>-1</sup> adicionado a amostra (mL);

V<sub>al</sub>: volume da alíquota retirada após centrifugação (mL);

N<sub>b</sub>: concentração de NaOH (Eq.L<sup>-1</sup>).

A quantidade de cada grupo ácido em termos de miliequivalente (mEq) foi determinada a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco de acordo com a Equação (4). Sendo VT o volume da solução de NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaOH tomado inicialmente para realizar cada experiência.

GC = volume do bicarbonato de sódio

GL = volume de carbonato de sódio – volume de bicarbonato de sódio

GF = volume hidróxido de sódio – volume carbonato de sódio.

## 2.8. Difração de Raios X (DRX)

O carvão ativado foi analisado pelo método do pó, utilizando o difratômetro de raios-X da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,02 $\theta$  e tempo por passo de 1s, com velocidade de varredura de 2° min. com ângulos de 5°  $\leq$  2 $\theta$   $\leq$  50°.

## 2.9. Caracterização do efluente

O efluente bruto foi caracterizado de acordo com parâmetros físico-químicos convencionais: condutividade, pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST) e concentração de óleos e graxas, seguindo metodologia APHA & AWWA, (2017).

## 2.10. Estudos cinéticos

### *Cinética de Adsorção*

O experimento foi conduzido em estufa de circulação orbital, em tubos tipo Falcon de 50 mL, onde foi adicionado em cada frasco, 0,2g de carvão ativado comercial e 25 mL do efluente de laticínio previamente filtrado, onde ficaram em agitação constante, em temperaturas de 25, 35 e 45°C, em intervalos de tempo pré-determinados (2, 5, 8, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 720, 1440 minutos). Após o tempo pré-definido amostras eram retiradas, filtradas e submetidas a determinação de DQO.

Determinou-se a capacidade de remoção pela diferença entre o DQO antes do início do experimento e o DQO final, medido no filtrado (Equação 5).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (5)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$C_o$ : concentração inicial ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );

$V$ : volume da solução (L);

$m$ : massa de adsorvente (g).

Nos dados experimentais obtidos foram aplicados aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A cinética de pseudo-primeira ordem, é representada pela Equação 6 (Ho, 2004), e a cinética de pseudo-segunda ordem é representada pela Equação 7 (Ho & McKay, 1999). Com base nesses modelos, definiu-se a cinética que melhor se ajusta ao adsorvente estudado.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (7)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$q_t$ : quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$k_1$ : constante de equilíbrio de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$ : tempo (min);

$k_2$ : constante de equilíbrio de pseudo-segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

### ***Percentual de remoção***

A Percentagem de Remoção (% Rem), foi obtida através da Equação 8.

$$\% \text{ Rem} = \left( \frac{C_o - C}{C_o} \right) \times 100 \quad (8)$$

Onde:

% Rem: Porcentagem de remoção;

$C_o$ : Concentração inicial  $\text{mg L}^{-1}$ ;

$C$ : Concentração final  $\text{mg L}^{-1}$ .

## **2.11. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich**

### ***Isotermas de adsorção***

Os resultados obtidos na cinética de adsorção foram ajustados aos modelos matemáticos Langmuir (Equação 9) e Freundlich (Equação 10). Estes modelos foram utilizados para obter a relação entre as concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e na fase sólida.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (9)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_{\text{max}}$ : quantidade máxima adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de Langmuir ( $\text{L.g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato na solução em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Onde:

$K_f$ : parâmetros empíricos de Freundlich;

$n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Verificou-se a natureza da adsorção através da determinação do fator de separação ou parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ), calculado a partir da constante de Langmuir ( $K_L$ ) conforme Equação 11.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (11)$$

Onde,  $C_o$  é a concentração inicial da solução.

O parâmetro  $R_L$  indica a curvatura da isoterma de sorção: se  $R_L > 1$ , a isoterma não é favorável; se  $R_L = 1$ , linear;  $0 < R_L < 1$ , favorável;  $R_L = 0$ , irreversível.

## 2.12. Termodinâmica de adsorção

Para determinar os parâmetros termodinâmicos, entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), que indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico, foi usado as Equações 12 e 13.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln Kd \quad (12)$$

$$\ln(Kd) = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (13)$$

Onde:

$Kd$ : coeficiente de distribuição do adsorbato ( $\text{L.g}^{-1}$ );

$T$ : temperatura (K);



R: constante universal dos gases ( $8,314 \times 10^{-3}$  kJ/(K.mol)).

O gráfico de  $\ln(K_d)$  vs  $1/T$  deve ser linear com inclinação da reta ( $-\Delta H/R$ ), e interceptando o eixo y em ( $\Delta S/R$ ), onde é possível encontrar os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ . A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) indica a espontaneidade do processo, logo, se  $\Delta G < 0$ , o processo ocorre espontaneamente a uma temperatura T.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Caracterização do carvão ativado comercial

##### 3.1.1. Teor de água, mesoporosidade de microporosidade

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados referentes a caracterização do carvão ativado comercial, em relação ao teor de umidade (teor de água), mesoporosidade (Índice de azul de metileno – IAM) e microporosidade (número de iodo).

**Tabela 1** - Teor de água, mesoporosidade e microporosidade do carvão ativado comercial

Parâmetros	Teor de água (%)	IAM (mg.g <sup>-1</sup> )	Nº de Iodo (mg.g <sup>-1</sup> )
	4,93	58,0	690,6

O teor de água do CA obtido foi de 4,93%, valor esse superior aos encontrados por Oliveira *et al.* (2015) e Sousa *et al.* (2020), este que foram 2,60% e 4,15%, respectivamente. O valor máximo estabelecido pela norma EB-2133 é de 8% (ABNT, 1991). O teor de umidade influencia diretamente no processo de adsorção, e pode ser controlada por meio de um bom armazenamento do carvão ativado.

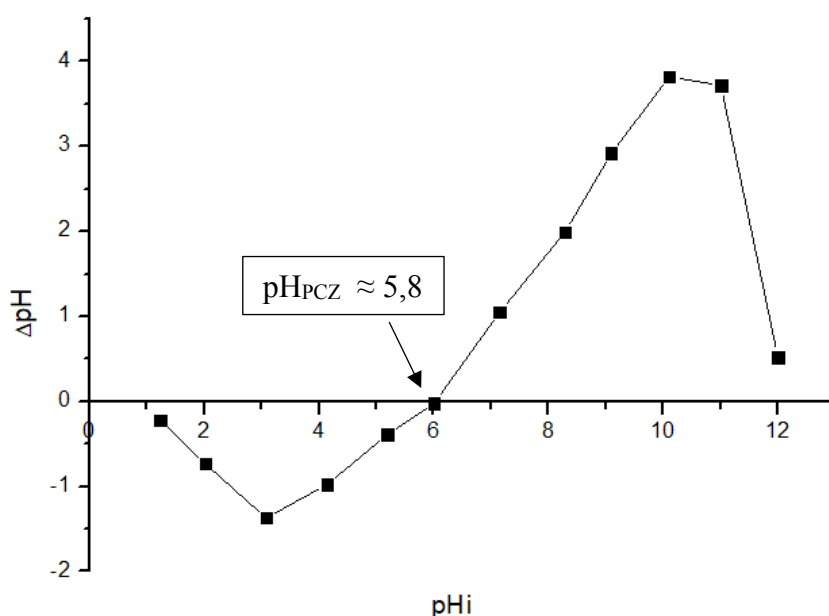
Conforme o resultado apresentado na Tabela 1 e sabendo que o azul de metileno é adsorvido em mesoporos de 2-50nm, o carvão ativado analisado apresentou um índice de azul de metileno (IAM) de 58 mg.g<sup>-1</sup>, enquanto que, alguns autores como Torres Filho *et al.* (2017) que também avaliaram carvões ativados comerciais, obtiveram um valor de 46,8 mg.g<sup>-1</sup> para o CA produtor a partir de babaçu e 149,8 mg.g<sup>-1</sup> para o CA produzido a partir de casca de coco, e Biscola (2019) que reportou valores variando entre 56 mg.g<sup>-1</sup> (carvão de origem vegetal) e 168 mg.g<sup>-1</sup> (carvão de origem mineral). Estes resultados

sugerem que o carvão ativado avaliado neste estudo apresenta uma mesoporosidade inferior quando comparadas aos valores encontrados pelos autores citados. No Brasil, não há legislação para o parâmetro IAM.

Com relação ao número de iodo (microporosidade), observou-se o valor de  $690,6 \text{ mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ , assim estando de acordo com os valores recomendados pela norma brasileira EB 2133/1991 e pela norma inglesa AWWA B600/2010, que estabelecem, no mínimo  $600 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  e  $500 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente, de índice de iodo. Bertella *et al.*, (2013) por exemplo, que também avaliaram um CA comercial, obteve  $767 \text{ mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ , e Oda *et al.* (2021), que avaliaram carvões produzidos a partir de lodo, encontrou  $217,16 \text{ mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  para o carvão não ativado e  $958,54 \text{ mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  para o carvão ativado, mostrando a importância do processo de ativação. Carvões com grande quantidade de microporos irão adsorver moléculas de pequenos tamanhos como a do iodo (aproximadamente  $0,27 \text{ nm}$ ).

### 3.1.2. Ponto de carga zero (PCZ)

A figura 2 mostra a curva utilizada para determinar o PCZ do carvão ativado, e a partir dela foi possível calcular o ponto de carga zero.



**Figura 1** - Ponto de carga zero do carvão ativado

O carvão ativado analisado nesse estudo apresentou  $pH_{PCZ}$  de 5,8, indicando que o CA analisado possui característica levemente ácida, ou seja, ele vai atuar como um ácido de Lewis, sendo mais efetivo na atração de compostos que tenham características básicas, ou seja, que se caracterizem como base de Lewis. O  $Ph_{PCZ}$ , indica que o carvão poderá ter uma ação de sorção efetiva sobre os contaminantes do efluente, visto que o pH apresentado foi de levemente superior a 7,0, mostrando assim um caráter levemente básico.

### 3.1.3. Método de Boehm

Os resultados obtidos na determinação da quantidade de grupos funcionais ácidos e básicos distribuídos na superfície do carvão ativado estão na tabela 9.

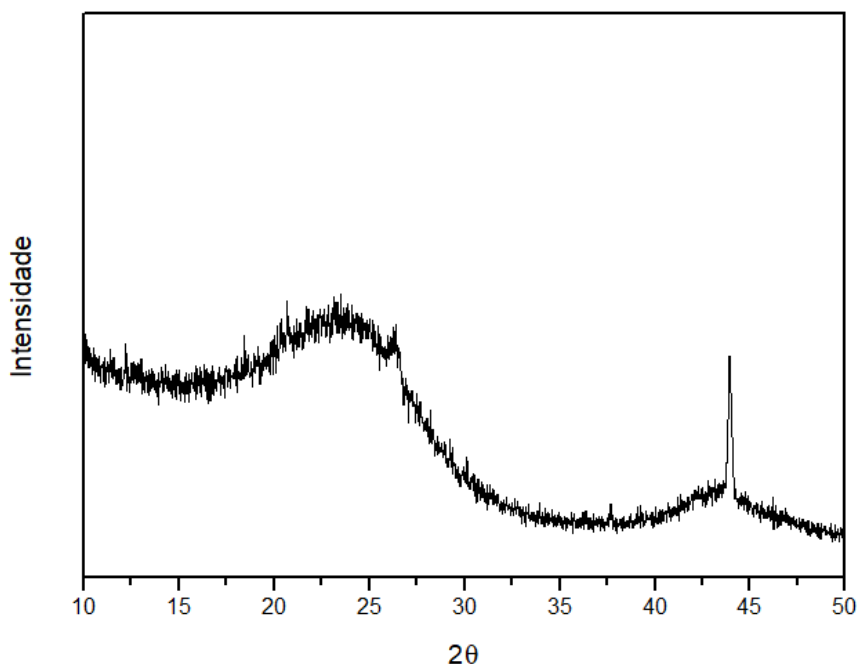
**Tabela 11** - Grupos básicos e ácidos na superfície do carvão ativado

Grupos básicos	Grupos ácidos			
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Totais
0,39	0,53	0,26	0,88	1,67

Os valores encontrados nos grupos funcionais corroboraram com o estudo do PCZ (5,8), visto que no carvão existe uma maior predominância de grupos fenólicos, dando a este adsorvente um caráter ácido mais fraco, ou seja, levemente ácido. Os grupos ácidos estão relacionados aos grupos que contém oxigênio que são formados quando a superfície do carvão é oxidada, tornando essa superfície mais ácida e mais hidrofílica, diminuindo o pH até a estabilização e aumentando a carga superficial (BOEHM, 1994). A temperatura alta a qual o carvão foi submetido no processo de carbonização também influencia no resultado obtido, pois favorece a formação de grupos ácidos (MANZOLI *et al.*, 2020).

### 3.1.4. Difração de raios-x (DRX)

O difratograma de raios-x para o carvão ativado está apresentado na Figura 3.



**Figura 2** - Difratograma de raio-X do carvão ativado

A amostras de carvão apresentou um caráter tipicamente amorfo. O pico difuso entre 20 e 30° ocorre devido a presença de carbono com um certo grau de cristalinidade, como o carbono grafitico que pode ser formado durante a pirólise. Características parecidas foram encontradas por Cheng *et al.*, (2020), onde avaliou em seu estudo carvões que foram ativados com diferentes precursores, sendo o mais semelhante a esse estudo os carvões que foram ativados com Iodeto de Potássio e Iodeto de amônio.

### 3.2. Caracterização do efluente

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos na caracterização do efluente de laticínio bruto coletado.

**Tabela 12** - Caracterização do efluente de laticínio

Parâmetro	Unidade	Efluente
pH	-	7,17
Sólidos suspensos totais (SST)	mg.L <sup>-1</sup>	3703,33

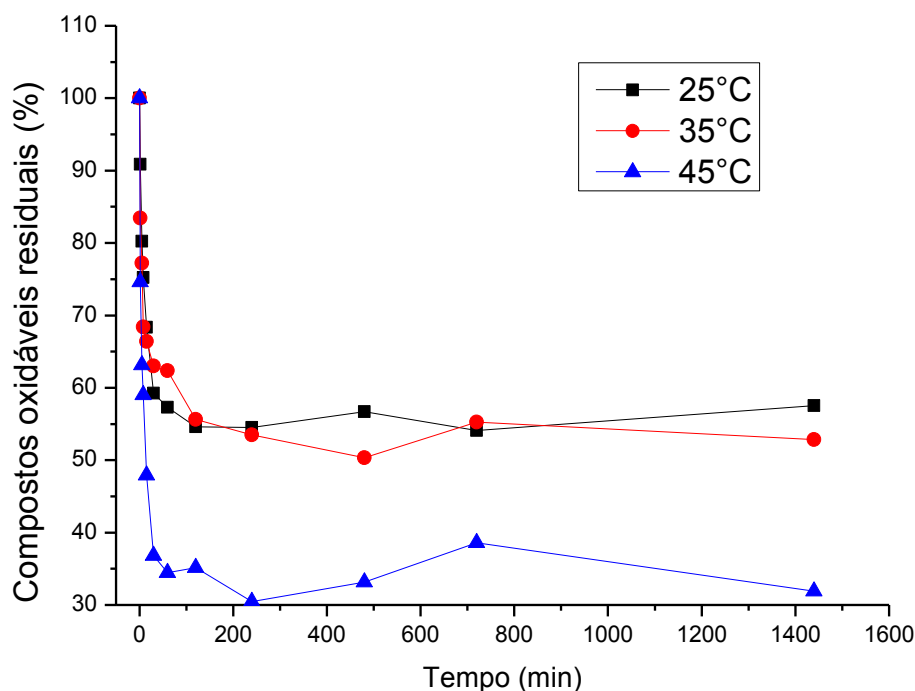
DQO	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	630,8
Óleos de graxas	mg.L <sup>-1</sup>	613,58
Condutividade	μS/m	5,7

---

Observa-se, no efluente coletado, um valor de 3.703,33 mg.L<sup>-1</sup> de SST e uma demanda química de oxigênio de 630,80 mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, com um teor de orgânicos com uma quantidade de 613,58 mg.L<sup>-1</sup> de óleos e graxas, o que caracteriza uma elevada carga orgânica, que para ser degradada naturalmente demandará uma quantidade grande de oxigênio e tempo para uma efetiva oxidação natural, parâmetros que indicam risco do impacto que poderá advir ao meio ambiente, caso aja o seu descarte sem um tratamento mais efetivo.

### **3.3.Cinética de adsorção**

Foi avaliada o percentual de remoção de DQO, em tempos pré-determinados, com temperaturas variando entre os valores de 25, 35 e 45°C. Na Figura 3 estão apresentados os resultados obtidos após a cinética de adsorção.



**Figura 3** - Cinética de adsorção em diferentes temperaturas para efluente de laticínio avaliando a % de remoção de DQO

O processo de adsorção entrou em equilíbrio aos 120 minutos para a temperatura de 25°C, aos 240 minutos para 35°C e com 60 minutos para 45°C. Observa-se também uma sobreposição nas curvas de 25 e 35°C, indicando que essa faixa de temperatura o processo de adsorção manteve, praticamente, o mesmo comportamento, tendo em vista que a diferença de 10°C de uma temperatura para outra, a remoção da matéria orgânica máxima atingida manteve-se num valor de aproximadamente 45%. Já quando a temperatura foi elevada de 35°C para a temperatura de 45°C, esse incremento de 10°C na temperatura provocou um aumento no efeito adsortivo do carvão ativado de cerca de 45% com a adsorção aumentando para cerca de 65% de remoção de matéria orgânica, medido pela redução do DQO no efluente tratado, mostrando que esse processo é mais eficiente em temperaturas maiores.

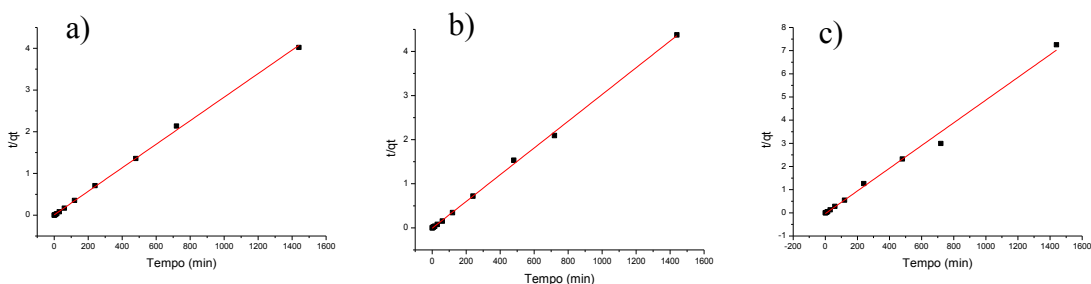
### 3.3.1. Estudos cinéticos

Com os resultados obtidos, aplicou-se então os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o carvão ativado nas três temperaturas trabalhadas (Tabela 8).

**Tabela 413** - Parâmetros cinéticos para perfis de concentração de DQO em efluente de laticínio

Temperatura	$q_e$ exp ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Modelos cinéticos					
		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		K1 ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ teórico ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	K2 ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$Q_e$ teórico ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
25°C	346,6	0,0002	-	0,21	0,0028	343,4	0,99
35°C	333,2	0,0003	-	0,32	0,0031	332,9	0,99
45°C	214,6	0,0004	-	0,24	0,0049	220,7	0,99

Conforme mostrado na Tabela 3, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, para todas as temperaturas avaliadas, visto que o modelo apresentou coeficientes de determinação mais próximos a 1, além disso, o modelo cinético se confirma quando comparamos a quantidade adsorvida calculada ( $q_e$  teórico), com a quantidade adsorvida no equilíbrio, obtidas nos ensaios de cinética ( $q_e$  experimental). Para o modelo pseudo-primeira ordem os valores de  $q_e$  teórico não foram calculados, pois a partir do número de  $R^2$  nota-se que não foi possível se ajustar o modelo. A Figura 7 mostra as curvas ajustadas ao modelo de pseudo-segunda ordem, onde foi traçado uma curva de  $t/qt$  versus  $t$ .



**Figura 5** - Ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem nas temperaturas a) 25°C; b) 35°C e c) 45°C

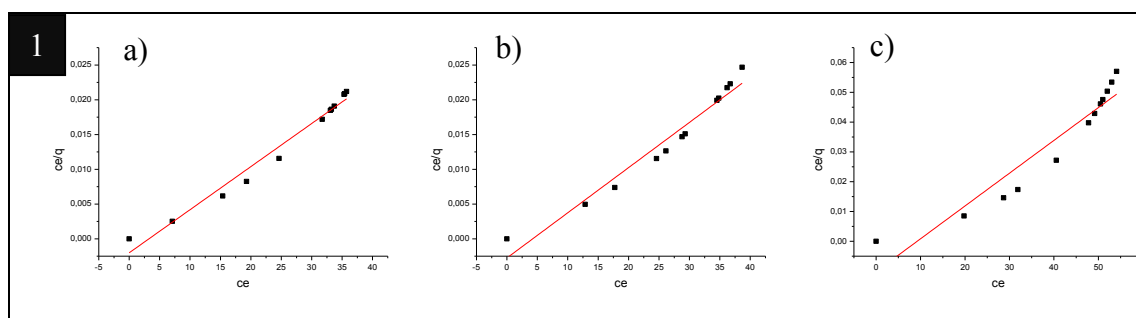
### 3.3.2. Estudo do Equilíbrio

Os parâmetros de isotermas encontrados para a remoção da concentração de DQO para as três diferentes temperaturas (25, 35 e 45°C) estão apresentados na Tabelas 9. No modelo de Langmuir observa-se que o carvão ativado atingiu a sua saturação a partir do valor encontrado para  $q_{m\acute{a}x}$ , neste momento o carvão não tem mais capacidade de continuar adsorvendo. Quanto ao fator de separação ( $R_L$ ), as três temperaturas apresentaram valores entre 0 e 1, indicado que o processo é favorável (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

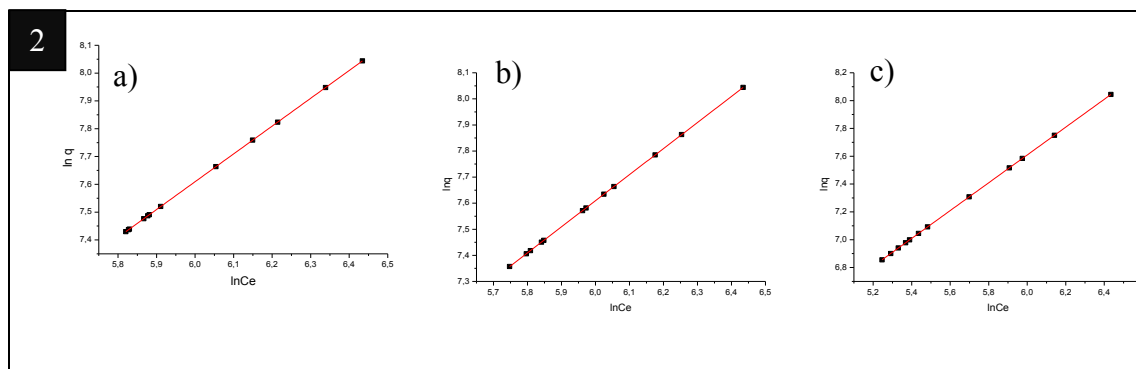
**Tabela 5** - Valores das constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich

Temperatura	Modelos						
	Langmuir				Freundlich		
	Q <sub>máx</sub>	KL	R <sup>2</sup>	RL	n	Kf	R <sup>2</sup>
25°C	1666,67	0,37	0,977	0,0053	1	4,99	1
35°C	1666,67	0,22	0,959	0,0074	1	4,99	1
45°C	909,09	0,13	0,908	0,0146	1	4,99	1

Para o modelo de Freundlich pode-se observar que não existe interação entre as moléculas e pelo valor de n ser igual 1, implica dizer que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção.



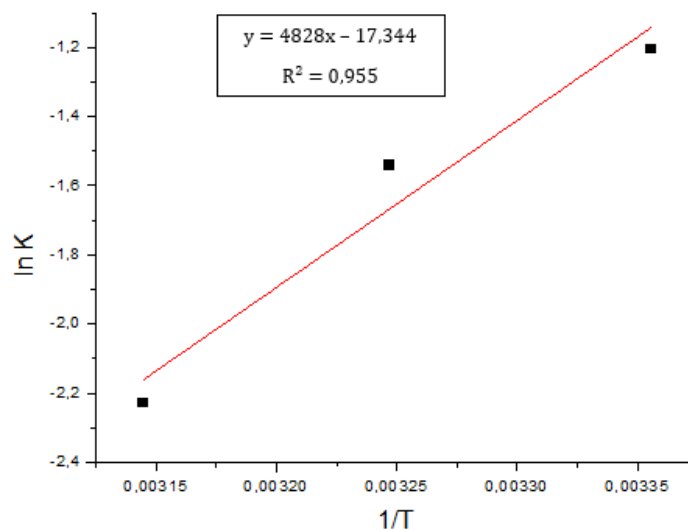




**Figura 6** - Ajustes da isoterma de 1) Langmuir e 2) Freundlich nas temperaturas a) 25°C; b) 35°C e c) 45°C

### 3.3.3. Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos, energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) são os verdadeiros indicadores da aplicação prática do processo de adsorção (SILVA *et al.*, 2017).  $\Delta G$  foi obtido a partir das constantes de Langmuir nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, enquanto os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  (Tabela 6) foram obtidos a partir a construção do gráfico  $\ln K_L$  versus  $1/T$ , em que os coeficientes angular e linear fornecem os valores de entalpia e entropia, respectivamente (Figura 7).



**Figura 7** – Gráfico da equação de Van der Waals

Observa-se que os valores de  $\Delta H$  são positivos, indicando que esse processo de adsorção é endotérmico, o que pode ser confirmado pela diminuição do valor de  $K$  à

medida que a temperatura aumenta, sendo isso característica de processo endotérmico, ou seja, o sistema está absorvendo calor. Pode-se observar, também, que o sistema também pode ser considerado de natureza química, pois  $\Delta H > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indicando uma quimissorção, ou seja, o envolvimento de interações químicas entre o adsorvido e o adsorvente, pela transferência de elétrons entre as estruturas ácidas (superfície do CA) e básicas (contaminantes no efluente), equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido.

Quanto ao valor de  $\Delta S$  negativo indica que há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, indicando que o processo é ordenado, ocorrendo uma diminuição da aleatoriedade na interface sólido-líquido (NASCIMENTO *et al.*, 2014),

**Tabela 6** - Parâmetros termodinâmicos de adsorção da concentração de DQO utilizando carvão ativado como adsorvente

Temperatura (K)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
298	2,9829			
308	3,9446	40,1399	-0,1442	0,955
318	5,8881			

A Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G > 0$ ) é indicativo de uma reação endergônica, ou seja, que é uma reação não espontânea e que precisa de energia para a reação ocorrer. Isso explica o porquê do  $\Delta G$  aumentar à medida que a temperatura também aumenta, pois na temperatura maior foi obtido uma maior percentagem de remoção de matéria orgânica, tendo em vista que mais energia foi empregada nessa reação.

#### 4. Conclusões

O estudo de adsorção, mostrou que o carvão ativado utilizado foi eficiente na redução da DQO em efluentes de laticínios, apresentando uma taxa de remoção da DQO de 68% da concentração inicial, na temperatura de 45°C, e o equilíbrio foi atingido com 60 minutos de contato do carvão com o efluente.

A capacidade adsorptiva máxima encontrada para o CA foi de  $1666,6 \text{ mg.g}^{-1}$ , para a concentração de DQO, e isto está relacionado com os dados encontrados nas análises de mesoporosidade e microporosidade, que indicaram que o carvão ativado avaliado tem capacidade de adsorver moléculas de tamanho compatível com as encontradas no efluente de laticínio.

Para a cinética de adsorção o modelo que melhor respondeu foi o de pseudo-segunda ordem, apresentando coeficiente de correlação  $R^2$  de 0,99, em todas as temperaturas.

Os dados de equilíbrio de adsorção foram bem ajustados para os dois modelos, onde no modelo Langmuir o processo de adsorção mostrou-se favorável segundo o fator de separação ( $R_L$ ), porém para a temperatura de  $45^\circ\text{C}$  os resultados não permitem uma confirmação segura ( $R^2 = 0,90$ ).

O modelo de Freundlich indica que o carvão estudo é homogêneo em todas as temperaturas, pois o  $R^2 = 1$ , o que favorece a indicação do fenômeno predominante de quimissorção.

A aproximação entre os valores do pH do efluente do laticínio, caráter levemente básico, com o PCZ do carvão ativado, indicando uma fraca acidez, mostram que ocorreu uma maior interação química entre as cargas da superfície do carvão (adsorvente) e as moléculas do efluente que foram adsorvidas.

Segundo os parâmetros termodinâmicos, esse processo de adsorção foi considerado não-homogêneo e endotérmico, ou seja, o processo é favorecido com o aumento de energia do sistema.

O carvão ativado apresentou eficiência na remoção de DQO do efluente de laticínio, atingindo uma remoção máxima de compostos oxidáveis de 68%.

## 5. Referências Bibliográficas

BERTELLA, F., LOPES, C. W., PERGHER, S. B. C., FINGER, P. H., DALLAGO, R. M., & PENHA, F. G. (2013). Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho. **Perspectiva Erechim**, 37, 27-35.

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.

AHMAD, T. et al. **Treatment and utilization of dairy industrial waste: A review** *Trends in Food Science and Technology* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2019.

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.

ALVES, M. P. et al. Soro de leite : tecnologias para o processamento de coprodutos Whey : technologies for coproducts production. p. 212–226, 2014.

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. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. [s.l: s.n.].

ARAÚJO, K. S. et al. 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**, v. 11, n. 2, p. 387–401, jun. 2016.

AZEVEDO, R. F. **Estudo comparativo da tratabilidade de efluente de laticínio através de processo oxidativo avançado**. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.

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

BERTELLA, C. W. et al. **Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho** *Synthesis and characterization of activated carbons derived from corn cob*. [s.l: s.n.].

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**. Ribeirão Preto: Universidade de Ribeirão Preto, 2019.

BRANDÃO, A. C. T.; QUEIROZ, V.; SILVA, R. G. C. Síntese E Caracterização De Carvão Ativado Quimicamente Com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> E NaOH À Partir Da Casca De Pequi (Caryocar Brasiliense). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 60945–60962, 2020.

BRUGUERA-CASAMADA, C. et al. Advantages of electro-Fenton over electrocoagulation for disinfection of dairy wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, 2019.

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.

CHENG, Y. et al. Characterizing the mechanisms of gas-phase elemental mercury adsorption with iodine-impregnated activated carbons using Brunauer-Emmett-Teller analysis, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray absorption near-edge structure analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126225, 15 dez. 2020.

- CIRINO, M. M. M.; ROCHA, L. M.; SILVA, M. R. A. Tratamento de efluentes aplicando combinações de processos convencionais e processos oxidativos avançados. **Rev, Augustus**, v. 24, n. 49, p. 24–37, 2020.
- CORAPCIOGLU, M. O.; HUANG, C. P. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. **Water Research**, v. 21, n. 9, p. 1031–1044, 1 set. 1987.
- DALLA VILLA, R.; apolinário da silva, m. R.; nogueira, r. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Quim. Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799–1803, 2007.
- DAVARNEJAD, R.; NIKSERESHT, M. **Dairy wastewater treatment using an electrochemical method: Experimental and statistical study**. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. v. 775
- 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. **Agência de Informação Embrapa Agronegócio do Leite**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/Abertura.html>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- FENTON, H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.
- FIEMG. **Guia técnico ambiental da indústria de laticínios**. 2013.
- FIGUEIREDO, T. C. F. et al. Caracterização físico-química dos efluentes de uma indústria de laticínios. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, p. 10, 2015.
- FRAISOLI, D. **Tratamento físico e químico de efluente de laticínios com o uso de coagulantes orgânicos**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- GALLARD, J. H.; LAAT, L. B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de compose's organiques par FeII/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Me'canismes re'actionnels et mode'lisation. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 263–268, 1998.
- 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.
- GONÇALVES, B. Z. **Tratamento de efluente de laticínio em reator de leite estruturado aeróbio**. Trabalho de conclusão de curso (Grauação em Engenharia ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.
- 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. et al. Microalgae-biorefinery with cascading resource recovery

design associated to dairy wastewater treatment. 2019.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3–4, p. 171–193, 1 mar. 1999.

HOLANDA, R. DA S. O. **Avaliação da eficiência do processo eletroquímico no tratamento do efluente de uma fábrica de sorvetes**. Macéio: Universidade Federal de Alagoas, 2020.

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.

JANCZUKOWICZ, W. et al. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4199–4205, 2007.

KAZAK, O. et al. Preparation of chemically-activated high surface area carbon from waste vinasse and its efficiency as adsorbent material. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 189–197, 15 dez. 2018.

LIMA, N. S. **Oxidação eletroquímica de glifosato padrão e em formulação comercial contido em efluentes aquosos**. Aracaju: Universidade Tiradentes – UNIT, 2018.

LOURES, C. C. A. **Estudo da Aplicação de UV/FENTON (Fe 2+ /H 2 O 2 ) no Tratamento de Efluentes de Laticínio**. 2011. 229f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

MAGANHA, M. F. B. Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 46, n. 2, p. 257–290, 2008.

MANZOLI, L. et al. Cosmetic wastewater primary treatment by fenton process and final polishing adsorption. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 24, p. 13, 2020.

MCATEER, P. G. et al. Reactor configuration influences microbial community structure during high-rate, low-temperature anaerobic treatment of dairy wastewater. **Bioresource Technology**, v. 307, n. March, p. 123221, 2020.

MELANI, L. B.; STRÖHER, G. R.; STRÖHER, G. L. Estudo Comparativo Das Isotermas De Langmuir E Freundlich Em Carvão De Casca De Coco Verde Com Carvão Comercial Ativado / Comparative Study of Langmuir and Freundlich Isotherms on Green Coconut Shell Charcoal With Commercial Activated Carbon. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 22840–22851, 2021.

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

MOREIRA, A. J. et al. Caracterização de reator fotoquímico para aplicações em processos oxidativos avançados Reactor photochemical characterization for application in advanced oxidative process. **Acta Brasiliensis**, v. 3, n. 3, p. 124–130, 2019.

- NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, v.1. 256f. 2014.
- PATRÍCIO, A. R.; BOAS, R. M. R. P. V.; GALDINO, M. T. Gerenciamento e tratamento de efluentes líquidos da produção de produtos de laticínios de qualidade superior com dimensionamento de uma estação de tratamento de efluentes a ser implantada em uma indústria localizada em Uberaba-MG, Brasil / Management and . **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 4, p. 37278–37292, 2021.
- QUEIROZ, L. S. et al. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110868, 15 set. 2020.
- RUSTUM, R.; AKBAR, S.; ADELOYE, A. J. Dairy wastewater treatment option for rural settlements by vermi-biofiltration. **International Journal of GEOMATE**, v. 18, n. 67, p. 33–38, 2020.
- SAMBARAJU, S.; LAKSHMI, V. S. Materials Today : Proceedings Eco-friendly treatment of dairy wastewater using garbage enzyme. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 5–8, 2020.
- SANTOS, V. H. J. M. et al. Multivariate Analysis of Digital Images As an Alternative To Monitor Dye Degradation By the Fenton Process. **Química Nova**, v. 43, n. 5, p. 599–606, 2020.
- SARKAR, B. et al. Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse. **Desalination**, v. 195, n. 1–3, p. 141–152, 2006.
- SHAHROKHI-SHAHRAKI, R. et al. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. **Chemosphere**, v. 264, p. 128455, 1 fev. 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.
- SILVA, A. C. G.; MEDEIROS, R. C.; TREVISAN, G. D. M. Start-up de um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (uasb) tratando efluente de indústria de laticínios. v. 7, p. 572–590, 2018.
- SILVA, D. J. P. **Sistema de gestão ambiental para a indústria de laticínios**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2011.
- SILVA, E. S. C. D. A. E et al. Equilíbrio de adsorção do corante rodamina b em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1051–1058, 10 set. 2017.
- TONHELA, M. A. et al. Degradação eletroquímica e eletroquímica fotoassistida de efluentes lácteos. **II encontro de desenvolvimento de processos agroindustriais**, 2017.
- VALVERDE, R. P. et al. Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de fenton e fotocatalise heterogênea (doi:10.5216/reec.V11i1.34861). **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 11, n. 1, 1 fev. 2016.
- 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.





### **ARTIGO III – TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO POR PROCESSO FENTON-FOTOCATALISADO ACOPLADO A UM PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

#### **Resumo:**

Devido à grande demanda da população, as indústrias de alimentos estão em constante expansão. No entanto, com o aumento da produção tem se gerado grandes volumes de efluentes, o que pode causar sérios danos ao meio ambiente. Diversas tecnologias são estudadas para minimizar os impactos que esses efluente podem causar. O presente estudo avalia o tratamento de efluente de laticínios por meio de processo de oxidação avançada tipo Fenton-Fotocatalisado sequenciado com a adsorção em carvão ativado. O efluente foi caracterizado quanto a condutividade, pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos (totais, solúveis totais) e óleos e graxas. As condições ótimas foram investigadas estatisticamente para atingir o máximo de remoção da demanda química de oxigênio (DQO). Este processo foi otimizado usando um planejamento experimental tipo DCCR com cinco níveis. As variáveis de entrada: concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o tempo de reação foram usadas para estudar a resposta que é a remoção de DQO. Um modelo de regressão quadrática foi obtido para ajustar os dados experimentais e todos os fatores foram estatisticamente significativamente. O coeficiente de determinação encontrado foi de 0,95. A remoção após o processo sequenciado foi de 99,82% e ocorreu em minutos, com  $0,625\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,829\text{ ml.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , provando que o processo escolhido foi eficaz no tratamento de efluente de laticínios.

**Palavras-chaves:** Processo oxidativo avançado; Adsorção em carvão ativado; Tratamento de efluente de laticínio; associação dos tratamentos POA/Adsorção.

#### **Abstract:**

Due to the great demand of the population, the food industries are constantly expanding. However, with the increase in production, large volumes of effluents have been generated, which can cause serious damage to the environment. Several technologies are studied to minimize the impacts that these effluents can cause. The present study evaluates the treatment of dairy effluent through a Fenton-Photocatalyzed advanced oxidation process sequenced with adsorption on activated carbon. The effluent was characterized for conductivity, pH, chemical oxygen demand (COD), solids (total, total soluble) and oils

and greases. Optimal conditions were statistically investigated to achieve maximum chemical oxygen demand (COD) removal. This process was optimized using a five-level DCCR-type experimental design. The input variables:  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and reaction time were used to study the response, which is COD removal. A quadratic regression model was obtained to fit the experimental data and all factors were statistically significant. The coefficient of determination found was 0.95. The removal after the sequenced process was 99.82% and occurred in minutes, with  $0.625\text{g.L}^{-1}$  of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $0.829\text{ ml.L}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , proving that the chosen process was effective in the treatment of dairy effluent.

**Keywords:** Advanced oxidative process; Adsorption on activated carbon; Dairy wastewater treatment; association of POA/Adsorption treatments.

## 1. Introdução

Novas tecnologias avançadas para o tratamento de efluente tem sido cada dia mais estudadas, pois com o crescimento populacional e industrial tem se visto que grandes volumes de efluentes são gerados, e nem sempre passam por um processo de tratamento adequado, o que pode causar danos ao meio ambiente.

As indústrias processadoras de leite e derivados são uma das principais geradoras de efluente dentre as indústrias de alimentos. Seu efluente quando descartado de forma inadequada podem causar efeitos nocivos a natureza, como contaminação biológica e eutrofização de rios, devido ao excesso de nutrientes e uma elevada DQO, o que acarreta na perda da vida aquática, além de atrair moscas e mosquitos transmissores de doenças causado pela liberação de odores durante a degradação (SILVA; MEDEIROS; TREVISAN, 2018; SOUZA; HEMKEMEIER, 2020).

Existem diversos métodos de tratamento de efluentes, no entanto para elevadas cargas orgânicas não são todos que se adequam. Uma tecnologia que vem sendo bastante empregada são os Processos Oxidativos Avançados (POA'S), que apontam eficiência na remoção de compostos orgânicos (CIRINO; ROCHA; SILVA, 2020).

Fenton-Fotocatalisado é um POA que tem se tornado uma alternativa de tratamento de efluentes complexos, como os oriundos de laticínios, por seres capazes de oxidar uma grande faixa de compostos orgânicos. Esse processo consiste na formação de um radical de hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) a partir da degradação do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) por algum catalisador como íons de ferro. No entanto o processo Foto-Fenton mineraliza os poluentes orgânicos presentes no efluente para dióxido de carbono, água e outras espécies orgânicas, o que pode vir a gerar grande volume de lodo de ferro, o que faz com seja necessário o pós-tratamento para que essa água residual possa atender os padrões de lançamento estabelecidos pelos órgãos ambientais (CASADO, 2019; SANDOVAL; SALAZAR, 2021). Então faz-se necessário soluções adicionais ao tratamento Fenton-catalisado.

A adsorção é uma tecnologia onde ocorre a transferência de massa entre o adsorvente-adsorvato e tem sido amplamente utilizada como tratamento secundário de águas residuais, principalmente para remover substâncias e logos geradas em outros processos. O carvão é um dos adsorventes mais utilizados, por ser de baixo custo e por agir em uma grande gama de contaminantes de tamanhos moleculares diferentes,

adequando o efluente aos padrões legais de lançamento em cursos hídricos ou para água de reuso (KAWAHIGASHI et al., 2014; MAHARDIKA et al., 2018; SCHOLLÉE et al., 2021)

Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a aplicação de adsorção em carvão ativado comercial, como tratamento sequenciado de efluente de laticínio previamente tratado via processo Fento-Fotocatalisado, visando a redução da concentração de orgânicos através da remoção de DQO.

## **2. Metodologia**

### **2.1. Matéria-prima**

O efluente utilizado neste estudo foi coletado em um laticínio na cidade de Caturité de Boqueirão, no cariri paraibano. O efluente foi coletado em lagoa de estabilização do próprio laticínio, onde foi acondicionado em garrafa de 20 L de polietileno. Após o transporte até o Laboratório de Fontes de Energias Renováveis (LABFREN) o efluente foi dividido e congelado em porções de 500mL e 1000mL, visando manter as características iniciais do mesmo.

O carvão ativado foi adquirido em comercio local. Antes de cada ensaio de caracterização o CA era previamente seco por no mínimo 1 hora a 105°C, para que a umidade não interferisse nos resultados.

### **2.2. Caracterização do efluente**

O efluente bruto (sem tratamento Foto-Fenton), foi caracterizado conforme *Standard methods for the examination of water and wasterwater, 23<sup>th</sup> edition* quanto a Condutividade (2510-B), pH (4500-H<sup>+</sup>-B), DQO (5220-C), Sólidos Totais (2540-B), Sólidos Suspensos Totais (2540-D) e concentração de óleos e graxas foi determinado seguindo a metodologia de Curbelo (2002).

### **2.3. Ensaio de degradação via Fenton-Fotocatalisado**

Os experimentos foram feitos em Becker de 100mL, onde eram adicionados 20mL da solução Fenton e 20mL de efluente. O pH foi ajustado na faixa de 2,5 a 3,0. Então, as

amostras eram colocadas em agitadores magnéticos e expostas a luz solar. O tempo de agitação seguiu o planejamento experimental DCCR  $2^3 + 6$  pontos axiais + 3 Pontos centrais.

#### **2.4. Tratamento Fenton-Fotocatalisado sequenciado por bio-adsorção em carvão ativado**

Alíquotas de 20mL retiradas do efluente previamente tratado via processo de oxidação Fenton-Fotocatalisado, foram colocadas em contato com 0,2g de carvão ativado (previamente seco a  $\pm 105^\circ\text{C}$ ) e foram submetidas a agitação constante por 30 minutos. Em seguida as amostras foram centrifugadas e por fim foi feita análise de DQO no filtrados obtidos, afim de quantificar a remoção de compostos orgânicos do efluente, mesmo após um pré-tratamento.

#### **2.5. Análises estatística**

A partir do planejamento experimental tipo DCCR , foi analisado os efeitos das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes foram avaliados mediante análise estatística, utilizando o programa computacional Statistica versão 7.0.

### **3. Resultados e discussão**

#### **3.1. Caracterização do efluente**

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para todos os parâmetros do efluente de laticínio comparando com duas legislações vigentes no Brasil para emissão de efluentes.

**Tabela 1** – Caracterização do efluente de laticínio bruto

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Efluente</b>
pH	-	7,17
Sólidos totais (ST)	mg.L <sup>-1</sup>	500
Sólidos suspensos totais (SST)	mg.L <sup>-1</sup>	3703,33
DQO	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	630,8
Óleos de graxas	mg.L <sup>-1</sup>	613,58
Condutividade	μS	5,7

Segundo a Environment Agency of England and Wales (2000), os valores típicos de DQO para o efluente coletado de indústria de laticínios variam entre 500-4500 mg.L<sup>-1</sup>, podendo chegar a valores maiores que 6000mg.L<sup>-1</sup> (IPPC, 2006). A utilização de pré-tratamento pode reduzir até 80% de eficiência de remoção de DQO. Observa-se que o efluente alvo desse estudo tem um valor de DQO baixo quando comparados a outra literaturas, porém isso é justificado por esse efluente ter sido coletado em lagoa de estabilização.

### 3.2. Tratamento sequenciado via Fenton-Fotocatalisado e Bio-adsorção em carvão ativado

O processo de adsorção foi aplicado ao efluente oxidado por Fenton-fotocatalisado, e os resultados dessa combinação de tratamentos estão expostos na Tabela 2.

**Tabela 14** – Resultados de redução de orgânicos após tratamento Fenton-fotocatalisado sequenciado de adsorção em carvão ativado

Experimento	Concentrações		Tempo (min)	% Remoção de orgânicos
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml.L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (g.L <sup>-1</sup> )		
1	1,0	0,25	45	94,70134875
2	1,0	0,25	75	94,79768786
3	1,5	0,25	45	91,55427103
4	1,5	0,25	75	90,04495825
5	1,0	1,0	45	95,02247913
6	1,0	1,0	75	90,23763648
7	1,5	1,0	45	97,71997431
8	1,5	1,0	75	97,07771355
9	0,829	0,625	60	96,82080925
10	1,67	0,625	60	99,26140013
11	1,25	0,015	60	97,94476557
12	1,25	1,25	60	93,51316635
13	1,25	0,625	34	96,21066153
14	1,25	0,625	85	79,89723828
15	1,25	0,625	60	97,07771355

16	1,25	0,625	60	85,38856776
17	1,25	0,625	60	87,44380218

De acordo com a Tabela 2, foi possível observar uma redução de até 99,26% da concentração inicial de DQO, para esse valor ser atingido uma combinação de 1,67 mg.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> + 0,625 ml.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em agitação contínua com exposição a luz solar, seguida de adsorção em 0,2g de carvão ativado. Muranaka (2010), testou a combinação das duas tecnologias empregadas neste estudo para remoção de fenol e também encontrou resultados satisfatórios. Sauer (2006), combinou um processo de fotocatalise com (TiO<sub>2</sub>/UV) e adsorção para tratar efluente de curtume, atingiu uma remoção de 81,82% da concentração de DQO.

### 3.3. Análise Estatística dos resultados

A Tabela 3 expõe análise de variância (ANOVA) que foi realizada para verificar a significância do modelo. O coeficiente de determinação obtido foi R<sup>2</sup> = 0,9594, indicando que o modelo proposto é capaz de explicar cerca de 95% da variabilidade do experimento.

Observa-se que a variável Fe<sup>2+</sup> apresentou efeito significativo estatisticamente na sua forma linear (L). Enquanto isso, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não apresentou significância estatística no tratamento. O tempo foi uma variável que apresentou efeito estatístico tanto na sua forma linear quanto na quadrática (Q).

**Tabela 3** - Análise de variância (ANOVA)

Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
<b>(1) Fe<sup>2+</sup> (L)</b>	<b>3,33018</b>	<b>1</b>	<b>3,33018</b>	<b>85,498</b>	<b>0,011495</b>
Fe <sup>2+</sup> (Q)	0,35995	1	0,35995	9,241	0,093311
<b>(2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (L)</b>	<b>0,00002</b>	<b>1</b>	<b>0,00002</b>	<b>0,000</b>	<b>0,985301</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	0,85116	1	0,85116	21,852	0,042842
<b>(3) Tempo (L)</b>	<b>5,51452</b>	<b>1</b>	<b>5,51452</b>	<b>141,578</b>	<b>0,006989</b>
Tempo (Q)	63,76015	1	63,76015	1636,960	0,000610
1L by 2L	3,86784	1	3,86784	99,302	0,009921
1L by 3L	0,12856	1	0,12856	3,301	0,210899



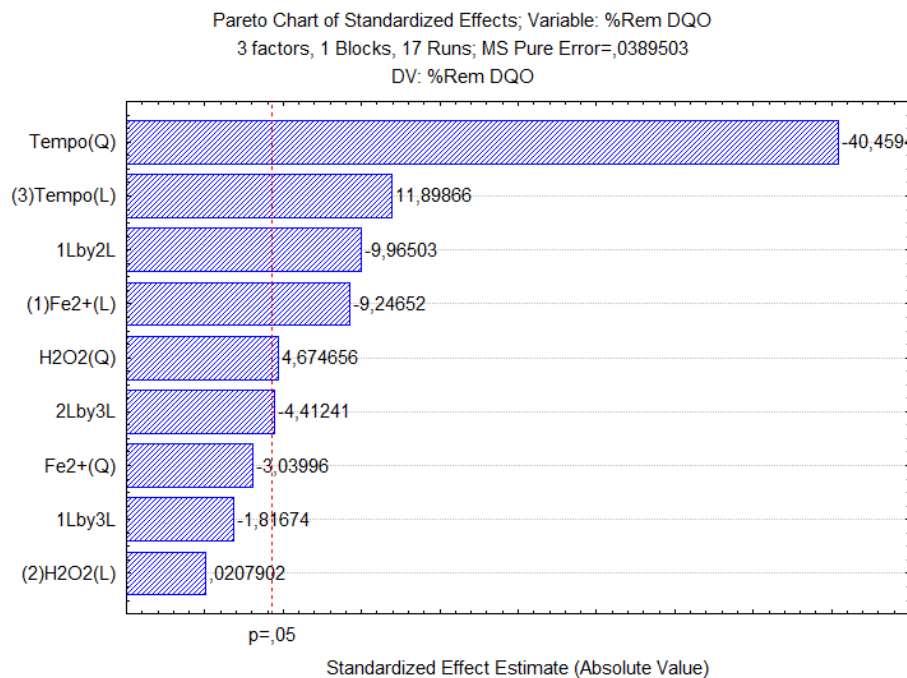
<b>2L by 3L</b>	<b>0,75834</b>	<b>1</b>	<b>0,75834</b>	<b>19,469</b>	<b>0,047716</b>
<b>Falta de ajuste</b>	3,73015	5	0,74603	19,153	0,050360
<b>Erro puro</b>	0,07790	2	0,03895		
<b>Total</b>	93,84318	16			

ANOVA; Var.:%Rem DQO; R-sqr=,95942; Adj:,.90725 (Fenton-Fotocatalisado+CA.sta) 3 factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Pure Error=,0389503 DV: %Rem DQO

Ainda na Tabela 3, podemos observar como a interação entra as variáveis influenciaram no processo, e nota-se que apenas a interação do  $\text{Fe}^{2+}$  com o tempo não apresentaram efeitos significantes na remoção de DQO do efluente de laticínio, previamente tratado via Fenton-Fotocatalisado.

Baseado no teste de Fisher, o valor de F calculado ( $F_{0,05; 5, 2} = 19,153$ ) é maior que o valor de F crítico ( $(F_{0,05; 5, 2} = 19,30)$ ), o que indica que não há falta de ajuste para o modelo proposto.

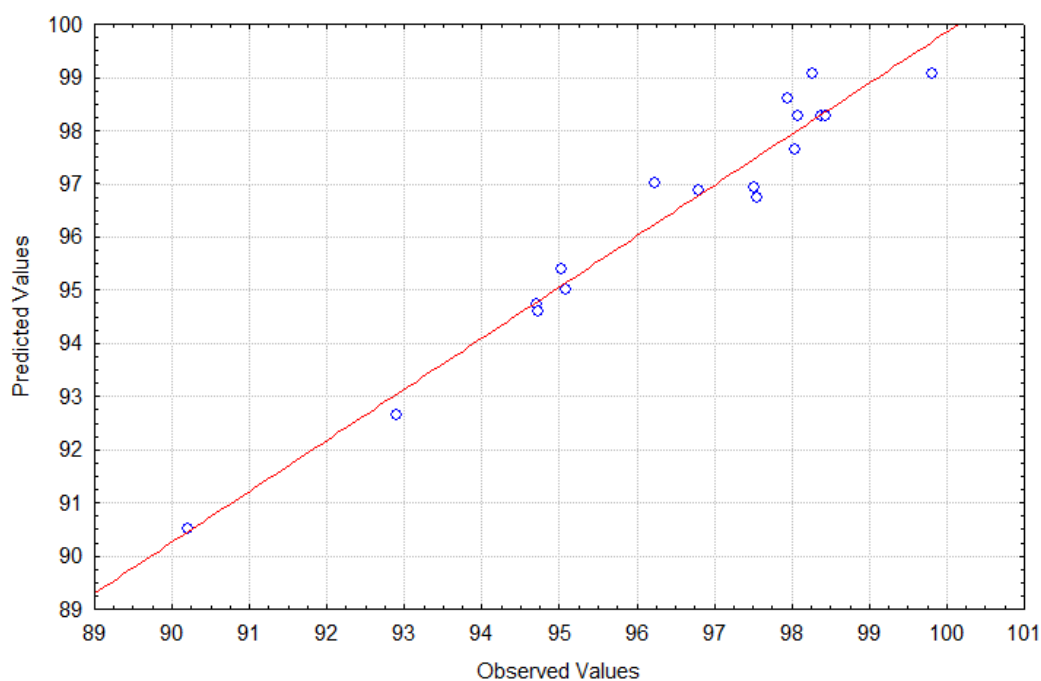
Para validar os resultados obtidos com a ANOVA, foi plotado o diagrama de Pareto (Figura 1).



**Figura 1** – Diagrama de pareto para remoção de DQO via processo Fenton-fotocatalisado associado a adsorção em carvão ativado

No diagrama de Pareto (Figura 1), pode-se observar que o parâmetro que teve maior significância estatística foi o Tempo, sendo em termos quadráticos (Q) um efeito negativo, e em termos lineares (L) efeito positivo, isso é confirmado através da ANOVA (Tabela 3) onde a variável apresentou um menor valor de p. Observa-se também que a concentração peróxido de hidrogênio apresentou efeito negativo na interação com a concentração de Sulfato ferroso e, também, com o tempo.

O gráfico de valores observados versus preditos foi plotado para verificar a equação do modelo (Figura 2), onde confirma o modelo quadrático está bem ajustado aos dados experimentais obtidos, com porcentagem de variação explicada em torno de 95%.



**Figura 24** - Comparação das respostas previstas com as respostas observadas para aplicação do Fenton-Fotocatalisado na % remoção de DQO

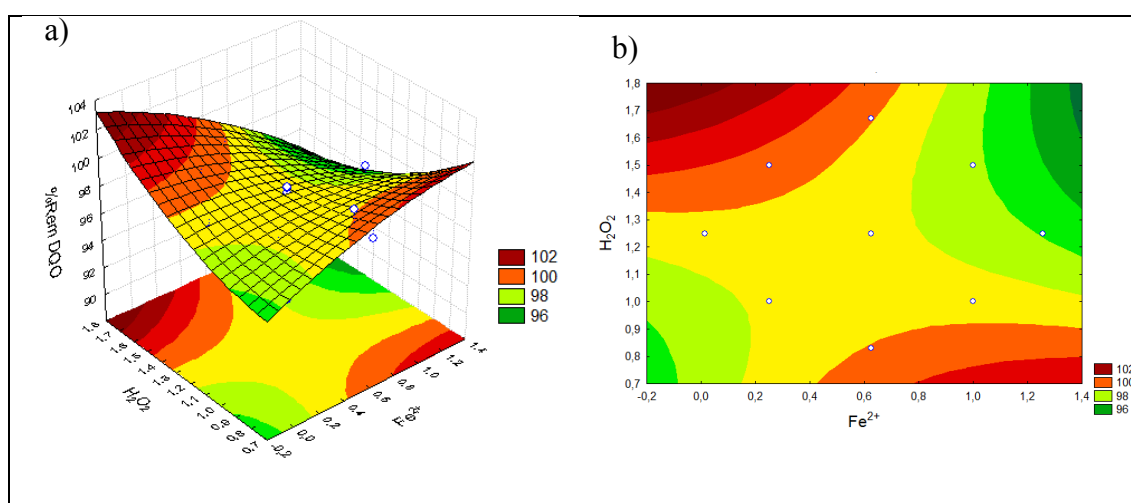
A partir do tratamento estatístico é possível apresentar o modelo polinomial de segunda ordem que expressa a influência das variáveis independentes para a variável resposta (% remoção de DQO) com base nos coeficientes de regressão e análise de resíduos.

$$\% \text{ Rem DQO} = 98,28 - 0,99.X_1 - 0,37.X_1^2 + 0,0022.X_2 + 0,55.X_2^2 + 1,27.X_3 - 4,75.X_3^2 - 1,29.(X_1 \times X_2) - 0,25.(X_1 \times X_3) - 0,62(X_2 \times X_3)$$

Onde:  $X_1 = \text{Fe}^{2+}$ ;  $X_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ ;  $X_3 = \text{Tempo}$ .

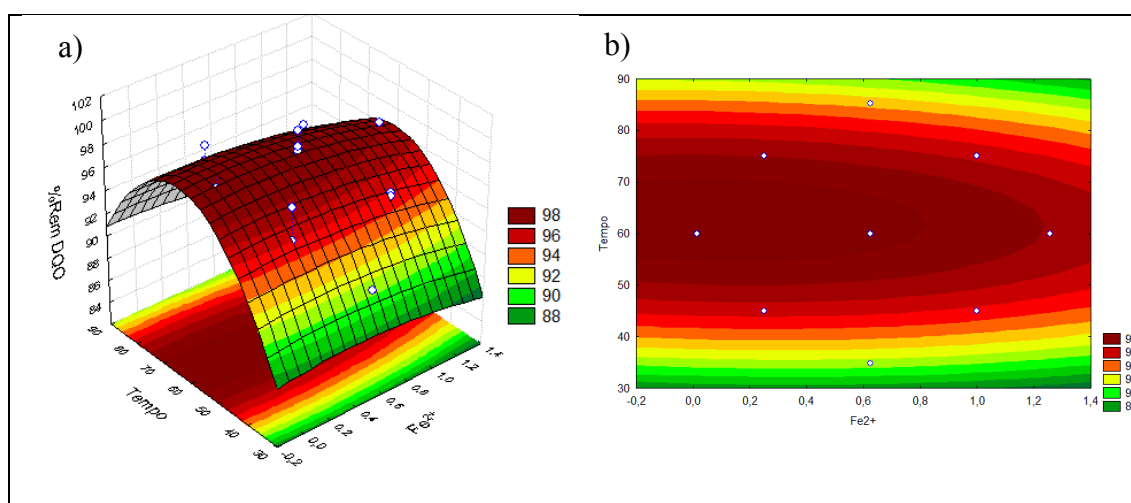
O modelo da Equação 1, confirma 95% comportamento dos fatores estudados e confirma que o valor máximo que pode explicar os dados é de 90%, causado pela interferência do erro puro (0,03895) que não foi significativamente estática para o nível avaliado.

Através das análises da superfície de resposta e da curva de níveis plotados em função da interação da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 3), observa-se que os maiores valores de redução de DQO, ocorre em concentrações maiores tanto do peróxido de hidrogênio e do sulfato de ferro.



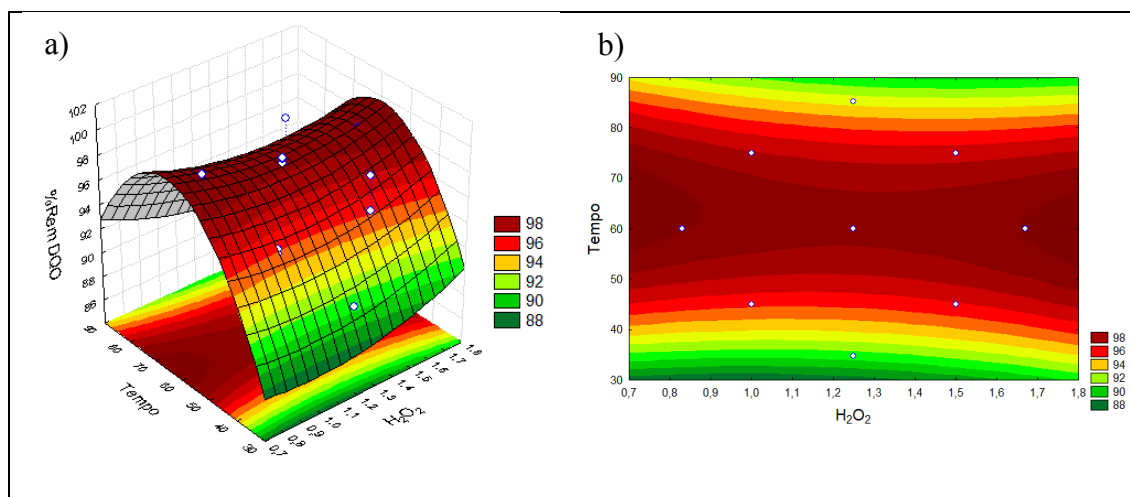
**Figura 3** – a) Superfície de resposta e b) curva de níveis (1 by 2) para redução de DQO via processo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção em carvão ativado

Observa-se na Figura 4, que a interação entre o Tempo e a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  não apresenta significância estatística para o processo.



**Figura 4** - a) Superfície de resposta e b) curva de níveis (1 by 3) para redução de DQO via processo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção em carvão ativado

A Figura 5, mostra a superfície de resposta e curva de níveis plotados em função da interação da concentração de  $H_2O_2$  e o Tempo, onde é possível observar que no tempo de 60 minutos é possível atingir um maior índice de redução do valor da DQO.



**Figura 5** – a) Superfície de resposta e b) curva de níveis (2 by 3) para redução de DQO via processo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção em carvão ativado

### 3.4. Efeito dos fatores adotados no processo associado a adsorção em carvão ativado

#### 3.4.1. Tempo de reação

O tempo de reação durante o processo fenton é dividida em três etapas. A primeira é a geração de radicais  $\bullet OH$ , onde a reação é limitada. Segundo ocorre a oxidação da matéria orgânica, que é uma etapa rápida e ocorre em variados tempos reação, o que vai diferir é o efluente a ser tratado. A terceira e última etapa é a regeneração dos íons de ferro, que é a etapa mais longa e pode levar vários minutos ou várias horas (MAHTAB et al., 2021).

Neste estudo, o intervalo de reação ocorreu na faixa de 34 a 85 minutos. Segundo a ANOVA, o tempo de contato entre o efluente e a solução fenton foi um fator significativo. Quando o processo foi sequenciado a adsorção em carvão ativado, pôde-se observar que mesmo em tempos mais curtos como em 34 minutos, foi possível atingir 90% de remoção de DQO. No entanto, a maior eficiência aconteceu aos 60 minutos.

### 3.4.2. Concentração de $\text{Fe}^{2+}$

A concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  influencia diretamente na remoção de DQO. Isso está relacionado a alta disponibilidade de  $\text{Fe}^{2+}$  promove a geração dos radicais hidroxila a partir da degradação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto em altas concentrações pode ocorrer a precipitação de ferro no efluente, tendo em vista que a reação ocorre em pH 3, e se faz necessário um tratamento após o Fenton-fotocatalisado (DOMINGUES et al., 2021).

Neste estudo foi adotado um pós tratamento via adsorção em carvão ativado, tendo em vista que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  variou de  $0,015 \text{ g.L}^{-1}$  a  $1,25 \text{ g.L}^{-1}$ . A concentração ideal foi de  $0,625 \text{ g.L}^{-1}$  e desta forma foi possível atingir uma remoção de 99% de DQO e minimizar a concentração de ferro dissolvido residual.

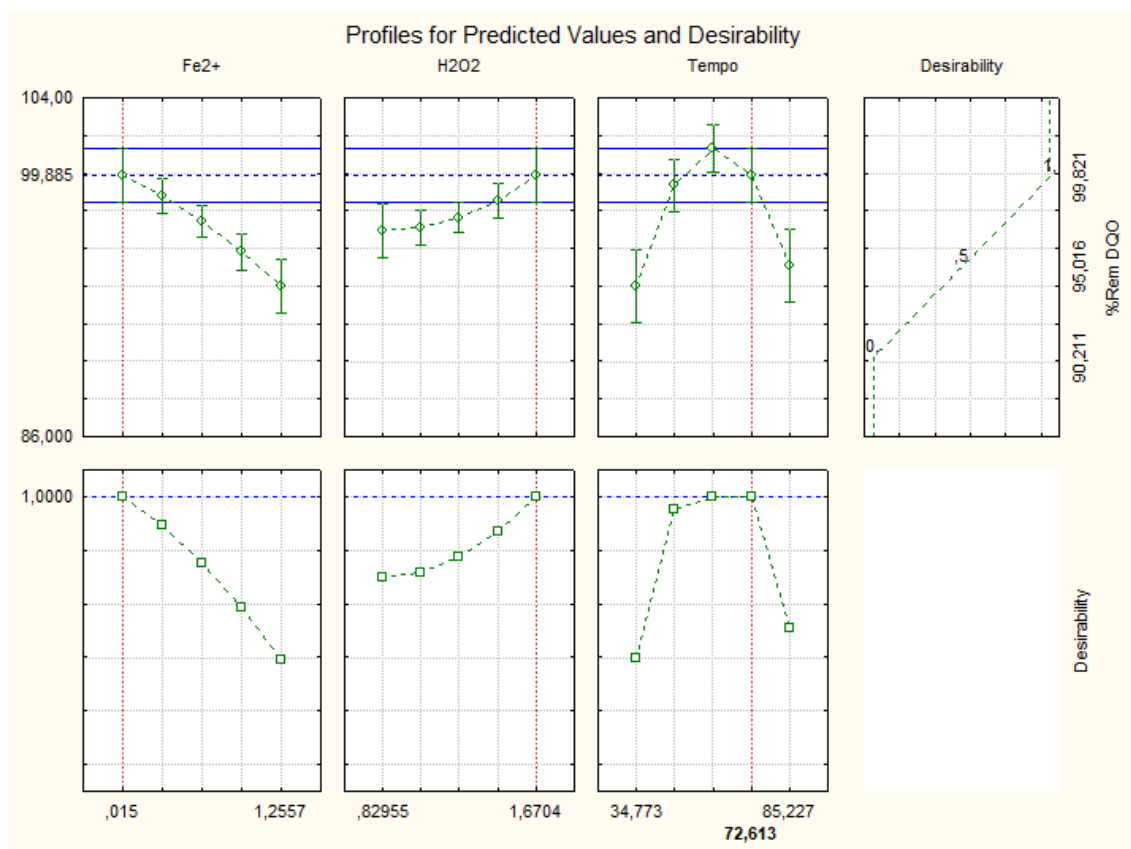
### 3.4.3. Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$

Normalmente a quantidade de hidrogênio é analisada em função da remoção da matéria orgânica ou de contaminantes específicos. No entanto, isso pode não significar necessariamente uma melhor no efeito do tratamento de efluente (DOMINGUES et al., 2018). Desta forma foi associada a adsorção em carvão ativado para atingir o máximo de degradação da matéria orgânica, levando em conta que o carvão ativado é um adsorvente bastante utilizado no tratamento de efluentes.

A remoção máxima de DQO ocorreu com uma concentração de  $0,829 \text{ ml.L}^{-1}$ , onde foi possível atingir 99% remoção ao associar com a adsorção em CA.

## 3.5. Otimização do processo

A Figura 6 mostra os gráficos da função desejabilidade que realiza a otimização das respostas, o que comprovado pela desejabilidade global  $D = 1,0$ .



**Figura 6** – Perfis de valores previsto/otimizados e da função de desejabilidade para remoção de DQO

Segundo os valores otimizados (Figura 4), as condições ótimas para uma maior redução da concentração de DQO em um processo Fenton-fotocatalisado sequenciado a adsorção em carvão ativado é atingida com: solução Fenton feita com concentrações de são  $0,015 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,82955 \text{ ml.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente e tempo de agitação e exposição a luz solar de 72,6 minutos. A partir dos valores otimizados é possível atingir uma redução de 99,88% de DQO.

#### 4. Conclusões

Neste estudo foi avaliado a eficácia do tratamento Fenton-fotocatalisado em efluente de laticínio sequenciado a adsorção em carvão ativado. As condições ótimas foram atingidas em 60 minutos, com  $0,625 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,829 \text{ ml.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  seguido da adsorção em CA, conseguindo atingir 99,82% de remoção de DQO. O modelo obtido foi bem ajustando, apresentando um  $R^2 = 0,95$  e um valor ajustado de  $R^2 = 0,90$ .

A aplicação de processos integrados melhora o tratamento de efluentes no que diz respeito a remoção da matéria orgânica e redução de resíduos de outros processos, como é no caso o ferro dissolvido após a o tratamento Fenton-Fotocatalisado. Assim podemos

concluir que sequenciar o tratamento com adsorção em carvão ativado, trouxe excelentes resultados e é uma alternativa viável para atingir o máximo de eficiência no processo, pois atende a legislação não contaminando os corpos hídricos ou pode ser utilizado como água de reuso na indústria.

## 5. Referências Bibliográficas

CASADO, J. Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

CIRINO, M. M. M.; ROCHA, L. M.; SILVA, M. R. A. Tratamento de efluentes aplicando combinações de processos convencionais e processos oxidativos avançados. **Rev, Augustus**, v. 24, n. 49, p. 24–37, 2020.

CURBELO, F. DA S. D. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. ufrn.e mestrado estudo da remoção de óleo.** 2002. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DOMINGUES, E. et al. Detoxification of Olive Mill Wastewaters by Fenton's Process. **Catalysts 2018, Vol. 8, Page 662**, v. 8, n. 12, p. 662, 17 dez. 2018.

DOMINGUES, E. et al. Swine wastewater treatment by Fenton's process and integrated methodologies involving coagulation and biofiltration. **Journal of Cleaner Production**, v. 293, p. 126105, 15 abr. 2021.

KAWAHIGASHI, F. et al. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Eng Sanit Ambient**, v. 19, n. 3, p. 235–244, 2014.

MAHARDIKA, D.; PARK, H. S.; CHOO, K. H. Ferrihydrite-impregnated granular activated carbon (FH@GAC) for efficient phosphorus removal from wastewater secondary effluent. **Chemosphere**, v. 207, p. 527–533, 1 set. 2018.

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.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol.** 2010. 166f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SANDOVAL, M. A.; SALAZAR, R. Electrochemical treatment of slaughterhouse and dairy wastewater: Toward making a sustainable process. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, p. 100662, 1 abr. 2021.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado.** 2006. 279f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCHOLLÉE, J. E.; HOLLENDER, J.; MCARDELL, C. S. Characterization of advanced wastewater treatment with ozone and activated carbon using LC-HRMS based non-target screening with automated trend assignment. **Water Research**, v. 200, p. 117209, 15 jul. 2021.

SILVA, A. C. G.; MEDEIROS, R. C.; TREVISAN, G. D. M. Start-up de um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (uasb) tratando efluente de indústria de laticínios. v. 7, p. 572–590, 2018.

SOUZA, C. F.; HEMKEMEIER, M. Pós tratamento por eletrocoagulação de efluente do processamento do soro de leite tratado por reator anaeróbio. **Research, Society and Development**, v. 9, p. 1–26, 2020.