

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB

MARIANA GOMES TAVARES

**TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDO DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS
UTILIZANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

MACEIÓ

2021

MARIANA GOMES TAVARES

**TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDO DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS
UTILIZANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia, da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção e conclusão do curso de Química.

ORIENTADORA: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

MACEIÓ

2021

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

T231t Tavares, Mariana Gomes.
Tratamento de efluentes oriundo da indústria de laticínios utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton / Mariana Gomes Tavares. – 2021.
50 f. : il., figs. e tabs. color.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia.
Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 45-50.

1. Tratamento de efluentes. 2. Indústria de laticínios. 3. Reação de Fenton. 4. Reação Foto-Fenton. 5. Testes de toxicidade. I. Título.

CDU: 54: 628.3

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARIANA GOMES TAVARES

TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDO DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS UTILIZANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Trabalho de conclusão de curso
submetido ao corpo docente do
Instituto de Química e Biotecnologia
da Universidade Federal de Alagoas
e aprovada em 26 de janeiro de
2021.




Prof^a. Dra^a. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta (Orientadora)

Banca Examinadora:



Prof^o. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva, IQB-UFAL



Me. Danilo Henrique da Silva Santos, UFAL



Prof^o. Dr. Lúcio de Moura Gomes, SEDUC/AL

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha filha, Eloá. Presente que Deus me deu no final da graduação, e me motiva a sempre buscar o melhor pra gente. É tudo por você, filha.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela sua fidelidade, por ter me sustentado até aqui sem ele eu não teria conseguido.

A minha mãe Givanilda, por todo amor e incentivo, mesmo distante sempre se fez presente em todos os momentos, de alegria e tristeza também.

A minha orientadora Carmem Zanta, pelo auxílio, competência e disposição em ajudar.

A minha irmã e maior inspiração da vida, Marcela. Obrigada por sempre me apoiar, ensinar, incentivar, me fazer chorar com suas críticas e principalmente se alegrar com as minhas vitórias. Você foi uma peça fundamental durante esse ciclo. Essa conquista é nossa!

Aos colegas do LEAp, em especial ao Lúcio e Danilo por toda atenção e ensinamentos desde o início do curso.

Aos colegas de graduação, em especial a Tayná pelo seu companheirismo em todos os momentos.

A minha irmã Vitória, e a todos que de alguma forma contribuíram para o encerramento desse ciclo.

Obrigada a todos!

RESUMO

Com o aumento constante da atividade industrial há um aumento no consumo de água e geração de resíduos, então se faz necessário o controle e tratamento dos mesmos, em busca de um desenvolvimento sustentável. Apesar da grande contribuição econômica e social da atividade láctea, ela também se destaca pela geração de resíduos líquidos e pelo lançamento de efluentes nas águas, cada litro de leite processado pode gerar até 2,5 L de efluentes, sendo assim são gerados mais de 80 bilhões de litros de efluentes por ano no Brasil. Diante disso, diversos estudos vêm sendo elaborados visando o tratamento desses rejeitos de forma eficiente e economicamente viável. Dentre eles, os Processos oxidativos avançados, em especial a reação de Fenton, são considerados tecnologias promissoras para reduzir esses impactos ambientais. Nesse projeto a reação de Fenton foi empregada no tratamento de efluentes gerados no processo de beneficiamento de leite. Inicialmente foi testado a reação no tratamento de um efluente sintético utilizando um planejamento experimental 2^3 , sendo as variáveis a concentração dos reagentes de Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}) e o tempo da reação. A condição otimizada foi aplicada no tratamento do efluente real e adicionalmente foi avaliada também a eficiência da reação de Foto-Fenton. Após a reação foi avaliada a toxicidade do efluente tratado frente à germinação da *Lactuca sativa* e na mortalidade da *Artemia Salina*. Os resultados indicaram a eficiência da reação de Fenton no tratamento do efluente sintético e real oriundo da indústria de laticínios, onde se obteve a remoção de 100 e 76% da DQO do efluente sintético e real, respectivamente. Quando foi empregado o processo Foto-Fenton, a eficiência foi ainda maior alcançado uma redução de 92% da DQO para o efluente real, além de reduzir consideravelmente a toxicidade do efluente tratado. Constatando-se a eficiência dos processos Fenton no tratamento de efluentes da indústria de laticínios.

Palavras-chave: Reação de Fenton, Foto-Fenton e Toxicidade.

ABSTRACT

With the constant increase of industrial activity, there is an increase in water consumption and waste generation, so it is necessary to control and treat them, in search of sustainable development. Despite the great economic and social contribution of dairy activity, it also stands out for the generation of liquid waste and the release of effluents into the waters, each liter of processed milk can generate up to 2.5 L of effluents, thus generating more than 80 billion liters of effluents per year in Brazil. Therefore, several studies have been carried out aiming at the treatment of these tailings in an efficient and economically viable way. Among them, the advanced oxidative processes are considered promising technologies to reduce these environmental impacts, especially the Fenton reaction that stands out due to the reactants (H_2O_2 and Fe^{2+}) presenting low toxicity and low cost and the reaction presenting high efficiency for mineralization of most organic compounds. In this project, the Fenton reaction was used in the treatment of effluents generated in the milk processing process. Initially, the reaction was tested in the treatment of a synthetic effluent using an experimental design 2^3 , the variables being the concentration of Fenton's reagents and the reaction time. The optimized condition was applied in the treatment of the real effluent and the efficiency of the Photo-Fenton reaction was also evaluated. After the reaction, the toxicity of the treated effluent against the germination of *Lactuca sativa* and the mortality of *Artemia Salina* was evaluated. The results indicated the efficiency of the Fenton reaction in the treatment of synthetic and real effluent from the dairy industry, where it was obtained the removal of 100 and 76% of the COD of the synthetic and real effluent, respectively. When the Foto-Fenton process was used, efficiency was even greater, achieving a 92% reduction in COD for the actual effluent, in addition to considerably reducing the toxicity of the treated effluent.

Keyword: Fenton Reaction, Photo-Fenton and Toxicity

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	8
2	OBJETIVOS	10
2.1	Geral.....	10
2.2	Específicos	10
3	REVISÃO LITERÁRIA	11
3.1	Indústria de Laticínios	11
3.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	12
3.2.1	Processos Físicos	13
3.2.2	Processos Biológicos	13
3.2.3	Processos Químicos	14
3.4	Processos Oxidativos Avançados – POAs	15
3.5	Reação de Fenton	19
3.6	Processo Foto-Fenton	21
3.7	Toxicidade	23
3.8	Planejamento Experimental	24
4	METODOLOGIA.....	25
4.1	Coleta do efluente.....	25
4.2	Planejamento Experimental	25
4.3	Tratamento do efluente sintético.....	26
4.4	Tratamento do efluente real	27
4.5	Métodos Analíticos	28
4.5.1	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	28
4.5.2	Turbidez	28
4.6	Testes De Toxicidade	29
4.6.1	Toxicidade aguda com Artemia salina.....	29
4.6.1	Toxicidade crônica com Lactuca sativa.....	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1	Planejamento experimental com o efluente sintético	31
5.2	Processo de Fenton no efluente real.....	35
5.3	Processo de Foto-Fenton versus Fenton no efluente real.....	36
5.4	Avaliação da toxicidade do efluente pós tratamento	38
6.	CONCLUSÃO.....	43
7.	Referências Bibliográficas.....	44

1 INTRODUÇÃO

Segundo dados divulgados pela Organização Mundial das Nações Unidas – ONU no ano de 2019, a população mundial cresceu de 7,6 bilhões para 7,7 bilhões de pessoas comparado ao ano de 2017, estima-se que a população mundial até 2023 chegue a 8 bilhões de habitantes (LADEM, 2019). Com o crescimento acelerado da população há um aumento na demanda de alimentos e produtos e, conseqüentemente, a geração de resíduos líquidos como os efluentes.

Toda atividade humana está automaticamente associada ao meio ambiente, o qual é alvo fácil de inúmeras transformações, que muitas vezes resultam em prejuízos para o próprio ser humano (ASSUNÇÃO, 2017).

Com isso, diante da crescente exploração de recursos naturais para benefício do homem, aumenta a preocupação e o cuidado com o meio ambiente, devido a grande quantidade de resíduos gerados durante o processamento de produtos e matéria-prima. A indústria alimentícia por sua vez tem crescido no decorrer dos anos em produção e em novas tecnologias (NASCIMENTO, 2017), e conseqüentemente, na geração de resíduos, com isso tem-se a necessidade de se adequar as novas legislações.

A indústria de laticínios se destaca no ramo alimentício, o Brasil produz cerca de 35 bilhões de litros de leite por ano, essa atividade é responsável por gerar emprego para diversas famílias no campo e na cidade. Por outro lado, por consequência do seu elevado consumo de água no processo de produção e higienização dos laticínios, a atividade também se destaca pela geração de resíduos líquidos e pelo lançamento de efluentes nas águas (SILVA et al, 2017).

Para cada litro de leite processado são gerados 2,5L de efluentes. Os efluentes líquidos gerados no beneficiamento do leite, são constituídos de leite diluído, carboidratos, proteínas, materiais sólidos flutuantes, detergentes, desinfetantes, lubrificantes e esgoto doméstico, que são fontes de contaminação de águas naturais (HENARES, 2015).

Diante dessa problemática, se faz necessário o tratamento adequado de tais resíduos. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são considerados

tecnologias promissoras para reduzir estes problemas ambientais. São processos que geram e usam espécies radicalares no tratamento de efluentes. O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é o mais utilizado para oxidar compostos orgânicos, pois possui um alto potencial padrão de redução (+2,8 V), é não seletivo, e reage com uma ampla variedade de compostos orgânicos podendo oxidá-los à CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (PIGNATELLO et al., 2006; FERNANDES e BOCZKAJ, 2017).

Dentre os POAs a reação de Fenton se destaca devido à simplicidade de sua aplicação e baixo custo operacional. Para um bom funcionamento do processo Fenton deve ser analisado os seguintes parâmetros: concentração dos reagentes, natureza do substrato orgânico e pH (SILVA, 2018).

Em busca de otimizar as condições experimentais da reação de Fenton no tratamento de efluentes lácteos, foi realizado um planejamento experimental 2^3 , avaliando-se a eficiência do processo na redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO), e avaliando a toxicidade do efluente tratado.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a eficiência da reação de Fenton no tratamento de efluentes oriundos da indústria de laticínios, avaliando a eficiência quanto a redução da DQO do efluente.

2.2 Específicos

- Avaliar a eficiência reação de Fenton no tratamento do efluente sintético;
- Otimizar o tratamento através de um planejamento experimental 2³;
- Aplicar as condições otimizadas no tratamento do efluente real;
- Analisar os níveis de toxicidade do efluente, após o tratamento.

3 REVISÃO LITERÁRIA

3.1 Indústria de Laticínios

A cadeia agroindustrial de leite no Brasil tem uma grande relevância tanto do ponto de vista econômico como social. De acordo com os últimos dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, até o ano de 2019, o Brasil produziu cerca de 35 bilhões de litros de leite por ano o que lhe garantiu o 3º lugar no ranking entre os 20 maiores produtores de leite do mundo (IBGE, 2019).

É cada vez mais acelerado o aumento do número de fazendas no país tanto de grande porte, como milhares de pequenas e micro propriedades de base familiar que também contribuem para o desenvolvimento dessa atividade, isso torna a atividade leiteira responsável pelo sustento de mais de quatro milhões de trabalhadores que compõem sua cadeia produtiva, no campo e na cidade (Portal DBO, 2019).

A pecuária voltada para comercialização do leite está presente em todos os estados brasileiros, a região Sul é a maior produtora de leite do país responsável por 36% da produção nacional, seguida pela região Sudeste 34%, Centro-Oeste 11,9%, Nordeste 11,6% e Norte 6,5%. Dos maiores estados produtores Minas Gerais é o líder e os demais são da região sul: Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (EMBRAPA, 2019).

No Nordeste, o conjunto dos estados da região em 2017 produziu 3,89 bilhões de litros de leite. Dos nove estados nordestinos, Alagoas está entre os quatro maiores produtores de leite, os municípios de Batalha, Palmeira dos Índios, Arapiraca e Traipu são considerados os mais produtivos do estado responsável pela maior parte dos 437 milhões de litros de leite produzidos no estado, que corresponde a 11,2% da produção total da região (EMBRAPA, 2019).

O setor leiteiro em Alagoas é o segundo segmento que mais gera emprego no estado, perdendo apenas para o setor sucroalcooleiro. Ao todo, 4.032 pessoas são cadastradas na Cooperativa de Produção Leiteira de Alagoas (CPLA) e mais de 39 mil estabelecimentos são declarados como pequenos produtores na região.

A bacia leiteira do estado se concentra no semiárido alagoano e é composta por 11 municípios são eles: Batalha, Belo Monte, Cacimbinhas, Jacaré dos Homens, Jaramataia, Major Isidoro, Minador do Negrão, Monteirópolis, Olho D'água das Flores, Palestina e Pão de açúcar (SECRETARIA DA PECUÁRIA DE ALAGOAS, 2016).

Apesar da grande contribuição econômica e social da atividade láctea, por consequência do seu elevado consumo de água no processo de produção e higienização dos laticínios, a atividade também se destaca pela geração de resíduos líquidos e pelo lançamento de efluentes nas águas (SILVA et al, 2017).

A quantidade de efluentes gerados por essas indústrias variam de acordo com o tipo de processo empregado e do produto produzido, cada litro de leite processado pode gerar até 2,5 L de efluentes, sendo assim são gerados mais de 80 bilhões de litros de efluentes por ano no Brasil (NASCIMENTO, 2017). Seus principais componentes são, leite diluído, carboidratos, proteínas, materiais sólidos flutuantes, detergentes, desinfetantes, lubrificantes e esgoto doméstico (HENARES, 2015).

O principal agente poluidor dos laticínios é o soro, para produzir 1 kg de queijo é necessário 10 L de leite, o que gera 9 L de soro. Muitas vezes o soro é empregado na produção de outros produtos como bebidas lácteas, ou destinado a alimentação animal. Porém, nem sempre o aproveitamento do soro acontece de forma satisfatória, ou seja, há um baixo aproveitamento desse subproduto ligado a um grande potencial poluidor, que aumenta a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e o risco de poluição das águas. Estima-se que 10 L de soro descartados, equivalem a poluição causada por cinco habitantes (SILVA et al, 2017).

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Por conta da alta complexidade dos resíduos e os impactos ambientais causados por efluentes industriais, as indústrias ficam obrigadas por lei a adotar tecnologias mais limpas para dar um destino adequado aos diversos tipos de poluentes que são gerados nos seus processos (GARBIM, 2017). No Brasil, a Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o termo

legal que dispõe sobre os parâmetros e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores (BRASIL, 2011).

Assim, com a pretensão de obedecer a legislação ambiental ou até mesmo para reutilizar a água, diversos métodos são desenvolvidos para o tratamento de efluentes, e podem ser classificados, em função da classe dos poluentes a serem removidos, em físicos, biológicos e químicos, correspondendo as etapas primária, secundária e terciária de tratamento, respectivamente (GAUTO e ROSA, 2011).

O tratamento convencional de efluentes na indústria de laticínios envolve o uso de tratamento primário para remoção de sólidos, óleos e gorduras presentes no efluente, tratamento secundário para a remoção da matéria orgânica e nutrientes e tratamento terciário como polimento (NASCIMENTO, 2017).

3.2.1 Processos Físicos

Os processos físicos, dentre os vários processos de tratamento de efluentes, são caracterizados por métodos de separação de fases, onde são aplicados fenômenos de natureza física (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação, flotação), transferência de fases (adsorção e extração por solventes) e separação molecular (hiperfiltração, ultra filtração, osmose reversa e diálise) (MICOLICHI, 2013).

Esse tipo de tratamento de maneira geral promove a depuração do efluente, porém as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, são apenas transferidas para uma nova fase, e embora o volume seja reduzido de modo considerável o problema continua existindo, pois, os poluentes encontram-se concentrados sem serem efetivamente degenerados (SAMANAMUD, 2011).

3.2.2 Processos Biológicos

Considerada uma alternativa comum e de baixo custo, o tratamento biológico de efluentes é o processo mais utilizado no tratamento de águas residuais nas indústrias de laticínios. São processos baseados na decomposição da matéria orgânica por ação de microrganismos, sendo o ponto essencial do método, fornecer condições para que estes microrganismos sobrevivam e utilizem o efluente de forma eficiente. (GAUTO e ROSA, 2011; SIVRIOGLU e YONAR 2015).

Com base na necessidade de oxigênio, o tratamento biológico pode ser dividido em dois ramos: o de oxidação biológica aeróbia, que utilizam microrganismos na presença de oxigênio molecular para formar gás carbônico e água, e o da oxidação biológica anaeróbia, que na ausência de oxigênio molecular usam bactérias para formar gás carbônico e metano (AHMAD et al., 2019; NASCIMENTO, 2017). Esses processos incluem diversas técnicas tais como reatores anaeróbicos de manta de lodo, reatores anaeróbicos de biofilme, filtros de gotejamento, reator de batelada sequencial, lagoas arejadas, processo de lodo ativado, filtros anaeróbicos, etc. (AKANSHA et al., 2020.)

Tais processos exigem grandes espaços para as instalações, alta demanda de tempo para o aproveitamento desse tipo de recurso, e dificuldades de manter condições estáveis de operação, de forma que, variações na vazão e na concentração de resíduos afetam adversamente os processos biológicos. Além disso, existe um grande número de poluentes que se mostram resistentes a este tipo de tratamento, não sendo capazes de remover substâncias recalcitrantes. Sendo, muitas vezes, necessária a utilização de outros processos de tratamentos combinados ao biológico (PRAZERES et al., 2013; SIVRIOGLU e YONAR 2015, NASCIMENTO, 2017).

3.2.3 Processos Químicos

Os processos químicos de tratamento de efluentes, consiste em métodos onde os poluentes são removidos ou convertidos através da adição de produtos químicos ou reações químicas como precipitação, adsorção e oxidação química (ROCHA, 2010). A utilização de produtos químicos permite a remoção da carga

do poluente ou o seu condicionamento para tratamentos subsequentes (MIOLICHI, 2013).

Alguns exemplos de métodos de tratamentos químicos são: a coagulação química, eletrocoagulação, cloração, ozonização, etc., os quais são empregados de acordo com a necessidade de purificação do efluente. Esses processos visam a remoção de substâncias não eliminadas a níveis desejados através dos tratamentos físicos e biológicos, como os organismos patogênicos e matéria orgânica resistente. (GAUTO e ROSA, 2011; MARCONDES, 2012).

Embora eficientes, alguns sistemas tem uma baixa capacidade de mineralização, que envolve a geração de poluentes secundários, os quais algumas vezes podem ser mais tóxicos do que os compostos de partida (LEITE, 2014). Nesse contexto uma classe de tratamentos vem sendo muito estudada, os Processos Oxidativos Avançados, os quais utilizam a geração de espécies altamente oxidantes, em geral radicais hidroxilas, para promover uma degradação mais efetiva dos poluentes (SILVA e BRITO, 2012).

3.4 Processos Oxidativos Avançados – POAs

Os POAs são processos que geram e usam espécies radicalares no tratamento de efluentes. Dentre estas espécies, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é o mais utilizado para oxidar compostos orgânicos, pois possui um alto potencial padrão de redução (+2,8 V), inferior apenas ao flúor (+3,03 V) (Tabela 1), é não seletivo, e reage com uma ampla variedade de compostos orgânicos podendo oxidá-los à CO_2 , H_2O e sais inorgânicos. O processo ocorre através de quatro mecanismos de reação que são: adição, transferência de átomo de hidrogênio, transferência de elétrons e interação radical (PIGNATELLO et al., 2006; FERNANDES e BOCZKAJ, 2017).

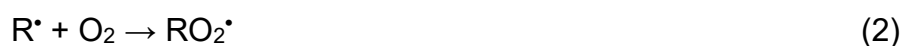
Tabela 1. Valores de potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes

Espécie	E° (V)
Flúor, (F_2)	+ 3,00
Radical hidroxila, (OH)	+ 2,80
Ozônio, (O_3)	+ 2,07
Peróxido de Hidrogênio, (H_2O_2)	+ 1,77
Hipoclorito, (ClO^-)	+ 1,43
Radical Peridroxil, (HO_2)	+ 1,42
Cloro, (Cl_2)	+ 1,36
Oxigênio (O_2)	+ 1,23

(Fonte: NASCIMENTO, 2017)

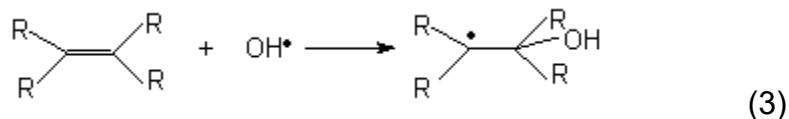
- Abstração do átomo de Hidrogênio

A partir da oxidação de compostos orgânicos por abstração do hidrogênio, são formados radicais orgânicos, por meio do radical hidroxila (Equação 1). Em seguida, através da adição de oxigênio molecular é formado o radical peróxido (Equação 2). Geralmente esse tipo de reação ocorre com hidrocarbonetos alifáticos (NOGUEIRA, *et al.* 2007).



- Adição eletrofílica

Acontece com compostos orgânicos que contem ligações π , o resultado é a formação de radicais orgânicos (Equação 3), ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (MARTINS, 2011).



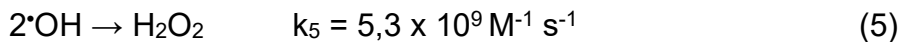
- Transferência Eletrônica

Nos casos onde a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como acontece com os hidrocarbonetos clorados, ocorrem as reações de transferência eletrônica (Equação 4) (FIOREZE; SANTOS; SCHMANCHTENBERG, 2014).



- Reações radical-radical

As reações radicalares também podem ocorrer (Equações 5 e 6), porém são indesejáveis no ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois prejudicam a eficiência do processo de degradação, uma vez que consomem os radicais ${}^\bullet\text{OH}$. Diversos fatores poderão determinar a predominância de uma ou outra reação, dentre eles a presença e concentração do substrato orgânico, bem como sua recalcitrância (NOGUEIRA *et al*, 2007).



Os POAs oferecem várias vantagens em relação a outros métodos convencionais como: a capacidade da mineralização do poluente e não só a transferência de fases; ampla capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis; a possível combinação com outros processos de tratamentos; a rapidez das reações; a melhora de qualidades organolépticas da água e possibilidade de tratamento *in situ* (MIOLICHI, 2013).

Os processos geralmente podem ser empregados separadamente ou em combinação com outros tratamentos. A aplicação de forma isolada pode ser utilizada, por exemplo, para a degradação de águas contaminadas com compostos organohalogenados (hidrocarbonetos clorados) (NASCIMENTO, 2017).

Já os efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, o emprego dos POAs é realizado em combinação com um tratamento prévio para transformar poluentes recalcitrantes para que possam ser tratados biologicamente ou como um pós tratamento antes de sua descarga (FERNANDES e BOCZKAJ, 2017).

No entanto, é importante destacar que em alguns casos os produtos de degradação dos POAs podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os compostos originais. Nesse caso a integração de diferentes POAs, é uma abordagem comum para o alcance de um efluente biodegradável, ou ainda o efluente pode ser tratado por um processo convencional mais barato após os POAs, reduzindo assim o tempo e consumo de reagentes (RIBEIRO, 2015).

Os POAs são formados por sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxilas podem ser gerados com ou sem o uso de radiação, a Tabela 2 mostra alguns dos principais sistemas de tratamento (WADA, 2017). Nos sistemas homogêneos o catalisador está dissolvido no meio reacional, e depende apenas das interações entre os reagentes químicos e compostos alvo, já nos heterogêneos a reação ocorre na presença de catalisadores sólidos (MARTINS, 2018).

Tabela 2: Sistemas de tratamentos geradores de radical hidroxila

Sistemas	Com Irradiação	Sem irradiação
	H ₂ O ₂ / UV	O ₃ / HO ⁻
Homogêneo	O ₃ / UV	O ₃ / H ₂ O ₂
	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
	Catalisador / UV	Eletro-Fenton
Heterogêneo	Catalisador/ UV / H ₂ O ₂	Eletroquímico
	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂	

Diante do crescente interesse da aplicação desses processos para o tratamento de efluentes, nas últimas décadas, diversos estudos envolvendo peróxido de hidrogênio em combinação com catalisadores e ozônio com UV tem sido desenvolvido dentro da comunidade científica. O processo de Fenton, em especial, vem sendo amplamente estudado tanto em busca de uma otimização do processo, como acoplado com outras técnicas de tratamento de efluentes (ARAÚJO, et al, 2016).

3.5 Reação de Fenton

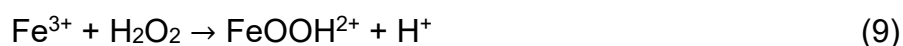
Descrita pela primeira vez por Henry Fenton em 1844, a reação de Fenton é considerada um dos POAs mais promissores. O termo reagente de Fenton refere-se à mistura de H₂O₂ e íons ferrosos (Equação 7), onde os íons de Fe²⁺ catalisam a decomposição do H₂O₂ reduzindo a um íon hidroxilo e um radical hidroxila. Esse processo merece destaque pela sua elevada eficiência, uso de equipamentos simples e por utilizar reagentes que são relativamente amigáveis ao meio ambiente (SANI et al., 2020).



A reação é favorecida cineticamente, com uma constante $K_1 = 76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH } 3,0$. A competência do processo para o tratamento de efluentes ocorre devido à simplicidade de sua aplicação, pois a reação acontece a pressão e temperatura ambientes, se aplica a uma grande variedade de compostos orgânicos e, além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (MIOLICHI, 2013; FIOREZE et al., 2014).

O consumo do H_2O_2 ocorre de diversas formas, iniciada pela Equação 7 e consumido também na equação 9. Porém devido a sua natureza radicalar, no processo Fenton pode ocorrer diversas reações paralelas (Equações 10-12), que tornam o processo bastante complexo (SILVA, 2018).

Em solução aquosa as espécies de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos. Os íons férricos formados têm habilidade de decompor cataliticamente H_2O_2 , esses passos dependem do pH , formando também radicais e íons ferrosos (Equações 9-12) (OLIVEIRA 2017).



De acordo com a Equação 12, o H_2O_2 também pode atuar como sequestrador do radical hidroxila, formando assim o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), o qual apresenta um potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) menor que o $\text{}^\bullet\text{OH}$,

prejudicando o processo de degradação. Isso ocorre devido ao excesso de H_2O_2 na reação, pois neste caso, a concentração de íons Fe^{2+} no meio é baixa em relação à concentração de íons Fe^{3+} , visto que a reação de íons Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 9) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 7) (NOGUEIRA et al, 2007; OLIVEIRA, 2017).

Além da concentração do H_2O_2 , existem outros fatores que interferem na reação de Fenton, são eles: concentração de Fe^{2+} , pH e natureza do substrato orgânico (SILVA, 2018).

O processo de Fenton é fortemente dependente do pH da solução, pois este afeta a especiação do ferro e a decomposição do peróxido de hidrogênio. Sendo assim, a influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que a faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação (SANTOS et al., 2016).

Em valores mais altos a atividade do reagente de Fenton é reduzida devido à formação de precipitado de hidróxido férrico, conseqüentemente menos radicais hidroxila são gerados devido à presença de menos íons de ferro livres, além disso o potencial de oxidação dos radicais hidroxila diminui com o aumento do pH (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; CLARIZIA et al., 2017). Abaixo de pH 2,5 a velocidade de degradação também diminui, embora as espécies de ferro permaneçam solúveis, altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila, diminuindo a eficiência do processo (NOGUEIRA et al.; 2007).

Apesar do processo Fenton ser uma alternativa eficaz na degradação de vários poluentes, esta eficácia pode ser melhorada significativamente com adição de fontes de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (MIOLICHI, 2013).

3.6 Processo Foto-Fenton

O processo foto-Fenton é definido pela combinação de íons ferrosos, H_2O_2 e radiação UV-visível, que por sua vez tem uma maior formação de radicais hidroxila do que o método Fenton tradicional, proporcionando uma maior

eficiência de degradação neste processo. Este aumento na velocidade da reação ocorre devido a maior produção de radicais hidroxilas, a regeneração de íons ferrosos e a fotodegradação de compostos orgânicos (SILVA, 2018).

Diferente da reação de Fenton, onde ocorre um acúmulo de íons Fe^{3+} no sistema e a reação não prossegue quando todos os íons Fe^{2+} são consumidos, na reação de foto-Fenton ocorre a regeneração fotoquímica de Fe^{2+} por foto-redução (Equação 13) de Fe^{3+} . Assim, os Fe^{2+} recém-gerados reagem com H_2O_2 e geram radical hidroxila e íon férrico, dando continuidade ao ciclo de degradação (NOGUEIRA et al, 2007; POURAN et al., 2015).



Simultaneamente ao sistema de foto-Fenton pode ocorrer a fotólise direta de H_2O_2 , gerando dois radicais hidroxila (Equação 14) e contribuindo para a degradação do poluente. No entanto, na presença de complexos de ferro e compostos orgânicos, que absorvem fortemente a radiação, esta reação contribuirá apenas em menor grau para a fotodegradação de contaminantes (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).



Assim como na reação de Fenton convencional, o processo de foto-Fenton oferece melhor desempenho em pH 3,0, quando os complexos hidroxil- Fe^{3+} são mais solúveis e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ são mais fotoativos (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Uma das principais vantagens do sistema foto-Fenton, é a possibilidade da utilização de fontes menos energéticas sem a perda da eficiência como por exemplo, a utilização de luz solar como fonte de radiação com elevada eficiência de degradação, o que confere uma alta potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento (MIOLICHI, 2013).

3.7 Toxicidade

Os testes de toxicidade representam uma alternativa para complementar as análises químicas, pois os parâmetros físico-químicos como Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Total (COT) e sólidos suspenso, não são capazes de diferenciar as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes ao meio ambiente (CHAPARRO e PIRES, 2010; RODRIGUES et al, 2013).

Os testes são realizados através da exposição de um organismo representativo a diferentes concentrações de um determinado efluente, e assim são mantidos por um tempo pré-determinado pelas normas técnicas. A resposta a essas exposições podem ser desde alterações comportamentais, alteração de crescimento ou reprodução, até a morte dos organismos (AREZON et al., 2011).

Os ensaios de toxicidade podem ser agudo ou crônico. Os ensaios de toxicidade aguda avaliam a capacidade do efluente de causar efeitos danosos aos organismos-teste após um curto período (de 24 à 96 h) de exposição à amostra. Já nos ensaios de toxicidade crônica os organismos-teste são expostos à amostra por um intervalo de tempo mais longo em relação ao seu ciclo de vida, neste caso são avaliados os efeitos mais sutis, como alteração sobre a reprodução e o crescimento, além da morte dos organismos expostos, mesmo que ocorra de forma mais lenta (AREZON et al., 2011).

Dentre os organismos-testes disponíveis para investigar a toxicidades de efluentes, os testes com espécies de plantas superiores podem ser utilizados para determinar o efeito biológico de substâncias poluentes ou compostos complexos. A utilização de plantas é uma alternativa viável do ponto de vista de custos, com aplicação simples e com resultados satisfatórios obtidos em um curto período de tempo. O teste de toxicidade para germinação de sementes e alongamento de raízes em alface (*Lactuca sativa* L.) avalia os efeitos adversos durante o desenvolvimento inicial das plântulas. É considerado simples, rápido e sensível e tem sido usado com sucesso para avaliar a toxicidade de efluentes (REIS, 2018; NEVES et al., 2020).

Outra espécie bastante utilizada em testes de toxicidade é o microcrustáceo de água salgada *Artemia salina*, pois trata-se de uma espécie de fácil manipulação em laboratório, baixo custo, rapidez na obtenção dos resultados e não exige técnicas assépticas (PALÁCIO et al., 2012).

3.8 Planejamento Experimental

A otimização de um processo é muito importante para diversos estudos, pois a maioria dos processos tem variáveis que se influenciam mutuamente, com isso a avaliação dos efeitos dessas variáveis pode dificultar a realização dos experimentos (BARROS NETO et al., 2010).

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial para desenvolver novos processos e aprimorar os processos em utilização, em um planejamento adequado ocorre a redução da variabilidade dos resultados, a redução de tempos de análises e de custos (BUTTON, 2012).

Quando se executa um planejamento é importante que sejam determinados os fatores e as respostas de interesse, para que isso ocorra é necessário antes de tudo ter o conhecimento prévio do processo. Os fatores podem ser quantitativos (pH, concentração, temperatura) ou qualitativos (tipo de equipamento, catalisador, operador) (NASCIMENTO, 2017).

De acordo com o número de fatores a serem analisados o planejamento de experimentos pode ser classificado como: planejamento de um único fator ou planejamento fatorial. No planejamento com um único fator, é variado um fator de cada vez e os demais permanecem constantes, já no planejamento fatorial dois ou mais fatores são estudados em dois ou mais níveis, como também a interação entre os fatores. (LIRA, 2020; NASCIMENTO, 2017).

Sendo assim, os resultados alcançados em um planejamento experimental podem ser utilizados na construção de um modelo estatístico, que descreva como estas variam em função da variação dos fatores. No caso de planejamento fatorial de dois níveis, é possível a construção de modelos lineares nos quais a resposta varia linearmente com a variação dos níveis dos fatores (BREITKREITZ et al. 2014).

4 METODOLOGIA

4.1 Coleta do efluente

Inicialmente devido a alta complexidade do efluente real os testes foram realizados com um efluente sintético, que foi preparado pela adição de leite em pó a água de modo a obter uma concentração de 0,1% m/v.

O efluente real foi concedido por uma fábrica de pequeno porte no Instituto Federal de Alagoas (IFAL) localizado em Satuba - AL. Foi realizado uma única coleta de amostras e coletados 10 L do efluente bruto, que foram armazenados em garrafas PET e estocadas em freezer a -4°C . Para cada experimento realizado, era separado no mesmo dia a quantidade de amostra exigida, visando não causar alterações físico-químicas na amostra.

4.2 Planejamento Experimental

Levando em conta todos os aspectos apresentados na literatura a respeito da influência das variáveis envolvidas no processo Fenton, foi realizado um planejamento experimental 2^3 , para determinar as melhores condições experimentais para o tratamento do efluente sintético e em seguida avaliar tais condições no efluente real. As variáveis de entrada foram as concentrações do H_2O_2 , do Fe^{2+} e o tempo, sendo cada fator avaliado em dois níveis, inferior (-1) e superior (+1) (Tabela 3). Como variável de resposta foi utilizada a redução Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente.

Tabela 3: Condições experimentais utilizadas nas reações de Fenton.

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
(x_1) : Concentração H_2O_2 (mmol. L^{-1})	50	100
(x_2) : Concentração Fe^{2+} (mmol L^{-1})	1	2
(x_3) : Tempo (min)	30	60

O planejamento foi formado por 8 experimentos. A Tabela 4 ilustra as condições empregadas para cada ensaio, bem como as oito combinações possíveis dos níveis determinados, os experimentos foram realizados em duplicata. Os dados obtidos por meio dos experimentos foram analisados por meio do software Statistica Release 7 e planilha Excel Windows 2007.

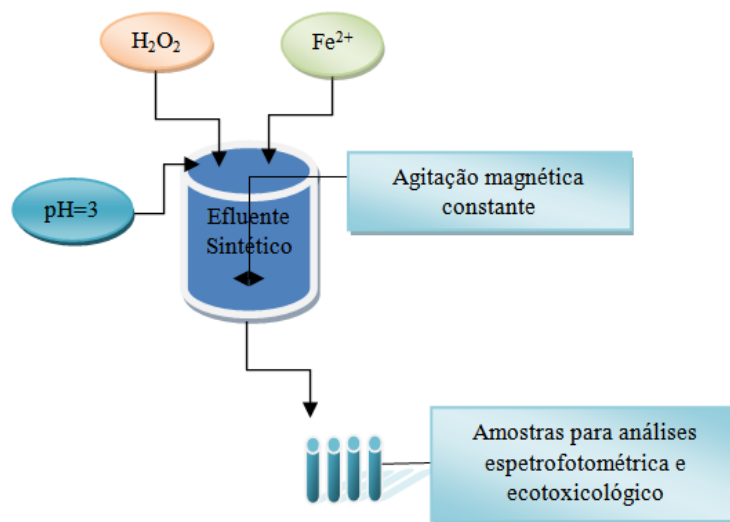
Tabela 4: Matriz de planejamento com todas as combinações experimentais possíveis

Ensaio	H ₂ O ₂ (mmol L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mmol L ⁻¹)	Tempo (min)
1	50	1	30
2	100	1	30
3	50	2	30
4	100	2	30
5	50	1	60
6	100	1	60
7	50	2	60
8	100	2	60

4.3 Tratamento do efluente sintético

Para o tratamento do efluente sintético foram realizadas reações de Fenton em um reator de bancada, com um volume de 100 mL de solução do efluente, em um sistema de agitação magnética contínuo, e pH igual a 3 (Figura 1). O ajuste do pH foi feito através do auxílio das soluções de ácido sulfúrico (0,1 mol L⁻¹) e de hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹).

Figura 1: Esquema do processamento da reação Fenton



FONTE: O autor

Após o ajuste do pH são adicionados sulfato ferroso e logo após o peróxido de hidrogênio dando início ao período reacional. Nesse estudo foi variada a concentração do H_2O_2 em 50 e 100 mmol L^{-1} , a concentração do Fe^{2+} em 1 e 2 mmol L^{-1} e o tempo em 30 e 60 minutos.

4.4 Tratamento do efluente real

As melhores condições encontradas no planejamento experimental foram aplicadas no tratamento do efluente real, através dos processos de Fenton e Foto-Fenton.

As reações foram realizadas em um reator de bancada, com um volume de 100 mL de solução em um sistema de agitação magnética contínuo e pH igual a 3, porém a reação de Foto-Fenton ocorreu em uma caixa de madeira fechada, com a finalidade de evitar a saída de radiação luminosa no seu interior. Como fonte de radiação utilizou-se uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 80W da Philips, sem o bulbo de vidro.

4.5 Métodos Analíticos

4.5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro global que indica a quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais, que se oxidam sob condições definidas. Devido à impossibilidade prática de quantificar a demanda de tal oxigênio, o mesmo é substituído por substâncias químicas oxidantes que tendo sua quantidade medida antes e depois do contato com o material em estudo, e revelam o poder redutor ou demandador de oxigênio do mesmo. O dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) tem sido o oxidante mais utilizado na determinação da demanda química de oxigênio (ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005).

As análises da DQO foram realizadas pelo método colorimétrico de refluxo fechado (APHA, 1998). De acordo com este método, no tubo de digestão foram adicionados 2,5 mL da amostra, 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL da solução catalisadora. Os tubos de digestão foram fechados e invertidos cuidadosamente, para homogeneização da solução e em seguida levados para digestão em um bloco digestor Água Color, Policontrol por 2 horas à temperatura de 150 °C.

4.5.2 Turbidez

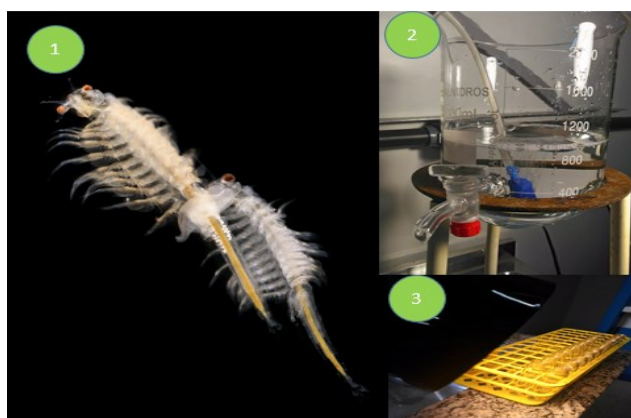
É um método baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade de luz espalhada por uma suspensão considerada padrão, quanto maior a intensidade da luz espalhada maior a turbidez da amostra analisada (Portal Tratamento de Água, 2017).

Utilizou-se um turbidímetro da POLICONTROL, modelo Ap 2000. Para análise do efluente bruto foi necessária uma diluição de 5 vezes em água, tomando-se 4 mL da amostra para a realização da medida.

4.6 Testes De Toxicidade

4.6.1 Toxicidade aguda com *Artemia salina*

O ensaio biológico foi realizado conforme a metodologia da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 16530 (2016), para isso foi obtido a eclosão de cisto do microcrustáceo (*Artemia* sp.) em laboratório, utilizando 1 L de água do mar para 15mg de cisto, em temperatura ambiente na ausência de luz.



Após o período de eclosão de 24 h, os microcrustáceos foram expostos a 10 mL do efluente após o tratamento, o mesmo processo foi repetido no efluente bruto. Os ensaios foram realizados em triplicata em efluentes diluídos nas seguintes concentrações: 100; 50; 25; 12,5; 6,25; 3,1 e 0% sendo este último, o controle, apenas com água do mar. Foram distribuídos 10 náuplios de *Artemia* por repetição de cada concentração, totalizando 30 indivíduos por concentração. O tempo de exposição do organismo-teste nas amostras foi igual ao período de tempo de eclosão, 24 h. Decorrido o tempo de ensaio proposto, foram contados os náuplios mortos e sadios.

4.6.1 Toxicidade crônica com *Lactuca sativa*

Os bioensaios foram realizados empregando o método de germinação de *Lactuca Sativa* (alface). Em placas de Petri foram colocadas 10 sementes sobre o papel de filtro saturado com 5 mL de amostra do efluente tratado, o mesmo procedimento foi realizado com o efluente bruto a nível de comparação. Cada

amostra foi diluída nas seguintes concentrações: 12,5, 25, 50, 75 e 100%. O controle negativo foi constituído da mesma forma utilizando-se água destilada como amostra.



As placas foram estocadas em uma caixa de isopor por 120 horas (5 dias). Após esse período, foram observados os números de sementes germinadas em cada placa e o comprimento das radículas. Com esses dados foi possível calcular o índice de crescimento relativo (ICR), germinação relativa (GR) e o índice de germinação (IG), a partir das Equações (15 a 17).

$$CR = \frac{CRA}{CRC} * 100 \quad (15)$$

$$GR = \frac{SGA}{SGC} * 100 \quad (16)$$

$$IG = \frac{ICR * GR}{100} \quad (17)$$

Onde: CRA (Comprimento da Radícula da Amostra), CRC (Comprimento da Radícula do Controle), SGA (Sementes Germinadas da Amostra) e SGC (Sementes Germinadas do Controle).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Planejamento experimental com o efluente sintético

Os resultados das reações de Fenton foram analisados estatisticamente a partir de um modelo de superfície de resposta, com o propósito de avaliar a significância das variáveis experimentais estudadas (concentração dos reagentes e tempo) na redução da DQO.

A Tabela 5 apresenta as combinações dos oito ensaios realizados com o efluente sintético, com base no planejamento experimental 2^3 . Demonstrando o percentual de redução da DQO do efluente tratado em comparação ao efluente bruto.

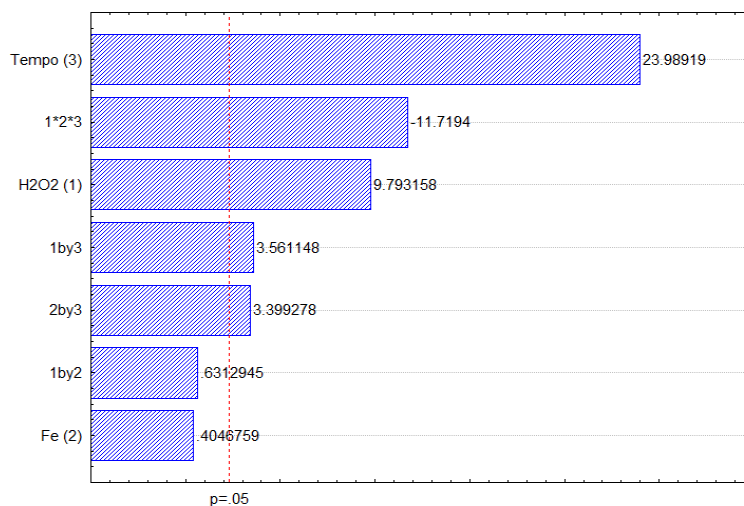
Tabela 5- Variáveis avaliadas no planejamento fatorial 2^3 e porcentagem de redução da DQO do efluente.

Ensaio	X1:H ₂ O ₂ (mmol/L)	X2:Fe ²⁺ (mmol/L)	X3:Tempo (min)	Redução da DQO (%)
1	50	1	30	54,05
2	100	1	30	44,6
3	50	2	30	30,35
4	100	2	30	59,05
5	50	1	60	62,25
6	100	1	60	100
7	50	2	60	85,25
8	100	2	60	88,75

A Figura 2 traz a estimativa dos efeitos que são significativos estatisticamente a 95% de confiança, expressos através do gráfico de Pareto, o qual indica que das variáveis independentes, apenas o tempo de reação e

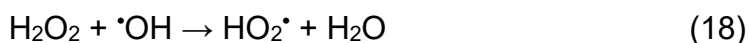
concentração de peróxido (em seus maiores níveis) foram significativos no processo de degradação do efluente.

Figura 2 - Diagrama de Pareto



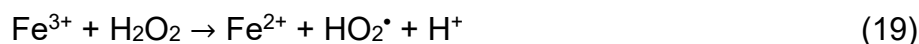
FONTE: O autor

A dosagem ideal de peróxido de hidrogênio para o processo de degradação é essencial, uma vez que quantidade insuficiente poderá acarretar em uma diminuição na eficiência da degradação, como pode ser visto nos ensaios 5 e 6. Por outro lado, uma dosagem excessiva de peróxido aumentaria a probabilidade de reações paralelas que ocasionam um efeito eliminador de radicais hidroxila (Equação 18) e conseqüente diminuição da eficiência de degradação como ocorreu nos ensaios 1 e 2 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; WANG et al., 2016).



A otimização do tempo também é de grande importância, pois tempos reacionais muito longos podem representar um ponto negativo no processo, em termos econômicos. Embora a reação de Fenton seja favorecida cineticamente, sendo capaz de degradar poluentes em poucos minutos de reação, as reações paralelas podem reduzir a taxa de degradação no processo. Pois durante a reação de Fenton, os íons ferrosos reagem rapidamente com H_2O_2 produzindo radicais hidroxila e íons férricos, os quais também podem reagir com o H_2O_2 ,

produzindo radicais hidroperóxidos que causam um segundo processo de degradação (Equação 18), porém mais lento (WANG, 2008; SOUZA et al., 2010).



Desta forma, a degradação pode ser dividida em dois estágios cinéticos distintos, o primeiro na etapa inicial com a degradação do poluente e o segundo com a mineralização mais lenta dos compostos intermediários (WANG, 2008). Como pode ser visto na Tabela 5, em tempos menores de reação a máxima redução foi de apenas 59 % (ensaio 4). No entanto com o aumento do tempo foi possível alcançar total mineralização do efluente (ensaio 6).

ÜSTÜN et al. (2010) observaram comportamento semelhante em seu estudo de degradação do pesticida ácido 3-indol butírico por meio da reação de Fenton, onde eles alcançaram 97% de degradação do poluente, que os autores atribuíram à reação de Fenton em que quase todos os radicais hidroxila foram gerados, e apenas 16% de mineralização, atribuída as reações mais lentas envolvendo íons férricos e peróxido de hidrogênio.

O tratamento estatístico mostrou também que o efeito da concentração, não contribuiu de forma positiva para eficiência do processo. Este comportamento é notório nos ensaios 6 e 8, onde o aumento da concentração de ferro diminuiu a eficiência da reação. Isso ocorre por que quando se aumenta a concentração de ferro, a taxa de remoção do substrato aumenta até um determinado limite onde a adição de mais ferro não altera a velocidade de reação, de forma que os íons ferrosos são utilizados, principalmente, como mais um reagente e não mais como um catalisador da reação de Fenton (NEYENS e BAEYENS, 2003).

A partir da análise dos efeitos foi possível determinar um modelo matemático estatístico capaz de representar o comportamento experimental deste estudo. Os resultados foram ajustados a um modelo linear (Equação 20), com 5 parâmetros, correspondentes aos efeitos significativos.

$$Y=65,538 + 7,563.X_1 + 18,525.X_3 + 2,75.X_1.X_3 + 2,625.X_2.X_3 - 9,05.X_1.X_2.X_3 \quad (20)$$

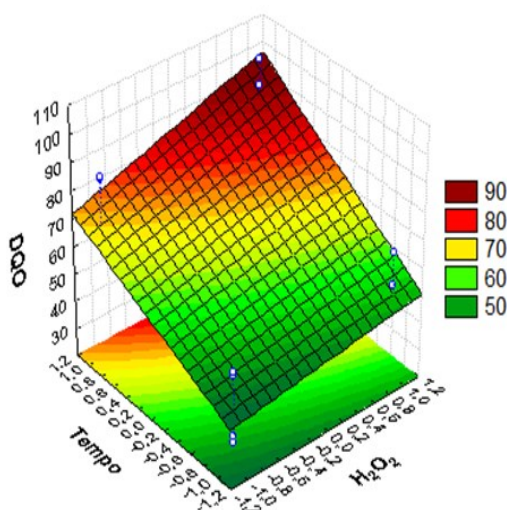
O modelo foi validado pela análise de variância (ANOVA, Tabela 6), onde os resultados evidenciaram que o modelo proposto é estatisticamente confiável para descrever os dados experimentais a 95% do intervalo de confiança de acordo com o teste F ($F_{cal} > F_{tab}$), onde o valor de F calculado (194,57) foi maior que o F tabelado (3,33). Além disso o coeficiente de determinação (R^2) indica que 98,98% da variação total em torno da média é explicada pelo modelo.

Tabela 6- Análise de variância- ANOVA

Fonte de variação	Soma Quadrática (SQ)	Nº de G. L.	Média Quadrática (MQ)
Regressão	7947,68	5	1589,537
Resíduos	81,70	10	8,170
Total	8029,38	15	
% variação explicada	98,98		

Foi gerada a superfície de resposta (Figura 3) levando-se em conta a interação dos parâmetros significativos (tempo e concentração do peróxido de hidrogênio) e fixando a concentração do ferro em seu nível inferior ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$).

Figura 3 - Superfície de resposta da redução da DQO.



FONTE: O autor

Observando o gráfico de superfície, os melhores resultados foram obtidos em maiores tempos de reação (60 minutos) e em maiores concentrações do peróxido de hidrogênio (100 mmol L⁻¹).

5.2 Processo de Fenton no efluente real

Para o tratamento do efluente real foram empregadas as condições mais eficientes obtidas, por meio do planejamento experimental no estudo do efluente sintético, onde se trabalhou com a maior concentração do peróxido de hidrogênio, menor concentração do ferro e maior tempo reacional ($C_{H_2O_2}=100\text{mmol L}^{-1}$, $C_{Fe^{2+}}=1,0\text{ mmol L}^{-1}$ e $t=60\text{ min}$).

Tais condições também foram eficientes para o tratamento do efluente real, que ao final da reação alcançou um percentual de redução de 76% da DQO. Esse resultado é semelhante a dados encontrados na literatura. Azevedo (2011), em um estudo da degradação do efluente lácteo, utilizando o processo Fenton alcançou uma redução de 60% da DQO em condições semelhantes no tratamento do efluente real.

A Tabela 7 traz uma comparação do percentual da redução da DQO e turbidez entre os efluentes sintético e real ao final das reações.

Tabela 7: Percentual de redução da Turbidez e DQO

Redução da DQO (%)			Turbidez (%)	
Tempo (min)	Efluente sintético	Efluente Real	Efluente sintético	Efluente Real
30	45%	72%	73%	66%
60	100%	76%	76%	70%

É importante destacar a cinética da reação, no tratamento do efluente real, onde a redução da DQO ocorreu nos primeiros 30 minutos de reação, por outro lado após esse tempo a reação não foi mais eficiente (Fig. 4), já no efluente sintético a cinética foi mais lenta, porém mais eficiente de modo que ao final da reação foi alcançada uma redução de 100% da DQO.

Ainda assim, o percentual de 76% para o efluente real é considerado satisfatório devido ao fato de que o efluente tem uma parcela não biodegradável, oriundo da limpeza de máquinas e dependências do laticínio, que por sua vez tem uma decomposição mais difícil.

É possível aumentar esse percentual de degradação, alterando os parâmetros do processo, como Nascimento (2017) que alcançou um percentual de 93% de redução da DQO, no entanto, ele trabalhou com 18 mmol L⁻¹ de ferro e 90 minutos de reação. Por outro lado, Loures (2011) obteve uma redução de 90% da DQO no estudo da degradação do efluente lácteo com adição de luz UV ao processo (foto-Fenton). Isso mostra que um ajuste nas concentrações dos reagentes e no tempo reacional, como também a adição de radiação no processo, pode ocasionar um maior percentual de redução da DQO.

5.3 Processo de Foto-Fenton *versus* Fenton no efluente real

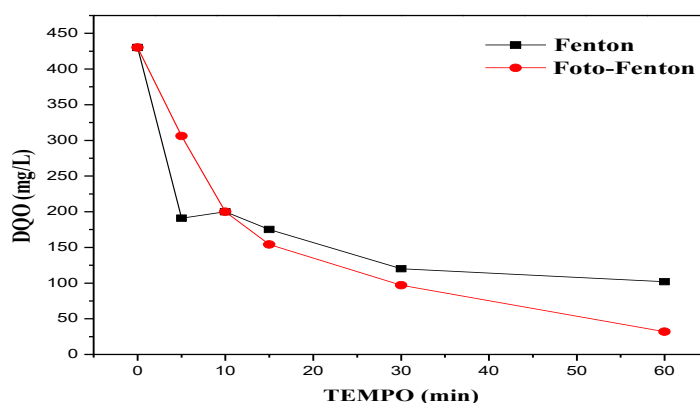
5.3.1 Análises de DQO

Buscando aumentar o percentual de mineralização do efluente real, foram realizadas reações de Foto-Fenton, empregando também as melhores

condições experimentais obtidas no tratamento do efluente sintético ($C_{H_2O_2}=100\text{mmol L}^{-1}$, $C_{Fe^{2+}}=1,0\text{ mmol L}^{-1}$ e $t=60\text{ min}$).

A Figura 4 mostra uma comparação entre os resultados de DQO após os processos Fenton e Foto-Fenton, onde se observa que a reação na qual foi adicionada radiação UV se mostrou mais eficiente, com uma redução de aproximadamente 93% da DQO.

Figura 4- Redução da DQO em função do tempo no tratamento do efluente real. $C_{H_2O_2}=100\text{mmol L}^{-1}$, $C_{Fe^{2+}}=1,0\text{ mmol L}^{-1}$ e $t=60\text{ min}$



Com a adição da radiação UV, há um aumento na velocidade da reação que ocorre devido a regeneração dos íons ferrosos e a fotodegradação de compostos orgânicos, que por sua vez tem uma maior produção de radicais hidroxila do que o método Fenton tradicional, isso explica o melhor resultado ter sido alcançado no processo Foto-Fenton.

5.3.2 Turbidez

A Tabela 8 mostra os resultados da turbidez, após as reações de Fenton (efluente sintético e real) e Foto-Fenton (efluente real). Pela análise dos resultados apresentados, pôde-se notar que a maior redução da turbidez ocorreu em 30 minutos em todos os casos, após esse período houve um aumento discreto, sendo um máximo de redução após 60 minutos de 76% no efluente sintético e para o efluente real 70% em ambos os processos.

Tabela 8: Percentual de redução da turbidez em função do tempo

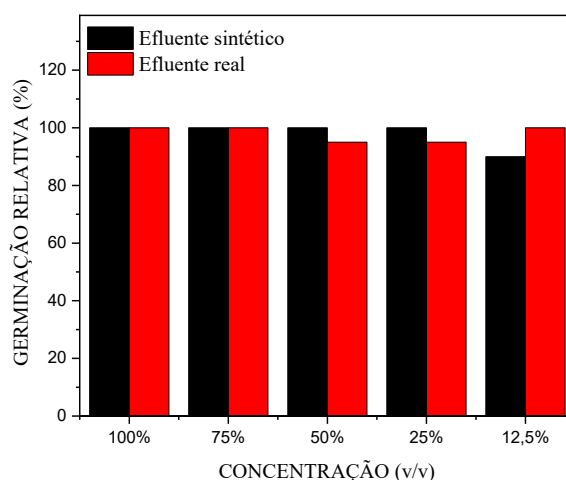
Tempo (min)	Efluente Sintético	Efluente Real	
	Fenton	Fenton	Foto-Fenton
30	73%	68%	66%
60	76%	70%	70%

5.4 Avaliação da toxicidade do efluente pós tratamento

5.4.1 Toxicidade crônica com *Lactuca Sativa*

Na Figura 5, pode ser observada a germinação da semente da alface com o efluente (sintético e real) após o tratamento químico. Nota-se que a taxa de germinação até mesmo sem diluição foi acima de 95%, indicando que não houve efeito deletério, isto se aplica para o efluente sintético e real, pós-tratamento químico.

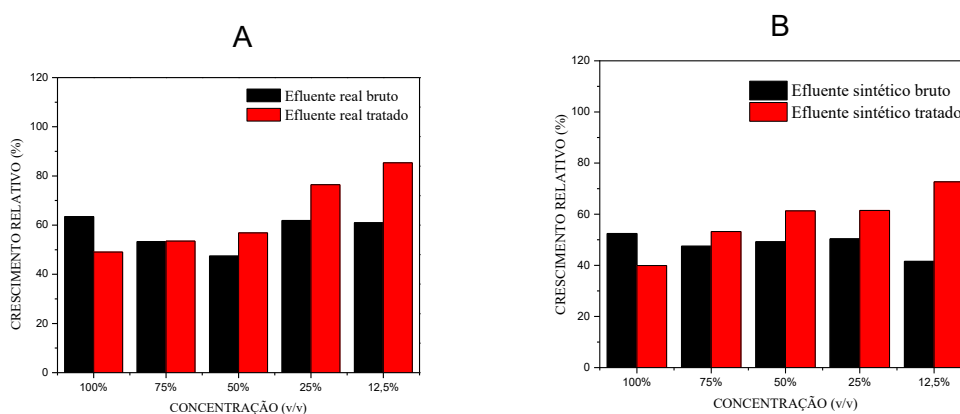
Figura 5 - A) Percentual de germinação relativa no efluente sintético e real



FONTE: O autor

O crescimento relativo (Figura 6) ao contrário do que foi observado na germinação, só alcançou resultados significativos na medida em que o efluente foi diluído. O maior percentual de crescimento alcançado foi de 85% para o efluente real e 76% para o efluente sintético, vale ressaltar que esses valores só foram alcançados na menor concentração do efluente 12,5%.

Figura 6- A) - Percentual de Crescimento Relativo efluente real. B) - Percentual de Crescimento Relativo efluente sintético

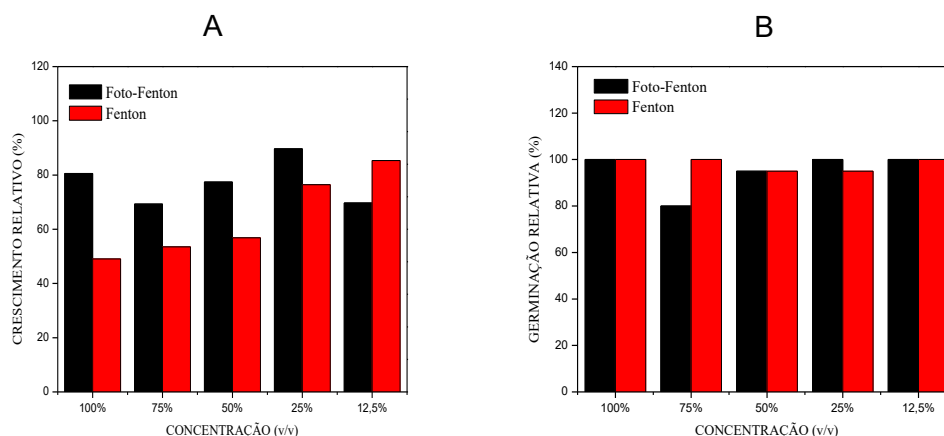


FONTE: O Autor

A Figura 7 mostra uma comparação da germinação relativa (7A) e crescimento relativo (7B) para efluentes tratados via reação de Fenton e foto-Fenton, com o intuito de avaliar qual tratamento foi mais eficiente na eliminação do efeito tóxico do efluente.

Em relação a germinação relativa foi obtido resultados semelhantes em ambos os processos, uma germinação de 100% das sementes até mesmo no efluente sem diluição. Já para o crescimento relativo o processo foto-Fenton mostrou um melhor resultado, ainda assim somente após a diluição do efluente a 25% é que foi alcançado um percentual de 90% de crescimento.

Figura 7- A) Percentual de germinação relativa; **B)** Percentual de crescimento relativo. Comparação Fenton e Foto-Fenton.



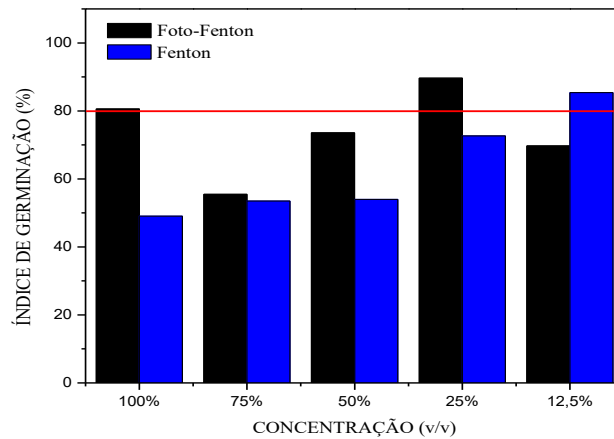
FONTE: O Autor

Apesar de ter alcançado germinações em torno de 100% das sementes, não provocou um desenvolvimento significativo do crescimento das radículas, dependendo da concentração do efluente esses percentuais foram bem pequenos. Por essa razão além do percentual de germinação e crescimento outro parâmetro foi avaliado, o índice de germinação (Figura 8) é uma avaliação global que relaciona a germinação relativa (GR) e o índice de crescimento relativo (CR), ou seja, avalia os efeitos das soluções sobre o crescimento e a germinação das plântulas simultaneamente.

Levando em conta que segundo Young et al. (2012) índice de germinação abaixo de 80% indicam inibição de crescimento, verificou-se que o efluente tratado via processo Fenton apresentou toxicidade letal para sementes de alface, apenas na maior diluição de 12,5% do efluente é que foi alcançado um IG acima de 80%.

De acordo com Tiquia (2010) os valores de IG acima de 80% resultam na eliminação dos efeitos de fitotoxicidade dos resíduos. Sendo assim o efluente tratado via foto-Fenton até mesmo sem diluição, alcançou percentual acima de 80%, ou seja, o efeito tóxico do efluente foi eliminado.

Figura 8- Índice de germinação do efluente real tratado via Fenton e Foto-Fenton

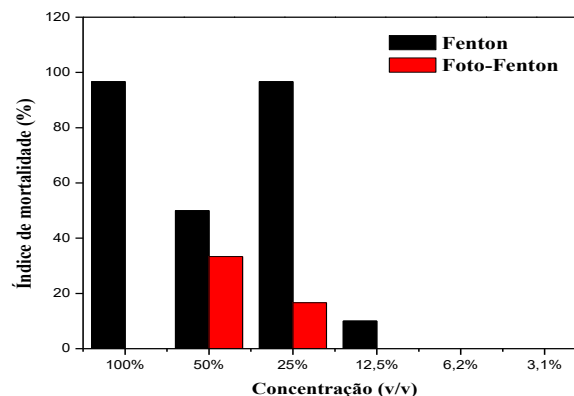


FONTE: O Autor

5.4.2 Toxicidade com *Artemia Salina*

Os resultados obtidos no teste de toxicidade aguda com *artemia* sp (Figura 9), mostra que nos testes realizados com a amostra do efluente tratado via processo Fenton apresentou mortalidade acima de 50% dos náuplios nas concentrações de 100, 50 e 25% o que indica a presença de toxicidade no efluente. Somente a partir da concentração de 12,5% não houve mortalidade.

Figura 9- Mortalidade de náuplios de *Artemia* sp Processo Fenton



FONTE: O Autor

Já os ensaios com a amostra do efluente tratado via Foto-Fenton, não mostrou sinais de toxicidade aguda para o organismo, pois não houve mortalidade significativa acima de 50% em nenhuma concentração, indicando que após o tratamento o efeito tóxico do efluente foi eliminado.

6. CONCLUSÃO

O desenvolvimento do presente estudo possibilitou analisar a eficiência da reação de Fenton para o tratamento de efluentes lácteos. Constatou-se que o processo foi eficiente removendo após o tratamento 100 e 76% da DQO do efluente sintético e real, respectivamente

A utilização da ferramenta estatística, o planejamento experimental 2³, mostrou-se de extrema importância na determinação das condições ótimas, uma vez que a condição encontrada além de ter sido eficiente no tratamento do efluente sintético, se mostrou eficiente também para efluente real que é mais complexo.

Apesar de ter sido alcançado uma boa redução da DQO, este comportamento não foi observado nos testes de toxicidade com a *Lactuca Sativa*, pois apesar de apresentarem uma germinação de cerca de 100% das sementes, quando se analisou o índice de germinação nota-se que ainda há presença de toxicidade no efluente, a mesma só diminuiu a medida que o efluente foi diluído. O mesmo se aplicou para os testes toxicológicos com *Artemia* sp, somente com a diluição do efluente é que o índice de mortalidade foi inferior a 50%.

É importante destacar que a adição de radiação UV na reação (Foto-Fenton) aumentou de forma significativa a eficiência onde foi alcançada uma redução de 92% de redução da DQO após o tratamento. Essa maior eficiência também se aplica nos testes de toxicidade com a *Lactuca sativa*, onde através dos resultados do índice de germinação constatou-se a eliminação do efeito tóxico do efluente até mesmo sem a sua diluição. Da mesma forma com a *artemia* sp, não houve mortalidade superior a 50% em nenhuma das concentrações.

7. Referências Bibliográficas

AHMA, T et al. Treatment and utilization of dairy industrial waste: A review. **Trends In Food Science & Technology**. v. 88, p. 361-372, 2019.

AKANSHA, J et al. Treatment of dairy industry wastewater by combined aerated electrocoagulation and phytoremediation process. **Chemosphere**. v.253, 2020

ARAUJO, K. S et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**. V. 11, p. 387-401, 2016.

ASSUNÇÃO, D. E.S. **Prospecção Antimicrobiana, Citotóxica e Clarificante da Torta de Moringa oleifera LAM. Pós Extração Oléica Para o Tratamento de Efluente Sintético de Laticínio**. 2017. 55f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro. Uberaba, 2017.

ARENZON, A.; NETO, T. J. P.; GERBER, W. Manual sobre toxicidade em efluentes industriais. Porto Alegre: CEP SENAI, 2011.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, p. 557–572, 2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BOCZKAJ. G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**. v. 320. p. 608-633, 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de Maio de 2011 – In: Resoluções 2011.

BREITKREITZ, M.C.; SOUZA, A.M.; POPPI, R.J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 3, 2014.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. v. 1, p. 36-47, 2012.

BUTTON, S. T. **Metodologia Para Planejamento Experimental e Análise de Resultados**. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/apostila.pdf>>. Acesso em: 30 nov. de 2020

CHAPARRO, R. T.; PIRES, E. C. Estudios Toxicologicos como Herramienta para Evaluar el Desempeno de un Reactor Anaerobio de Biomassa Inmovilizada. **Dyna**. v.77, p. 284-291. 2010.

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 209, p. 258-371, 2017.

EMBRAPA. ANUÁRIO leite 2019: novos produtos e novas estratégias da cadeia do leite para ganhar competitividade e conquistar os clientes finais. **Embrapa Gado de Leite – Fôlder**. 2 ed. São Paulo, 2019.

FIGUEIREDO, M.; SANTO, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**. v. 18, p. 79-91. 2014.

GARBIM, B. G. **Tratamento de Efluentes Industriais com Elevada Carga Orgânica**. TCC. 48f. Departamento de Engenharia Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

GAUTO, M. A.; ROSA, G. R. Processos e Operações Unitárias da Indústria Química. **Editora Ciência Moderna Ltda**. Rio de Janeiro, 2011.

HENARES, J. F. **CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE LATICÍNIO: análise e proposta de tratamento**. TCC. 51f. Departamento Acadêmico de Alimentos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa Trimestral do Leite**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9209-pesquisa-trimestral-do-leite.html?=&t=o-que-e>> Acesso em: 12 ago. de 2020.

LABORATÓRIO DE DEMOGRAFIA E ESTUDOS POPULACIONAIS: **A revisão 2019 das projeções populacionais da ONU para o século XXI**. Disponível em: <<https://www.ufjf.br/ladem/2019/06/18/a-revisao-2019-das-projecoes-populacionais-da-onu-para-o-seculo-xxi-artigo-de-jose-eustaquio-dinizalves/#:~:text=A%20popula%C3%A7%C3%A3o%20mundial%20para%202019,bilh%C3%B5es%20de%20habitantes%20em%202023>>. Acesso em: 18 jan. de 2021.

LEITE, L. C. **Tratamento de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados (POAs)**. TCC. 34f. Centro de Ciências e Tecnologias – Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, 2014.

LIRA, S. A. **Planejamento de Experimentos**. Disponível em: <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TMEC152/PLANEJAMENTO_EXP_2019.pdf>. Acesso em 13 dez. de 2020.

LOURES, C. C. A. Estudo da aplicação de UV/Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) no Tratamento de Efluentes de Laticínio. Dissertação. 229f. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo. Lorena, 2011.

MARCONDES, J. G. **Tratamento de Efluentes**. TCC. 49f. Instituto Municipal de Ensino superior de Assis – Fundação Nacional do Município de Assis. Assis 2012.

MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o seu Reúso**. Dissertação. 109f. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente- Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2011.

MELO, K. K. B. R. **Estudo sobre a Pecuária Leiteira em Alagoas**. Disponível em: < <http://dados.al.gov.br/dataset/39e70e25-4d9c-4680-b9e8-d709de9f0f94/resource/2af937be-0676-4880-aaef-3bb641c2deb7/download/pecuaria.pdf> > Acesso em: 15 ago. 2020.

MIOLICHI, V. L. **Estudo da Potencialidade de Degradação de Efluentes de Centros Estéticos Através de Processos Fenton e Foto Fenton**. TCC. 57f. Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba 2013.

NASCIMENTO, T. G. V. **Aplicação da Metodologia de Planejamento de Experimentos no tratamento de Efluentes de Laticínios na Reação do tipo-Fenton Heterogêneo**. Dissertação. 65f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de São João Del-Rei. Ouro Branco, 2017.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic fenton's peroxidation as a advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

NEVES, L. C. et al. Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H₂O₂ and photo-Fenton. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 202, 2020.

NOGUEIRA, R. F. P et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton**. Química Nova. v. 30. 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; **Potencial de Aplicação do Processo Foto-Fenton/Solar como Pré-Tratamento de Efluente da Indústria de Laticínios**. Química Nova. v. 30. p. 1799-1803, 2007.

OLIVEIRA, P. E. et al. **Processo Biológico e Reação de Fenton Combinados para o Tratamento de Efluentes Têxteis**. TCC. 26f. Instituto Federal Catarinense. Araquari, 2017.

PALÁCIO, M. S. et al. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-Fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca Sativa* e *Artemia Salina*. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 2. p. 127-134, 2012.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p.1–84, 2006.

PIMENTEL, R. Cadeia do Leite de Alagoas se consolida como a mais competitiva do Nordeste. **Disponível em:** <<http://www.agricultura.al.gov.br/sala-de-imprensa/noticias/2016/janeiro/cadeia-do-leite-de-alagoas-se-consolida-como-a-mais-competitiva-do-nordeste>> **Acesso em: 08 set. de 2020.**

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA: **Determinação da Turbidez por Método Nefelométrico.** Disponível em: <<https://tratamentodeagua.com.br/artigo/determinacao-da-turbidez/#:~:text=O%20m%C3%A9todo%20baseado%20na,ser%C3%A1%20turbidez%20da%20amostra%20analizada.>> **Acesso em: 18 dez. de 2020.**

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J.; Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater in **Journal of Environmental Management**. v. 123. p. 199-205, 2013.

REIS, I. S. **Avaliação da eficiência do processo foto-Fenton combinado com lodo ativado aplicado no tratamento do lixiviado do aterro de Santa Tecla em Gravataí-RS.** 2018. 57f. TCC (Engenharia Ambiental)- UNIVATES, Lajeado, Rio Grande do Sul, 2018.

REZENDE, M. **O Leite, sua grandeza e a geração de emprego e renda.** Disponível em: <<https://www.portaldbo.com.br/o-leite-e-sua-grandeza/>>. **Acesso em: 15 ago. de 2020.**

RIBEIRO, A. R. et. al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

ROCHA, A. H. Q. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados (H₂O₂/ UV) em Efluentes de uma Indústria de Embalagens**. Dissertação. 90f. Departamento de engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.

RODRIGUES, L. C. A et al. Fitotoxicidade e citogenotoxicidade da água e sedimento de córrego urbano em bioensaio com *Lactuca sativa*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, p. 1099-1108, 2013.

SAMANAMUD, G. R. L. Estudo da aplicação de ZnO Foto Irradiado com Luz Solar no Tratamento de Efluentes de Laticínios. Dissertação. 163f. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo. Lorena, 2011.

SANI, S.; DASHTI, A. F.; ADNAN, R. Applications of Fenton oxidation processes for decontamination of palm oil mill effluent: A review. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 13. p. 7302-7323, 2020.

SANTOS, E. M. A et al. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Engenharia Ambiental e Sanitária**. v. 22. p. 285-292, 2016.

SILVA, L. S. **Processos Oxidativos Avançados: Estudo Cinético da Degradação de Resíduo Químico Contendo Azocorante Pela Reação de Fenton e Foto-Fenton**. TCC. 48f. Departamento de Química e Física – Universidade Federal da Paraíba. Areia, 2018.

SILVA, R. R.; SIQUEIRA, E. Q.; NOGUEIRA, I. S. Impactos Ambientais de Efluentes de Laticínio em Curso D'água na Bacia do Rio Pomba. **Engenharia Sanitária de Ambiental**. v. 23. p. 217-228, 2017.

SIVRIOGLO, O.; YONAR, T. Determination of the acute toxicities of physicochemical pretreatment and advanced oxidation processes applied to dairy effluents on activated sludge **in Journal of Dairy Science**. v. 98. p. 2337-2344, 2015.

SOUZA, S.J.O., LOBO, T.M., SABINO, A.L.O.; OLIVEIRA, S.B.; COSTA, O.S. “Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo foto-fenton assistido no efluente de indústria farmoquímica”. **Revista Processos Químicos**, v.4, n.7, p.59-67, 2010.

TIQUIA, S.M. Reduction of compost phytotoxicity during the process of decomposition. **Chemosphere**, v. 79, p. 506–512, 2010.

ÜSTÜN, G. E. Advanced oxidation and mineralization of 3- índole butyric acid (IBA) by Fenton na Fenton-like processes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 180, p. 508-513, 2010.

WADA, A, A. **Tratamento de Efluentes de Tingimento por Processos Oxidativos Avançados: Revisão da Literatura**. TCC. 60f. Engenharia têxtil – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2017.

WANG, S. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 714-720, 2008.

YOUNG, B. J. et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n.76, p.182-186, 2012.

ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P.R. **Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo**. Revista Energia da Agricultura Botucatu. v. 20. p. 69-82, 2005.