

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

DIEGO DOMINGOS PEREIRA DE SOUSA

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETROQUÍMICA FOTO-
ASSISTIDA DE EFLUENTES LÁCTEOS

UBERABA

2017

DIEGO DOMINGOS PEREIRA DE SOUSA

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETROQUÍMICA FOTO-
ASSISTIDA DE EFLUENTES LÁCTEOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpaas

Co-orientador: Prof. Dr. David Maikel Fernandes

UBERABA

2017

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

S696d Sousa, Diego Domingos Pereira de
Degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida de eflu-
entes lácteos / Diego Domingos Pereira de Sousa. -- 2017.
131 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do
Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2017

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Coorientador: Prof. Dr. David Maikel Fernandes

1. Indústria de laticínios. 2. Resíduos industriais. 3. Eletroquímica.
4. Análise fatorial. I. Malpass, Geoffroy Roger Pointer. II. Universida-
de Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 637.1

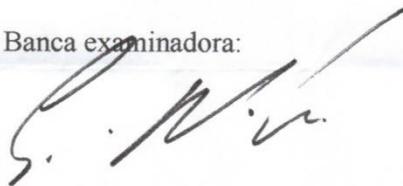
DIEGO DOMINGOS PEREIRA DE SOUSA

Degradação Eletroquímica e Eletroquímica Foto-Assistida de Efluentes Lácteos

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química Ambiental, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Uberaba, 28 de Abril de 2017.

Banca examinadora:

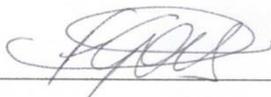


Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Profa. Dra. Carla Regina Costa

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Profa. Dra. Franciene Gois Oliveira

Universidade de Uberaba

DEDICATÓRIA

*A Deus,
Aos meus pais e irmãs.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Geoffroy R.P. Malpaas pela a oportunidade de realizar esse trabalho, pela dedicação, paciência, amizade e compreensão a mim prestadas. Agradeço de forma imensurável por toda a ajuda concedida, até mesmo em assuntos extraclasse. Aprendi muito com você em termos científicos e éticos e posso afirmar com toda certeza que hoje sou uma pessoa melhor devido a nossa parceria, sendo para mim uma inspiração profissional e pessoal!

Ao Prof. Dr. David M. Fernandes, por estar sempre disposto, sempre proativo, a qualquer tempo e lugar, não medindo esforços para concluirmos esse trabalho. Com atribuições tanto éticas como intelectuais e pela amizade prestada, que me fez evoluir muito;

Ao meus pais, José, *in memorian*, e Bercholina, que sempre me incentivaram, tanto com palavras, mas principalmente com exemplos a ser uma pessoa honesta, batalhadora e generosa;

As minhas irmãs, Sônia, Lúcia e Mônica por sempre tentarem atenuar as dificuldades da minha vida, andando à minha frente e sinalizando os melhores caminhos;

As meus cunhados e sobrinhos, pela convivência familiar no âmbito mais alto que se pode atribuir a uma família. Obrigado por serem exemplos e pelo carinho por mim prestado;

Ao meu amor, minha querida, doce, Érylly Cristina, que nunca e nenhum momento deixou de me incentivar, com toda paciência e amor a mim dedicado. Se hoje sou uma pessoa melhor é porque estou com uma pessoa como você!

Aos meus amigos Éder (Bibitu), Miguel, Heitor, Márcio e Daniel Shibata por terem me recebido em Uberaba de braços abertos.

Aos professores da UFTM, especialmente Desmaque Carneiro, Carla Regina, Robson Tadeu, Ricardo Souza e José Roberto Júnior, pelo aprendizado, comprometimento e respeito a mim prestados.

Aos colegas do grupo de pesquisa (GPQTA), especialmente, Mateus Freitas, Ellen Silva e Camila Ferreira, por toda solidariedade e paciência.

Aos demais funcionários e professores do Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da UFTM, que embora não estejam aqui listados, merecem o meu mais profundo respeito e apreciação.

Ao professor Dr. Antônio Taranto Goulart, por ter me concedido a oportunidade de conhecer o “universo” científico e despertar em mim um potencial que nem eu mesmo sabia que tinha. Muito obrigado!

A todos os amigos e familiares, próximos ou distantes que torceram por mim, onde hoje, divido essa conquista.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano de verdade continua misterioso diante de meus olhos”

Isaac Newton

RESUMO

O presente estudo avaliou a eficiência do método eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de um efluente proveniente da indústria de laticínios, tratado previamente por processos biológicos aeróbio e anaeróbios, utilizando um ânodo dimensionalmente estável comercial $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$. Mediante a análises prévias o efluente apresentou uma quantidade significativa de íons cloreto (730 mg L^{-1}), e a partir do tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido o efluente pode gerar, além de radicais hidroxila, radicais cloro, cloro e oxigênio molecular (Cl_2 e O_2) os quais apresentam alto poder de mineralização. Com isso iniciou-se um planejamento fatorial completo 2^3 , uma vez que foram atribuídos os fatores tempo, pH e corrente, afim de averiguar a interação desses frente à degradação do efluente. A eficiência do processo foi determinada através da análise da DQO como variável dependente. Após determinar o pH ideal, deu-se início ao planejamento composto central (PCC) onde determinou as condições ótimas de degradação entre os fatores corrente ($533,42 \text{ mA}$) e tempo ($60,45$ minutos). Mediante as condições ótimas, corrente e pH, o efluente foi submetido ao tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido em tempos de 15, 30, 60, 120 minutos a fim de avaliar o comportamento de parâmetros específicos como DQO, DBO_5 , COT, cor, turbidez, condutividade, pH, cloretos, relação entre DQO/COT, DQO/ DBO_5 e a fitotoxicidade. A degradação eletroquímica foto-assistida foi mais eficiente do que a degradação eletroquímica. O método eletroquímico foto-assistido promoveu uma redução acentuada na quantidade de íons cloreto presentes no efluente, indicando que a fotólise oxidou os íons a radicais cloro, entre outros compostos à base de cloro, auxiliando assim na mineralização. A degradação híbrida, eletroquímica foto-assistida, deixou todos os parâmetros citados dentro dos padrões estabelecidos pela legislação para fins de descarte, deixando o produto final menos tóxico que do o efluente inicial, melhor biodegradabilidade e com uma relação de custo de tratamento relativamente baixa ($2,25 \text{ kWh m}^{-3}$ de efluente).

Palavras chave: efluentes lácteos, planejamento fatorial, planejamento composto central, degradação eletroquímica, degradação eletroquímica foto-assistida, ânodo dimensionalmente estável (ADE).

ABSTRACT

The present study evaluated the efficiency of the electrochemical and photochemical electrochemical method for the degradation of effluent from the dairy industry, previously treated by biological processes, was evaluated using a commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode. The effluent presented a significant amount of chloride ions (730 mg L⁻¹), after conversion to free chlorine, thus generating, besides hydroxyl radicals, chlorine radicals which have high mineralization power. Thus, a complete factorial design 2³ was performed, where the time, pH and current factors were assigned to verify the interaction of these variables during effluent degradation. The efficiency of the process was determined by analyzing COD as a dependent variable. After determining the ideal pH, the central composite design (CCD) was performed, where the optimal degradation conditions between the current factors (533.42 mA) and time (60.45 minutes) were determined. The effluent was submitted to electrochemical and photochemical electrochemical treatment at 15, 30, 60, 120 minutes in order to evaluate the behaviour of specific parameters such as COD, BOD₅, TOC, colour, Turbidity, conductivity, pH, chlorides, COD/TOC ratio, COD/BOD₅ and phytotoxicity. Photochemical electrochemical degradation was more efficient than electrochemical degradation. The photochemical electrochemical method promoted a marked reduction in the amount of chloride ions present in the effluent, indicating that the photoactivity provided the ions to the chlorine radicals, among other chlorine compounds, thus aiding in the mineralization. Hybrid degradation, photo-assisted electrochemistry, left all parameters within the standards set by legislation for disposal purposes, leaving the final product less toxic than the initial effluent, better biodegradability and relatively low cost of treatment (2.25 kWh m⁻³ effluent).

Key words: dairy products, factorial design, central composite design, electrochemical degradation, photo-assisted degradation, dimensionally stable anodes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formas de tratamento de efluentes industriais.....	23
Figura 2: Fluxograma básico do processamento de leite e derivados	27
Figura 3: Fluxograma processo de produção leite e derivados UHT	29
Figura 4: Sistema de lagoas para tratamento de efluente de laticínios.....	35
Figura 5: Estrutura cristalina de TiO ₂ : a) Anatase, b) Rutilo, c) Brookita.....	39
Figura 6: Esquema representativo da partícula de um semiconductor.....	40
Figura 7: Esquema do mecanismo de oxidação dos ADE®	42
Figura 8: Distribuição das espécies de cloro em meio aquoso em função do pH, a 25°C ...	46
Figura 9: Representação geométrica do planejamento fatorial completo 2 ²	50
Figura 10: Representação geométrica do PCC com dois fatores (2 ²).....	51
Figura 11: Metodologia empregada no estudo.	57
Figura 12: Célula eletroquímica de compartimento único empregada nos ensaios eletroquímicos foto-assistidos. (1) Cátodo, (2) Ânodo, (3) Eletrodo Reversível de Hidrogênio, (4) Fonte luminosa de raios ultravioleta, (5) Sistema de remoção de amostra, (6) Voltímetro, (7) Fonte de corrente, (8) Fonte de alimentação UV: (a) ilustração didática (b) fotografia sistema real	60
Figura 13: Degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida e seus respectivos tempos.....	66
Figura 14: Gráficos dos valores observados versus valores previstos	73
Figura 15: Gráfico dos resíduos para variável de resposta do planejamento fatorial 2 ³	74
Figura 16: Gráficos dos valores das medidas marginais	75
Figura 17: Superfície de resposta entre corrente aplicada e tempo para percentual de decaimento da DQO	76
Figura 18: Superfície de contorno entre corrente aplicada (mA) e tempo (minutos) para percentual de decaimento da DQO.....	77
Figura 19: Superfície de resposta entre corrente aplicada e pH para percentual de decaimento da DQO	78
Figura 20: Superfície de contorno entre corrente aplicada (mA) e pH para percentual de decaimento da DQO	79
Figura 21: Superfície de resposta entre tempo (minutos) e pH para percentual de decaimento DA DQO	80
Figura 22: Superfície de contorno entre tempo (minutos) e pH para percentual de decaimento da DQO	81
Figura 23: Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos	82
Figura 24: Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos	87

Figura 25: Superfície de resposta tratamento eletroquímico do planejamento composto central.....	90
Figura 26: Superfície de contorno tratamento eletroquímico do Planejamento composto central.....	90
Figura 27: Valores previstos versus valores observados para a variável resposta do planejamento composto central	91
Figura 28: Valores dos resíduos para a variável resposta do planejamento composto central	91
Figura 29: Valores comparativos DA DQO e COT em função do tempo, expresso em porcentagem.....	96
Figura 30: Relação entre DQO e COT após degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida em função do tempo	97
Figura 31: Cinética da degradação do efluente lácteo em relação ao COT (DE) e COT (DEF).	99
Figura 32: Relação entre a DQO e o consumo energético em kWm^{-3}	101
Figura 33: Comportamento do pH da solução em relação a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida	103
Figura 34: Teor de cloretos, em porcentagem, na degradação DE e DEF	105
Figura 35: Comportamento da condutividade (%) da solução ao longo do tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido	106
Figura 36: Imagem do efluentes antes e depois do tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido: (a) DE; (b) DEF	108
Figura 37: Relação entre DQO e DBO_5 em função do tempo de degradação	110
Figura 38: Detalhes do teste de fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i> : (a) início do teste; (b) após período de incubação; e (c) medição do hipocótilo.....	111
Figura 39: Dados de fitotoxicidade para cada tempo de degradação eletroquímica e eletroquímica-fotoassistida	113

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Operações e processos que geram efluentes líquidos na indústria de laticínios.	33
Quadro 2: Reagentes empregados para ensaios de análises.	54
Quadro 3: Relação de equipamentos empregados para os ensaios e análises.....	54
Quadro 4: Temperatura média de cada tempo da degradação no planejamento fatorial (DE) e na degradação final (DE e DEF)	63
Quadro 5: Características físico-químicas do efluente oriundo da indústria de laticínios.	93

TABELAS

Tabela 1: Composição do leite integral, semidesnatado e desnatado	31
Tabela 2: Composição do soro de leite (doce e ácido)	31
Tabela 3: Dados comparativos de processos diferentes para quantificação do efluente de soro.	34
Tabela 4: Parâmetros físico-químicos de efluentes da industrias laticínios e derivados situadas no estado de Minas Gerais.	34
Tabela 5: Principais parâmetros estabelecidos pelo CONAMA Nº 357/2005 COPAM/CERH Nº1/2008 para descarte de efluentes de laticínios.	35
Tabela 6: Valores do potencial padrão de redução (E^0) de espécies oxidantes.	38
Tabela 7: Precursores comuns para a preparação de alguns eletrodos de óxido por decomposição térmica.	47
Tabela 8: Fatores e seus respectivos valores codificados e reais do planejamento fatorial 2^3 (dados numéricos)	61
Tabela 9: Matriz experimental sequencial do planejamento fatorial 2^3 (Dados codificados).	62
Tabela 10: Matriz experimental do planejamento fatorial 2^3 (Valores reais).	62
Tabela 11: Variáveis com os valores reais e codificados para o planejamento composto central.	63
Tabela 12: Matriz experimental sequencial do planejamento composto central (Dados codificados).	64
Tabela 13: Matriz experimental do planejamento composto central (Valores reais).	65
Tabela 14: Matriz do planejamento fatorial 2^3 (Fatores, níveis e resultados).	71
Tabela 15: Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento fatorial 2^3	72
Tabela 16: Efeitos estimados e interação calculados para a variável dependente.	72
Tabela 17: Coeficiente de regressão para as variáveis em estudo.	73
Tabela 18: Matriz de Planejamento Composto Central.	84
Tabela 19: : Matriz do Planejamento Composto Central e resultados.	85
Tabela 20: Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento composto central. ...	86
Tabela 21: Efeitos estimados para as variáveis em estudo.	86
Tabela 22: Valores críticos para a degradação de matéria orgânica (% da DQO removido).	88
Tabela 23: Resultados para COT da amostra antes e após o tratamento eletroquímico, expresso em mg L^{-1}	94
Tabela 24: Resultados para COT e DQO da amostra antes e após o tratamento eletroquímico foto-assistido expresso em mg.L^{-1}	95

Tabela 25 : Resultados para DQO e COT da amostra antes e após o tratamento eletroquímico (DE) e tratamento eletroquímico foto-assistido (DEF), expresso em porcentagem (remoção).	95
Tabela 26 : Dados de consumo energético para o processo DE e DEF	101
Tabela 27 : Valores de pH para o efluente tratado nos processos DE e DEF	103
Tabela 28 : Teor de cloretos no efluentes antes e após a degradação DE e DEF	104
Tabela 29 : Valores para condutividade do efluente tratado nas degradações DE e DEF em $\mu\text{S cm}^{-1}$	106
Tabela 30 : Valores de DBO_5 , DQO e da relação DQO/DBO_5 para degradação eletroquímica (DE) e eletroquímica foto-assistida (DEF).....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampère
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADE	Ânodo dimensionalmente estável
ANOVA	Análise de variância
BC	banda de condução
BV	banda de valência
CE	Consumo energético
CI	Carbono inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho de Política Ambiental
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio
DE	Degradação eletroquímica
DEF	Degradação eletroquímica foto-assistida
DOE	Design of Experiments
DQO	Demanda química de oxigênio
E ⁰	Potencial de redução
EC	Eficiência de corrente
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
ICTE	Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
kWh m ⁻³	Kilowatts hora metro cúbico
L, mL	Litro, mililitro
LDTAmb	Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais
LPQTA	Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais
mA	Mileampère
mg L ⁻¹	Miligramas por litro

NTU	Nefelometric Turbidity Units
PCC	Planejamento Composto Central
pH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos oxidativos avançados
UAT	Ultra alta temperatura
uC	Unidade de cor
UFTM	Universidade Federal do Triângulo Mineiro
UHT	Ultra-High Temperature
UNEP	United Nations Environment Programme
USP	Universidade de São Paulo
UV-vis	Ultravioleta e visível
V	Volume
$\mu\text{S cm}^{-1}$	Milisiemens por centímetro

Sumário

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO TEÓRICA.....	24
2.1 POLUIÇÃO – IMPACTO AMBIENTAL.....	24
2.2 A QUÍMICA VERDE	24
2.3 PERFIL GERAL DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS NO BRASIL	26
2.3.1 Características do processo UHT	28
2.3.2 Aditivos adicionados na produção de leite e derivados.....	30
2.3.3 Características gerais dos efluentes da indústria de laticínios e derivados.....	32
2.4 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS.....	36
2.5 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	37
2.6 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO TIO_2	38
2.7 ELETRÓLITO SUPORTE.....	44
2.8 ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADE®)	47
2.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	48
2.9.1 Planejamento fatorial completo 2^k	49
2.9.2 Planejamento Composto Central	50
3 OBJETIVOS	52
3.1 OBJETIVO GERAL	52
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	52
4 METODOLOGIA.....	53
4.1 PREPARO DE SOLUÇÕES	58
4.2 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA - ENSAIOS PRÉ-ELIMINARES	59
4.3 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETROQUÍMICA FOTO-ASSISTIDA.....	65
4.4 ANÁLISES.....	66
4.4.1 DQO e COT	66
4.4.2 TURBIDEZ, CONDUTIVIDADE, COR, pH e DBO_5	67
4.4.3 FITOTOXIDADE	68
4.4.4 Eficiência de Corrente (EC) e Consumo Energético (CE)	69
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	70
5.1.1 Planejamento fatorial 2^3	70
5.1.2 Planejamento Composto Central	83
5.2 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA FOTO-ASSISTIDA	92
5.2.1 DQO e COT	94
5.2.2 Relação DQO/COT	97
5.2.3. Cinética química	98
5.2.4 Eficiência de Corrente (EC) e Consumo Energético (CE)	100
5.2.5 pH, CLORETOS, COR, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ e DBO_5	102
5.2.6 Relação DQO/ DBO_5	108
5.2.7 FITOTOXIDADE	111
7 CONCLUSÕES	114
REFERÊNCIAS	116
APÊNDICE	131
ANEXO.....	136

1 INTRODUÇÃO

A utilização de água potável de maneira excessiva por atividades industriais, agrícolas entre outros setores, ainda é uma prática rotineira. Essas reservas de água doce são limitadas, portanto devem ser preservadas, sendo o desperdício de água potável um problema de âmbito mundial (GRACE; CLIFFORD; HEALY, 2016; MENESES; STRATTON; FLORES, 2017).

Pesquisadores, autoridades e a comunidade em geral, têm mostrado um grande interesse, nos inúmeros problemas causados pela contaminação ambiental, uma vez que, essa mostra-se cada dia mais presente no cotidiano (ROCHMAN et al., 2015; VRIJHEID et al., 2016).

Grande parte dos efluentes industriais são descartados em áreas de mananciais afetando lençóis freáticos, córregos, rios, como também toda fauna e flora no seu percurso (CUNHA et al., 2011).

Desde a década de 90, no Brasil, observou-se uma apreciável evolução e limitações legais quanto a utilização de água. Políticas novas e instrumentos para regularizar seus múltiplos usos e restrições, fazem com que tal recurso seja hoje extremamente valorizado tanto na sua captação quanto na hora de seu descarte, que deve obrigatoriamente passar pelas estações de tratamentos até atingir os limites ideais para lançamento nos corpos d'água. Há decretos, portarias e resoluções brasileiras que se aplicam a fim de ser normatizando as práticas legais de estabelecimentos, indústrias e empresas perante o meio ambiente e os recursos naturais (ARAÚJO et al., 2016; FLORÊNCIO et al., 2016; MALPASS, 2015).

Apesar do avanço na legislação, pode-se notar que ainda há problemas de grandes proporções em relação as questões ambientais.

A indústria de laticínios está presente em todo mundo e com atividade expressiva no Brasil. Este ramo mostra-se característico pela produção de compostos que apresentam grande carga orgânica e, portanto, gera resíduos com características semelhantes (KASMI; HAMDI; TRABELSI, 2017).

Os efluentes das indústrias de laticínios, são constituídos de leite e seus derivados, essências, condimentos, produtos químicos (lubrificantes e produtos de higienização) (GOMES, 2006; MELCHIORS et al., 2016)

Entre os demais agentes poluidores, os efluentes líquidos provenientes de lácteos, destacam-se por serem os resíduos de maior impacto na poluição causada por esse ramo de atividade. O soro, dentre os constituintes dos efluentes de laticínios, é o mais crítico, ou seja, tem um forte impacto como agente poluidor (FERNANDES, 2016). Ele é cerca de 100 vezes mais poluente que o esgoto. Ele deve ser reaproveitado ao máximo para mitigar a poluição gerada. Uma fábrica com produção média de 300 m³ de soro por dia pode poluir o equivalente a uma cidade com 150.000 habitantes (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006; SILVA, 2011).

No tratamento dos resíduos líquidos provenientes de processos de beneficiamento do leite e derivados é encontrado na literatura, diversas alternativas, químicas, físicas e biológicas para esse tratamento tais como, foto-Fenton/solar; coagulação química e sedimentação; ozonização, bioaumentação; ultrafiltração com membrana; tratamento com membrana microporosa, entre as variações dos microrganismos no processo tradicional (sistema de lagoas aeróbias/anaeróbias) entre outros (MESSIAS, 2015; SALAZAR; FILHO, 2009).

Estima-se que para cada litro de leite ou derivado beneficiado, sejam gerados cerca de 2,5 L de efluentes. A produção anual de leite e derivados no Brasil é superior a 30 bilhões de litros o que corresponde à geração de mais de 75 bilhões de litros de efluentes por ano (PINTO,PEROBELLI, 2016; VILLA, SILVA, NOGUEIRA, 2007).

Os métodos biológicos de tratamento de efluentes em lagoas aeróbias/anaeróbias, na sua maioria precedidos de um tratamento físico, são utilizados em grande escala para a oxidação de poluentes orgânicos (HAFNER et al., 2017).

Esse procedimento tornou-se o mais tradicional devido ao seu baixo custo e a capacidade de contemplar grandes volumes, porém a capacidade de degradação de alguns compostos orgânicos é limitada devido alguns fatores como, estabilidade química, toxicidade, variações de pH, temperatura e concentrações de resíduos que podem minimizar a ação do metabolismo da microbiota, gerando assim uma ineficácia no tratamento. Outro ponto é a geração de outros resíduos provenientes desse

tratamento como lodos e biomassa, os quais devem ser tratados em uma nova etapa (MESSIAS, 2015).

Tendo em vista os problemas ainda existentes nestas formas de tratamento, torna-se necessário investigar novas tecnologias a fim de otimizar este processo e conseqüentemente contribuir na conservação de recursos hídricos.

Para tais ações, estratégias devem ser adotadas de modo a propor um planejamento eficaz, o qual é imprescindível para se ter dados estatísticos consistentes a fim de alcançar resultados robustos e confiáveis.

Para realizar essas metodologias, ferramentas quimiométricas como planejamento experimental fatorial e planejamento composto central (PCC) destacam-se, uma vez que torna possível extrair do processo um número máximo de informações úteis com um número mínimo de ensaios experimentais (FRIEDRICH et al., 2016).

Como alternativa e possibilidade de sanar problemas, tanto ambiental como econômicos, os processos oxidativos avançados (POAs) vem se tornando uma alternativa crescente no campo de pesquisa de tratamento de efluentes (NEOH et al., 2016).

Esses processos podem ser tratados de formas distintas, associadas ou não ao tratamento tradicional já empregado nas diversas atividades industriais. Dentre os diferenciais dos processos oxidativos avançados destacam-se a produção de radicais livres reativos, com um enorme poder de mineralização de compostos orgânicos. Dentre eles destacam-se os radicais cloro e hidroxila ($\bullet\text{Cl}$; $\bullet\text{OH}$) (BOCOS et al., 2016; MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011).

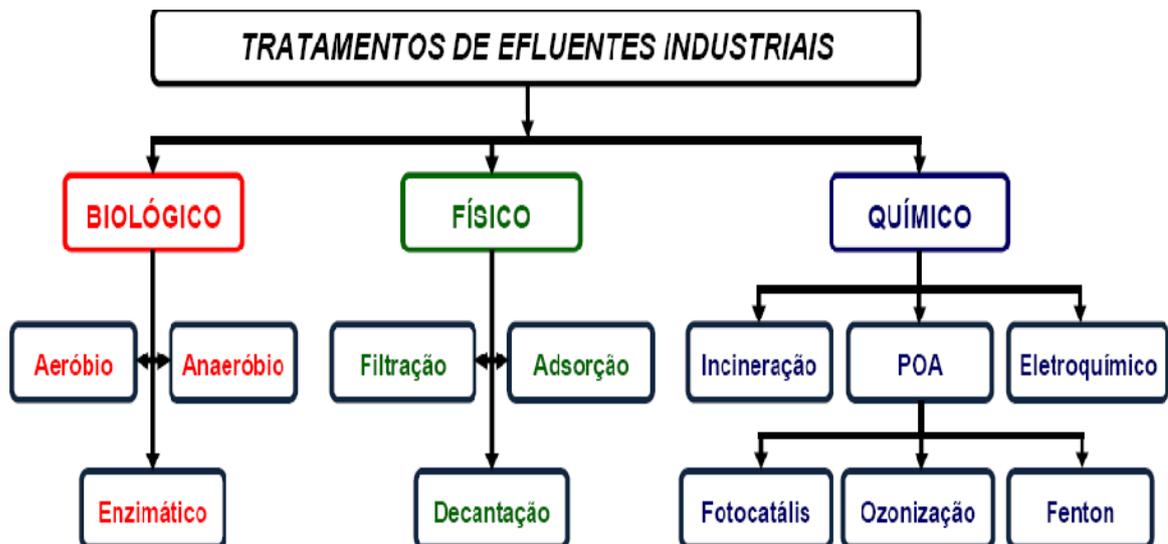
Dentro dos processos oxidativos avançados a degradação via fotocatalise, age como processo de foto-oxidação, através da irradiação de luz em materiais semicondutores, principalmente a anatase (TiO_2) sem a necessidade de solventes químicos tóxicos. Já o processo de degradação eletroquímico consiste na aplicação de corrente elétrica produzindo principalmente, radicais hidroxila, através de uma oxidação anódica diretamente na água do efluente tratado. Essas técnicas, quando associadas, tornam-se um forte instrumento para degradação de efluentes aquosos constituídos de elevada carga orgânica (SHI et al., 2016).

As técnicas eletroquímica e eletroquímica foto-assistida, podem-se tornar-se alternativas a serem investigadas, no tratamento de efluentes de laticínios, devido a eficácia alcançada com sucesso em outros tratamentos de outros efluentes, como os têxteis, agrotóxicos, complexantes metálicos, curtume entre outros (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; SALA; LÓPEZ-GRIMAU; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2016).

O resultado dessa otimização, estabelece uma forte interação aos princípios de Química Verde, sendo que de modo geral, tenta se estabelecer um menor gasto de reagentes, energia, tempo e menor geração de resíduos (MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011; VENIERI et al., 2013).

O presente estudo propõe a aplicação desse processo combinado (eletroquímica e eletroquímico foto-assistido) com a proposta de degradação dos poluentes oriundos de efluentes lácteos, após o tratamento convencional, demonstrando se essa técnica é eficaz e economicamente viável para a descontaminação de tais efluentes. A Figura 1 apresenta as principais formas de tratamento de efluentes industriais.

Figura 1: Formas de tratamento de efluentes industriais.



Fonte: FREIRE et al., 2000

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 POLUIÇÃO – IMPACTO AMBIENTAL

Segundo a literatura (BRASIL, 2010), impacto ambiental (lei 6938/81) é qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam, a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais

Dentre os mais importantes problemas ambientais enumerados por 200 peritos e cientistas da *United Nations Environment Programme* (UNEP) para os próximos cem anos, estão às mudanças climáticas, a escassez de água, a desertificação, a poluição da água, a perda da biodiversidade, a disposição do lixo, a poluição do ar, a erosão, a poluição química, o buraco na camada de ozônio, a exaustão dos recursos naturais, os desastres naturais, o aumento do nível do mar (BRASIL, 2010).

2.2 A QUÍMICA VERDE

A química verde ou química sustentável tem como princípios básicos a otimização dos processos físico-químicos industriais, tendo como prioridade gastar menos produtos químicos e gerar menos poluentes, diminuir as etapas de processo como também a energia dessas etapas, minimizando danos ao meio ambiente (SHELDON, 2016).

Além das vantagens ambientais, conseqüentemente essa prática torna-se um atrativo econômico, diminuindo custo com matérias primas, operacional e com saúde ocupacional (LENARDÃO et al., 2003; MUTINGI, 2013).

De acordo com PRADO (2003) e JAGER; KÜMMERER (2016) os pilares da química verde, na eminência de práticas mais sustentáveis, adotados pela indústria e pela comunidade científica, são descritos em 12 princípios:

- 1) prevenção, é melhor prevenir a formação de subprodutos do que tratá-los posteriormente;

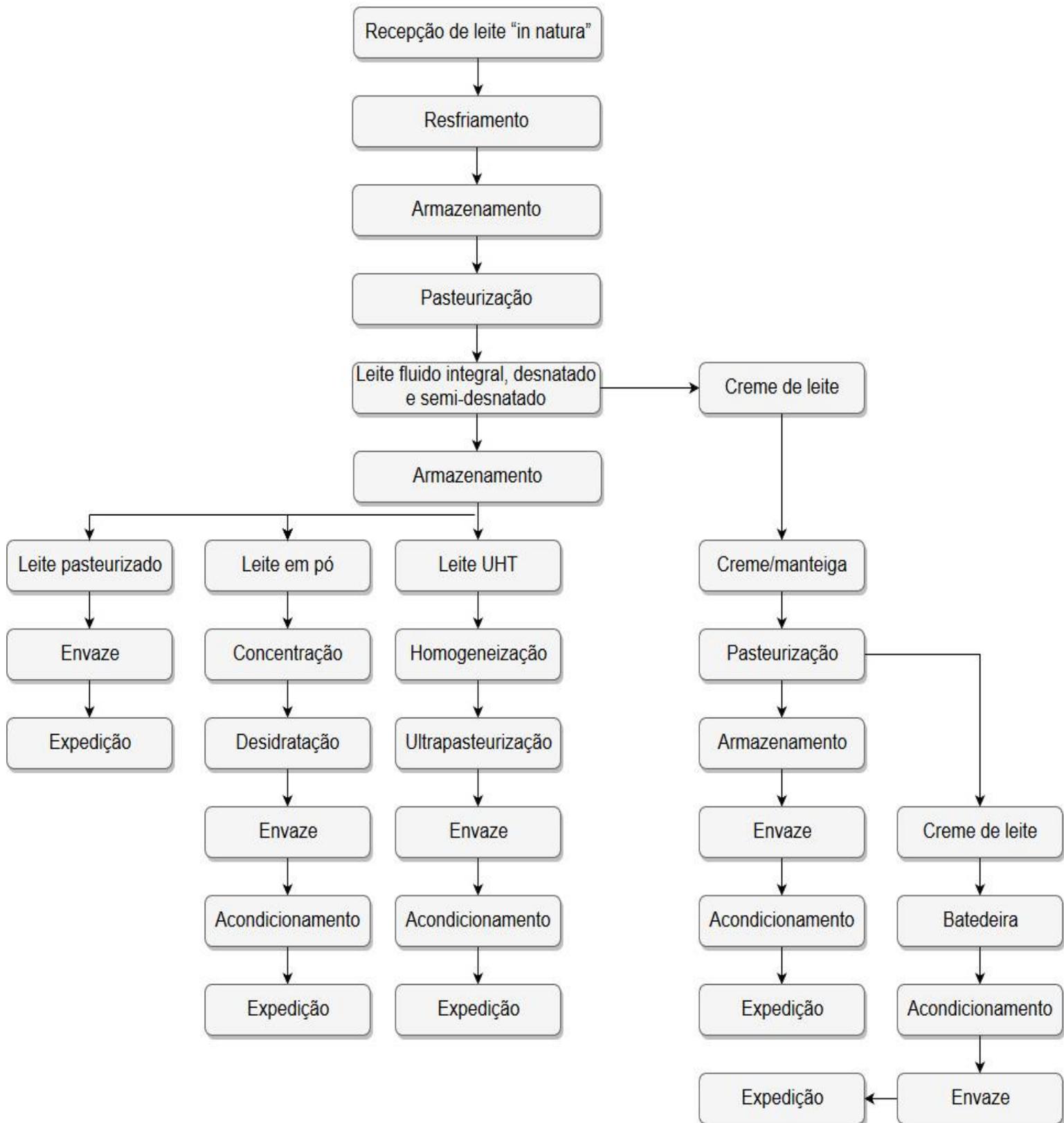
- 2) economia de átomos, os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos finais desejados;
- 3) sínteses com compostos de menor toxicidade, sempre que possível deve-se substituir compostos de alta toxicidade por compostos de menor toxicidade nas reações químicas;
- 4) desenvolvimento de compostos seguros, os produtos químicos deverão ser desenvolvidos para possuírem a função desejada, apresentando a menor toxicidade possível;
- 5) diminuição de solventes e auxiliares, a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deverá ser evitado quando possível, ou usadas inócuas no processo;
- 6) eficiência energética, os métodos sintéticos deverão ser conduzidos sempre que possível à pressão e temperatura ambientes, para diminuir a energia gasta durante um processo químico que representa um impacto econômico e ambiental;
- 7) uso de substâncias recicladas, os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser reutilizados sempre que possível;
- 8) redução de derivativos, a derivatização (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deverá ser minimizada ou evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis;
- 9) catálise, a aplicação de catalisadores para aumentar a velocidade e o rendimento dos processos químicos;
- 10) desenvolvimento de compostos para degradação, produtos químicos deverão ser desenvolvidos para a degradação inócua de produtos tóxicos, para não persistirem no ambiente;
- 11) análise em tempo real para a prevenção da poluição, as metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitirem o monitoramento do processo em tempo real, para controlar a formação de compostos tóxicos;
- 12) química segura para a prevenção de acidentes, as substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em potencial, tais como explosões e incêndios

2.3 PERFIL GERAL DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS NO BRASIL

A cadeia de leite e derivados no Brasil tem passado por muitas transformações. O crescimento da renda per capita nos últimos anos estimulou o consumo de leite e derivados, aumentando a demanda e as exigências, por exemplo, em relação à qualidade desses produtos (EPAMIG, 2010).

O Brasil é o quinto maior produtor de leite e derivados do mundo com uma produção anual de cerca de 30 bilhões de litros, ficando atrás da Rússia (32 bilhões), China (34 bilhões), Estados Unidos (91 bilhões) e Índia (129 bilhões) (SILVIA; SILVIA, 2013). A produtividade de produtos lácteos é predominante em todo Brasil. Na maioria dos estados apresenta grande expressão econômica e produtiva, sendo o Estado de Minas Gerais o maior produtor nacional, contribuindo com aproximadamente 30% da produção do País. Essa atividade, predominante em Minas Gerais, é exercida praticamente em todos os municípios e com predominância de pequenas propriedades (EPAMIG, 2010). A Figura 2 mostra um fluxograma geral do processamento de leite e derivados.

Figura 2: Fluxograma básico do processamento de leite e derivados



2.3.1 Características do processo UHT

A tecnologia *ultra-high temperature* (UHT) teve seu início da segunda guerra mundial na Suécia. Com modificação nos meados do século XX, especificamente em 1952, a empresa detentora da tecnologia só a consolidou em 1961, já com as características que evidenciam sua inovação tecnológica (MUCIDAS, 2010). Dentre as suas principais características, destaca-se o processo de esterilização industrial, sendo que o produto é tratado termicamente a uma temperatura que pode variar de 130 a 150° C por 2 a 4 segundo, dependendo do produto, o qual em seguida é resfriado a temperatura em torno de 30° C, armazenado em embalagem adequada (estéril), podendo ser condicionado a temperatura ambiente. De acordo com o produto o prazo de validade “*shelf life*” pode variar de 4 até 12 meses, se este não for aberto. Quando aberto deve ser consumido em um intervalo de até 3 dias (TAGLIARI, 2011).

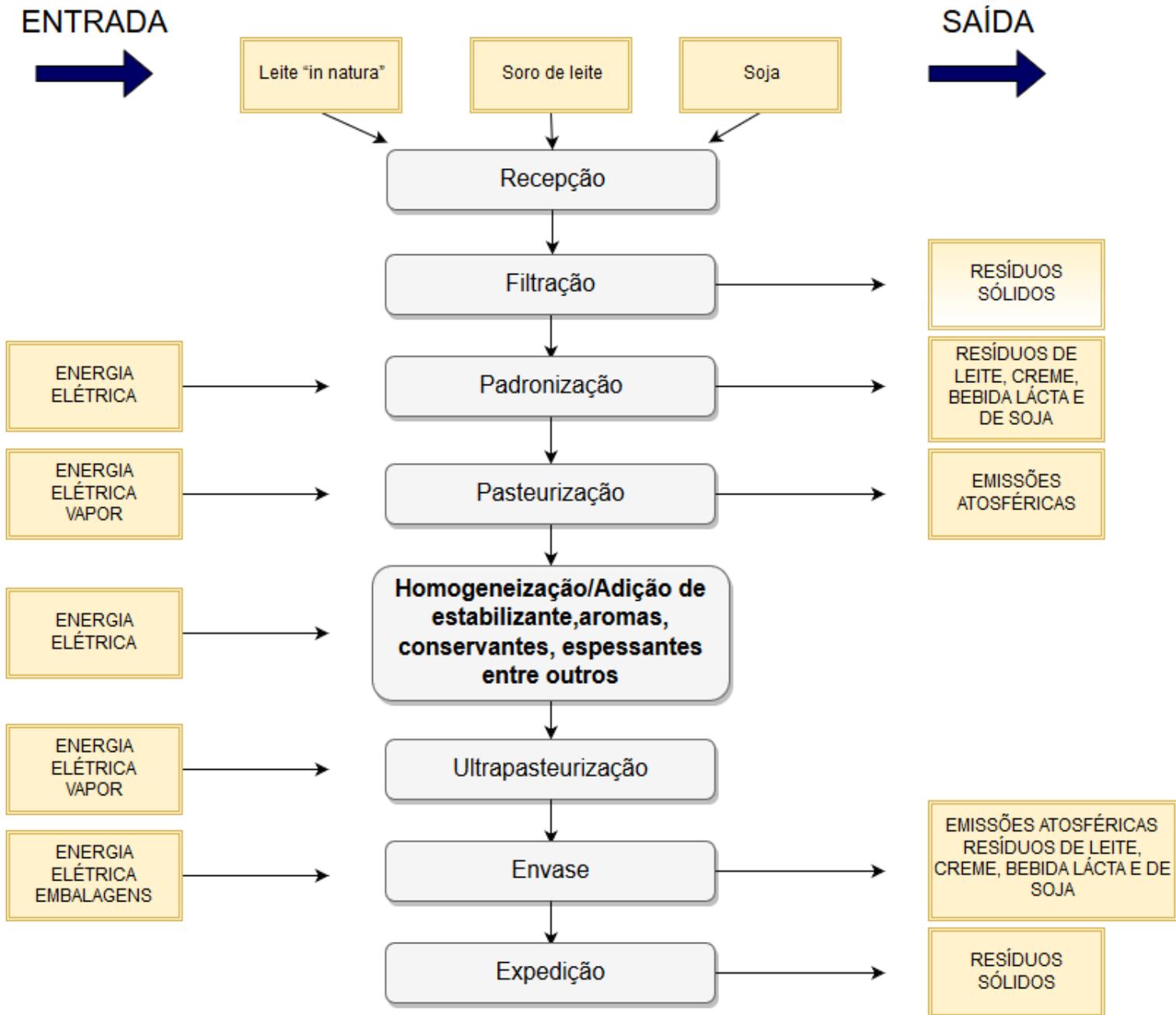
A Figura 3 mostra de forma geral o processo de UHT do leite e de derivados como cremes, produtos lácteos, sucos entre outros, sendo que cada produto, tem suas próprias formulações, aditivos e resíduos com características específicas.

Outros produtos da indústria de laticínios de grande predominância são os que têm como compostos principal o soro de leite, literalmente classificados como produtos lácteos ou bebidas lácteas. Diferentemente do leite, esses produtos são misturas, podendo estas conter partes de leite integral, desnatado, em pó e reconstituído (LUZ, 2016). O procedimento UHT pode ser utilizado para produtos lácteos não fermentados e também outros, como sucos a base poupa de frutas e de soja.

O processamento desses produtos não se diferem do procedimento UHT do leite, contudo, são adicionados aditivos diferentes como acidulantes, aromatizantes, reguladores de acidez, estabilizantes, espessantes, emulsificantes, corantes, conservantes, polpa de frutas entre outros (ESTEVAM et al., 2016; SIVIERI; OLIVEIRA, 2002).

O leite integral, desnatado ou semidesnatado, são adicionados somente estabilizantes como o citrato de sódio e polifosfatos (CRISTINA et al., 2016).

Figura 3: Fluxograma processo de produção leite e derivados UHT



Fonte: Adaptado FEAM, 2011

2.3.2 Aditivos adicionados na produção de leite e derivados

O efluente analisado é oriundo de processos UHT de leite integral, desnatado, semidesnatado, creme de leite, bebidas lácteas e sucos a base de soja.

Cada produto tem suas particularidades no processo de produção, como também suas características físico-químicas então intrinsecamente ligadas aos aditivos usados na preparação como os componentes do próprio produto.

O leite tem como características uma emulsão de fase líquida contínua, formada por água e substâncias hidrossolúveis e outra fase formada por glóbulos de gorduras e micelas de caseína (McDERMOTT et al., 2016; SIVIERI; OLIVEIRA, 2002). O único carboidrato do leite é a lactose, composta de galactose e glicose. A gordura é composta por triglicerídeos, fosfolípidios, monoglicerídeos, diglicerídeos, ácidos graxos livres e colesterol além dos minerais K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Cl^- . Os leites desnatado e semidesnatado compartilham da mesma composição, tendo como diferencial o percentual de gordura menor na sua formulação (CHEN; GRANDISON; LEWIS, 2017).

As bebidas lácteas podem ser classificadas, como fermentadas, não fermentadas com ou sem adição de produtos, tratadas ou não tratadas termicamente (FAIHST et al., 2017; REIS, 2013). O produto majoritário na bebida láctea é o soro de leite o qual é composto basicamente de carboidratos, gorduras e minerais, com variação em suas proporções, oriundos do leite utilizado na fabricação de queijo (QI; XIAO; WICKHAM, 2017).

Há dois tipos de soro, o soro doce e o soro ácido, sendo essas características provenientes dos queijos produzidos (ABREU, 2014).

Os aditivos que podem ser usados nas suas formulações são, segundo a legislação, manteiga, creme de leite, açúcar, aromatizantes, polifosfatos, espessantes, aromas, polpas e conservantes, sorbato de potássio, cloreto de sódio (SANTA`ANA; SILVA, 2016; SIVIERI; OLIVEIRA, 2002).

A bebida de soja ou suco de soja nada mais é do que a dissolução da soja em pó em água com adição de aditivos como ácido cítrico, citrato de sódio e conservantes.

As composições de leite, tanto integral, semidesnatado ou desnatado e soros (doce e ácido) estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Composição do leite integral, semidesnatado e desnatado

COMPONENTE	Leite Integral	Leite Semidesnatado	Leite Desnatado
Umidade %	87,1	89,98	91,37
Proteína %	3,3	3,3	3,3
Gordura %	4,0	1,6	0,1
Carboidratos %	4,6	4,7	4,8
Minerais %	0,7	0,42	0,43

Fonte: Adaptado WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006

Tabela 2: Composição do soro de leite (doce e ácido)

COMPONENTE	Soro de leite doce	Soro de leite ácido
Lactose %	4,9	4,4
Proteínas %	0,8	0,7
Minerais %	0,5	0,8
Gordura %	0,2	0,04
Ácido Lático %	0,2	0,05
Água %	93,4	93,6

Fonte: Adaptado TAGLIARI, 2011

Os estabilizantes e espessantes utilizados no preparo de bebidas lácteas UHT, tem por finalidade dar consistência, aumento da firmeza, prevenção da sinerese, estabilização de emulsões, controle da cristalização entre outros (RODRIGUES, 2016).

Principais estabilizantes são a carboximetilcelulose sódica (carragena), goma xantana, goma guar, polissacarídeos (THAMER; LÚCIA; PENNA, 2006).

Tais produtos têm como objetivo aumentar a viscosidade como também estabilizar o produto de forma homogênia. Aromatizantes, edulcorantes, polpas também são ingredientes de comum uso em bebidas lácteas (SANTA`ANA; SILVA, 2016; VENTURINI, SARCINELLI, SILVA, 2007).

No creme de leite UHT também se adiciona ingredientes a fim de estabilizar e homogeneizar o produto, sendo estes; ácido algínico e seus sais de cálcio, sódio, potássio e amônio; carboximetilcelulose e seu sal de sódio, goma guar e pectina (TAMANINI, 2012).

Já no leite, para se manter estável e com suas propriedades conservadas, é utilizado sais estabilizantes como citrato de sódio, monofosfato de sódio, difosfato de

sódio, trifosfato de sódio, separados ou em combinação, em quantidade não superior a 0,1g/100 mL de leite (RODRIGUES, 2016).

2.3.3 Características gerais dos efluentes da indústria de laticínios e derivados

Os efluentes na indústria de laticínios são resultados de processos diversificados das inúmeras operações realizadas no setor. Esse ramo de indústrias, apesar de ter o leite como matéria prima majoritária, pode variar muito em seus derivados produzidos como foi supracitado. Sendo assim numa mesma indústria pode-se ter diversos produtos com ou sem o mesmo processo industrial (AMBIENTE, 2000; KUMARI; SARKAR, 2016). Com isso pode se ter uma ideia da complexidade dos resíduos que são gerados, principalmente resíduos líquidos. No Quadro 1 estão dispostos esses procedimentos os quais, serão os geradores principais do efluente líquido de forma geral (MUCIDAS, 2010).

A Tabela 3 apresenta características físico-químicas, instalação com e sem recuperação do efluente a base de soro, mostrando assim a mudança de parâmetros, principalmente da DQO e DBO (MUCIDAS, 2010).

Na Tabela 4 são apresentados de forma geral os parâmetros físico-químicos dos efluentes da indústria de laticínios e derivados situadas no estado de Minas Gerais.

Quadro 1: Operações e processos que geram efluentes líquidos na indústria de laticínios.

Operação ou processo	Descrição
Processo de higienização	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Enxágue para remoção de resíduos de leite ou de produtos derivados, assim como de outras impurezas, que ficam aderidos em latões de leite, tanques diversos (transporte, armazenamento, produção), tubulações de leite e mangueiras de soro, bombas, equipamentos e utensílios diversos utilizados diretamente na produção; - Higienização de pisos e paredes; - Arraste de lubrificantes de equipamentos da linha de produção, durante as operações de higienização.
Descartes e descargas	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Descargas de misturas de leite/derivados e água por ocasião do início e interrupção de funcionamento de pasteurizadores, trocadores de calor, separadores e evaporadores; ❖ Descarte de soro, leiteiro, água de filagem e leite ácido nas tubulações de esgotamento de águas residuárias; ❖ Descargas de sólidos de leite retidos em clarificadores; ❖ Descarte de finos oriundos da fabricação de queijos; ❖ Descarga de produtos e materiais de embalagem perdidos nas operações de empacotamento, inclusive aqueles gerados em colapsos de equipamentos e na quebra de embalagens; ❖ Produtos retornados à indústria;
Vazamentos e derramamentos	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Vazamentos de leite em tubulações e equipamentos devido a: ❖ Operação e manutenção inadequadas de equipamentos; ❖ Transbordamento de tanques, equipamentos e utensílios diversos; ❖ Negligência na execução de operações, o que pode causar derramamentos de líquidos e de sólidos diversos em locais de fácil acesso às tubulações de esgotamento de águas residuárias.

Tabela 3: Dados comparativos de processos diferentes para quantificação do efluente de soro.

Parâmetros	Instalação com recuperação de soro	Instalação sem recuperação de soro
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	2.397	5.312
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	5.312	20.599
Gorduras (mg L ⁻¹)	96	463
Nitrogênio total (mg L ⁻¹)	90	159
Fósforo total (mg L ⁻¹)	26	21

Fonte: SILVA, 2011

Tabela 4: Parâmetros físico-químicos de efluentes da indústrias laticínios e derivados situados no estado de Minas Gerais.

Parâmetro	Faixa		Média	Desvio Padrão
pH	4,9	11,3	8,8	2,6
Temperatura (°C)	32	39	35,5	5
Sólidos totais (g L ⁻¹)	0,9	3,8	2,1	0,9
Sólidos Suspensos (g L ⁻¹)	0,2	0,8	0,5	0,2
Sólidos Dissolvidos (g L ⁻¹)	0,7	3,2	1,6	0,8
Sólidos sedimentáveis (mg L ⁻¹)	0,0	27	3,1	8,3
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	22,1	806	414	554,8
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2120	4287	3567	762,4
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	496	1712	1033	417,2
Volume de efluente (m ³ /dia)	65,7	99.10	75,9	12,6
Carga orgânica total (kg DQO/dia)	270,6			
Carga orgânica específica (kg DQO m ⁻³ de leite processado)	25,7			
Relação DBO ₅ /DQO	0,3			

Fonte: SILVA, 2011

Os dados apresentados podem servir de parâmetros para os efluentes de processos UHT, pois a matéria prima é a mesma com variações nos derivados produzidos e aditivos adicionados (ABONDANZA, 2011).

Para o lançamento desse tipo de efluente são estabelecidas resoluções que tem por finalidade estipular limites para o descarte. Essa norma é conferida pelo CONAMA Nº 357/2005 ou pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH Nº1/2008 (FEAM, 2011), os quais são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Principais parâmetros estabelecidos pelo CONAMA Nº 357/2005 COPAM/CERH Nº1/2008 para descarte de efluentes de laticínios.

Parâmetros	Resolução CONAMA Nº357/2005	DN COPAM/CERH Nº1/2008
pH	5 a 9	6 a 9
Temperatura (C°)	< 40	< 40
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹)	0	100
Materiais sedimentáveis (mg L ⁻¹)	< 1	< 1
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	50	50
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	-	60
Cloretos (mg L ⁻¹)	-	250
Cor (uC)	75	-
Turbidez (NTU)	-	100
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	-	180
Eficiência de remoção DBO	-	> 75% e média anual ≥ 85%
Eficiência de remoção DQO	-	> 70% e média anual ≥ 55%

Fonte: BRASIL, 2010

A Figura 4 mostra um esquema tradicional de tratamento de efluentes lácteos por lagoas.

Figura 4: Sistema de lagoas para tratamento de efluente de laticínios.



Fone: Adaptado FEAM, 2011

2.4 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A eletrolise consiste na aplicação de uma corrente elétrica em uma célula eletroquímica, gerando um campo elétrico junto aos eletrodos cátodo (redução) e ânodo (oxidação) quando polarizados (ONO, 2016; SILVEIRA, 2013). Seu uso se deu inicialmente na Inglaterra no ano de 1889, sendo que tais processos são capazes de promover, efluentes orgânicos, a oxidação das espécies poluentes de forma direta ou indireta (MOURA, 2014; RUBÍ-JUÁRES et al., 2016).

A degradação de moléculas orgânicas por eletrólise, pode apresentar como desvantagem o envenenamento da superfície do eletrodo, além de custos elevados para esse tipo de tratamento (FLORÊNCIO et al., 2016).

MALPAAS et al. (2012), propôs estudos, que visam a melhor eficácia deste tipo de tratamento com base no desenvolvimento de eletrodos de alta eficiência.

As reações de oxidação e redução podem acontecer em inúmeras substâncias, porém, há uma ordem preferencial a qual depende dos seus respectivos potenciais de redução para acontecer de forma espontânea (SILVA, 2016).

A água é um exemplo disso, uma vez que dependendo do tipo de eletrodo e potencial aplicado pode evoluir hidrogênio e ou oxigênio, como reduzir metais presentes entre outras reações de oxido-redução (SERPONE et al., 2016). No cátodo dá-se a redução, uma semi-reação no qual é carregado negativamente, transferindo assim elétrons para o meio reativo (solução) para a espécie química no meio (HAO; KIM; CHIANG, 2000; YANG et al., 2016). O ânodo pode operar como eletrodo de “sacrifício”. Uma vez que o eletrodo, insolúvel, contribui com agentes coagulantes, sendo que seus íons, solubilizados passam para o seio da solução (FLORÊNCIO et al., 2016; HAO; KIM; CHIANG, 2000; PILLAI; GUPTA, 2017). Devido aos movimentos dos íons e à força potencial aplicado os elétrons se movem no circuito (XIA; LU; XU, 2015). Através da corrente aplicada, a energia fornecida favorece as reações, sendo que as majoritárias irão requerer um menor potencial aplicado e vão possuir maior velocidade de reação, onde também estará associada a este fato, os eletrólitos de maior concentração, onde terá preferência nessas condições (SORIANO; GORRI; URTIAGA, 2017).

2.5 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os processos eletroquímicos que geram, entre outros, radicais cloro ($\bullet\text{Cl}$) e hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são de maneira geral conhecidos como processos oxidativos avançados (POAs), esses radicais possuem alto potencial oxidativo se comparado aos outros agentes oxidantes (BRUGUERA-CASAMADA et al., 2017; SILVEIRA, 2013).

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pode ocorrer direta ou indiretamente, baseando-se no tipo de eletrodos utilizados e nas condições ambientais (ARAÚJO et al., 2016; CHENG et al., 2016).

A diferença dominante é o percurso pelo qual o agente oxidante é gerado. A geração pode ser “*in situ*”, produz o radical oxidante no seio da solução ou por uma adição elementar, onde o agente oxidante é adicionado ao meio (ALVES, 2010; BRITO et al., 2016; MOREIRA et al., 2017).

A Tabela 6 dispõe de substâncias e radicais com seus valores de potencial de redução.

A taxa de oxidação em termos de eletrólise direta é dependente da atividade do eletrodo, taxa de difusão dos poluentes e densidade de corrente. Assim um ânodo apropriado deve apresentar as seguintes propriedades: alto sobrepotencial de oxigênio e estabilidade à corrosão (BERENGUER et al., 2017). Em contrapartida, temperatura, pH e taxa de difusão de oxidantes gerados determinam a taxa de oxidação na eletrólise indireta (CHENG et al., 2016).

Sendo que na oxidação direta, existe a transferência de elétrons do eletrodo para o composto alvo que se deseja oxidar. Na oxidação indireta, são gerados oxidantes fortes, catodicamente ou anodicamente, tais como, $\bullet\text{OH}$, ClO^- , O_3 , HO_2^\bullet , etc, que reagem com o material orgânico. Estas espécies podem estar ligadas ou adsorvidas fisicamente ou não a superfície do eletrodo (ANDRADE, 2010).

Como exemplo de um processo oxidativo avançado (LV et al., 2017) pode-se destacar o processo Fenton (Equação 1) em que íons ferrosos (Fe^{2+}) em presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) reagem gerando como produtos de maior nox (oxidação) ferro III (Fe^{3+}) formando também o íon hidroxila (OH^-) como também o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com alto poder de mineralização de compostos orgânicos, segundo a reação:

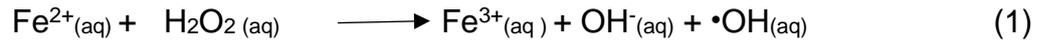


Tabela 6: Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.

Espécie	E° (V)
Flúor, F_2	+3,03
Radical Hidroxila, $\bullet\text{OH}$	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Permanganato, MnO_4^-	+1,67
Ácido Hipocloroso, HClO	+1,49
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, $\text{HO}_2\bullet$	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

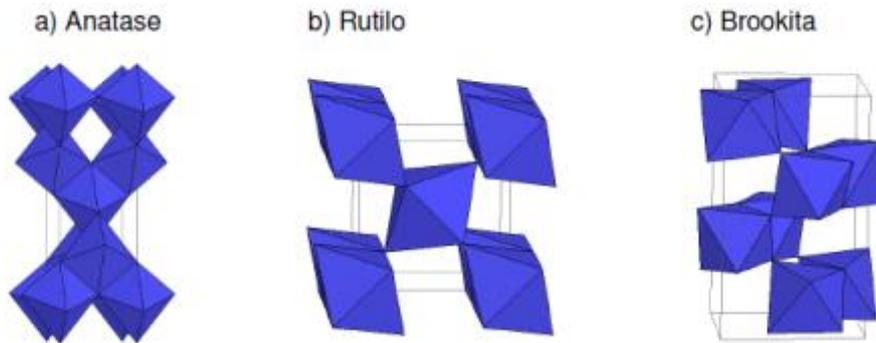
Fonte: Adaptação de ARAÚJO et al., 2016

2.6 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO TiO_2

A maior atividade fotocatalítica do TiO_2 e o grande uso como fotocatalisador, em função a sua alta performance e baixo custo é apresentado na forma anatase. Sua estrutura cristalina é na forma de octaedros (TiO_6) (SILVA et al., 2010).

A brookita é cristalizada na forma ortorrômbica, apesar de ser constituída quimicamente igual às formas da anatase e rutilo. A diferença entre os poliformos de TiO_2 são as distâncias (comprimentos) dos ângulos das ligações Ti-O. O TiO_2 da degussa com 80% anatase e 20% rutilo são os mais utilizados experimentalmente (P-25) sendo este altamente fotoativo (RAO et al., 2016; ALBUQUERQUE, SANTOS, SAMBRANO, 2014; GE et al., 2016). A Figura 5 representa as formas geométricas da anatase, rutilo e brookita. A aplicação do TiO_2 como catalisador ou mesmo na forma de eletrodo inerte vem despertando grande interesse na comunidade científica devido as suas aplicações intrínsecas (LEITE FILHO, 2015; SOUZA et al., 2017). Sua vantagem se dá devido à possibilidade de empregar a técnica em matrizes complexas.

Figura 5: Estrutura cristalina de TiO₂: a) Anatase, b) Rutilo, c) Brookita



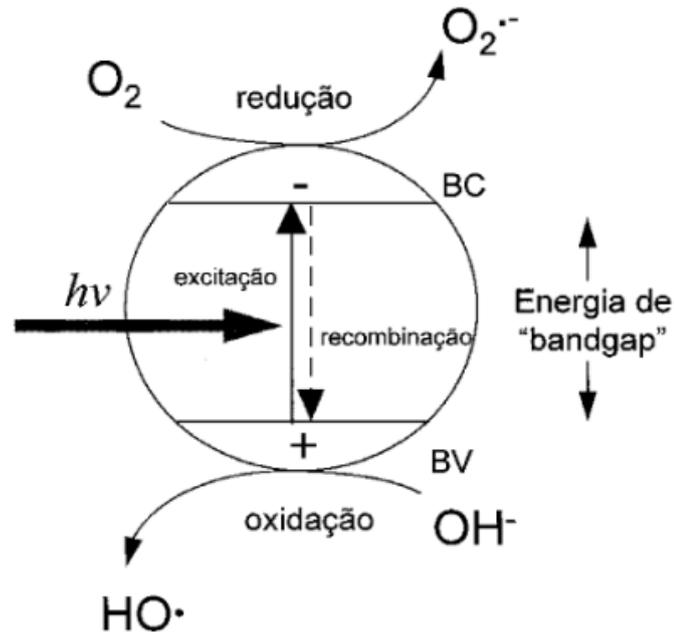
Fonte: CARP; HUISMAN; RELLER, 2004

Além de poder usar a energia solar, contemplando assim a técnica como sustentável, essa também pode ser potencializada através de luz ultravioleta artificial com grande consideração cinética (ESKANDARIAN et al. 2016; SILVA et al., 2015).

Trabalhos já realizados investigaram a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos usando o dióxido de titânio sob radiação ultravioleta (UV). Com isso foi verificado que a fotogeração é dependente de diferentes parâmetros físico-químicos como pH, corrente, concentração de catalisador entre outros (BRITO et al., 2016; CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; FLORÊNCIO et al., 2016; MOREIRA et al., 2017).

Através da fotogeração, os elétrons produzidos podem reagir tanto com elétrons receptores, como moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do eletrodo semicondutor ou dissolvidas na água, gerando um superóxido ($O_2^{\cdot-}$), como também no material, orgânico, presente na solução. O material orgânico pode ser oxidado formando R^+ através das lacunas fotogeradas, onde pode-se formar também radicais hidroxilas ($\cdot OH$), provenientes de moléculas de água (H_2O) ou íons hidroxila (OH^-) (FRIEDMANN et al., 2016). A Figura 6 ilustra o esquema representativo das partículas de um semicondutor.

Figura 6: Esquema representativo da partícula de um semicondutor.



Fonte: NOGUEIRA; JARDIM, 1998 BV: banda de valência; BC: banda de condução

Em relação ao seu elevado potencial de redução ($E^0 = +2,7 \text{ V}$), o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), possui uma vasta capacidade de degradação (oxidação) com uma ampla variedade de poluentes, principalmente os orgânicos (CHEN et al., 2015). Sua rápida cinética de reação justifica todo seu potencial de degradação para poluentes orgânicos, sendo que essas constantes encontram-se entre 10^6 e $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valores que atingem a ordem de grandeza da constante de difusão do $\cdot\text{OH}$ em meio aquoso ($k_{\text{dif}} = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; CHENG et al., 2016).

São mostradas nas equações 2-6 as reações de relevância que ocorrem na superfície do semicondutor:



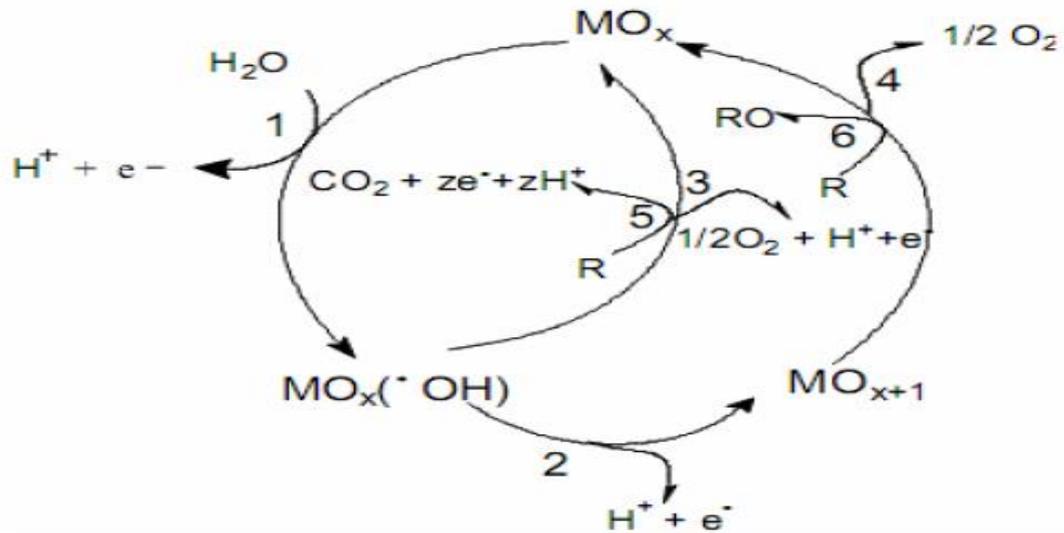
Quando a superfície do óxido apresenta fotoatividade a utilização de eletrodos a base de óxidos proporciona que a eletrólise seja assistida pela fotocatalise heterogênea (SILVEIRA, 2013; ZAHRAN; MOHAMED; NARUTA, 2016). No caso do eletrodo com TiO_2 imobilizado na superfície, o eletrodo é capaz de realizar eletrólise e fotocatalise heterogênea na superfície do mesmo ânodo, levando a um aumento da formação de radicais hidroxilas, fisicamente adsorvidos (ZAREI; OJANI, 2016). A incidência de radiação com energia $h\nu$, sobre o revestimento de óxido, favorece a formação de elétrons na banda de condução, assegurando a separação de cargas, conforme reação (Equação 2), onde h^+ representa uma lacuna na banda de valência, que possibilita a descarga anódica da água (Equação 3). O processo de eletrólise impede o processo de recombinação (RODRIGUES, 2016).

Simultâneo a formação do radical hidroxila pela descarga de H_2O da Equação 2, as lacunas podem oxidar moléculas orgânicas ou reagir com o íon hidroxila formando o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Equação 4) (AQUINO et al., 2017). Contudo os elétrons fotogerados tem a possibilidade de reagir tanto com efluente quanto com receptores de elétrons como o O_2 formando outras espécies radicalares derivadas do oxigênio conforme as equações 5 e 6 (AQUINO et al., 2017; CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; KONSTANTINO; ALBANIS, 2004)

COMNINELLIS e BATTISTI (1996) propôs um mecanismo, de duas etapas, referente a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em soluções aquosas. Nele é considerado a natureza do material eletródico e a oxidação das substâncias orgânicas, acontecendo de forma simultânea com desprendimento de oxigênio (RYU; HOFFMANN, 2016).

A Figura 7 apresenta o mecanismo de oxidação de um ânodo dimensionalmente estável (ADE[®]), sendo que as equações 7-12 representam respectivamente as equações 1-6 no mecanismo da Figura 7.

Figura 7: Esquema do mecanismo de oxidação dos ADE®

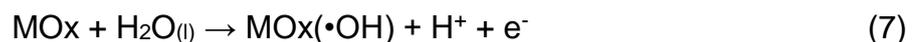


Fonte: COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996

Esquema generalizado da conversão (6) combustão; (5) eletroquímica de compostos orgânicos com evolução simultânea de oxigênio (4,3): (1) descarga de H₂O; (2) transição de O para •OH na estrutura do ânodo de óxido (COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996).

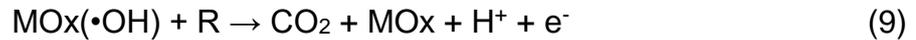
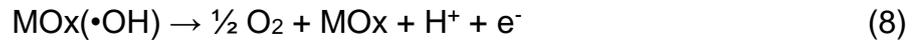
Este mecanismo considera a natureza do material eletrodico e a oxidação das substâncias orgânicas ocorrendo, simultaneamente com o desprendimento de oxigênio (SILVA; ANDRADE, 2016).

No ânodo, os radicais hidroxila são formados pela descarga de H₂O_(l) em meio alcalino ou ácido sendo adsorvidos no sítio M (Equação do mecanismo 1). Sendo que o MO_x é o óxido em seu estado normal, e o potencial de redução padrão de •OH é +2,8 eV, que o torna mais forte oxidante que o ozônio (+2,07 eV) ou um átomo de oxigênio (+2,42 eV), sendo essa representada na Equação 7.



Em seguida, o mecanismo depende da natureza do eletrodo. Para óxidos que não possuem estado de oxidação maiores, o sítio MO_x(•OH) torna-se uma espécie catalítica. Desta forma, o oxigênio pode ser desprendido (Equação do mecanismo 2),

ou reage com espécies no meio reacional (Equação do mecanismo 3), sendo essas representadas nas Equações 8 e 9 (características de eletrodos não ativos).



Portanto, se o óxido pode formar estados de oxidação superiores, interagindo com o oxigênio já presente no ânodo, a seguinte reação (Equação do mecanismo 4), representada na Equação 10, poderá ocorrer:



Neste caso, o estado elevado do óxido será a espécie catalítica que leva ao desprendimento de oxigênio (Equação do mecanismo 5), disposto na Equação 11, ou reage com espécies no meio reacional Equação 12 (Equação do mecanismo 6) (características de eletrodos ativos):



Os eletrodos que apresentam estados de oxidação superiores são chamados ativos. Esta denominação se dá pela interação do radical $\bullet\text{OH}$ com a superfície do eletrodo (oxigênio quimicamente adsorvido). São exemplos de eletrodos ativos os ADE de RuO_2 e IrO_2 e não ativos, eletrodos como diamante dopado de boro (DDB) e a base de PbO_2 entre outros (SILVA; ANDRADE, 2016).

O processo supracitado trata-se de uma catálise heterogênea, onde diferente de uma catálise homogênea a fonte catalítica, os eletrodos, são sólidos de área relevante, onde não se misturam, de forma homogênea, com o meio da solução.

2.7 ELETRÓLITO SUPORTE

Os eletrólitos são substâncias que quando dissolvidas, dissociam-se formando íons livres propiciando uma condutividade maior do que a do solvente onde se encontram (SOUSA, 2016).

Atribui-se algumas características que agregam a importância das funções do eletrólito suporte como: estabilidade química e eletroquímica; alto grau de solubilidade e dissociação (JALIFE-JACOBO et al., 2016).

Em alta concentração mantem baixa a resistência da célula, como também é responsável pela corrente iônica majoritária nesta, uma vez que esse está em excesso em relação aos demais eletrólitos no sistema (DAI et al., 2017).

O eletrólito de suporte mantém a força iônica da solução constante, impedindo que a composição da interface entre a solução e o eletrodo mude significativamente com a corrente proveniente da reação (BACHMANN et al., 2016).

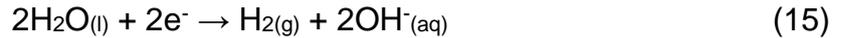
Para obter resultados reprodutíveis as condições devem se manter constantes, durante todo o tempo de análise, uma vez que, a região supracitada é essencial para esta condição.

Sendo outro atributo do eletrólito de suporte a formação de um gradiente de carga elétrica, suprimindo a contribuição da corrente de migração (JALIFE-JACOBO et al., 2016)

O eletrólito de suporte na eletrólise, no caso do cloreto de sódio, ocorre a dissociação iônica, juntamente, com a auto ionização da água segundo as equações 13 e 14. O íon menos reativo descarregará em cada eletrodo no seio da solução (FAJARDO et al., 2017).



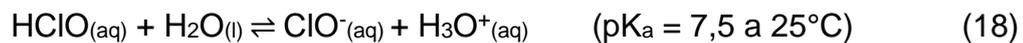
A água é reduzida formando o íon hidroxido e o gás hidrogênio enquanto o íon cloreto é oxidado diretamente gerando cloro, isso respectivamente no cátodo e no ânodo nas equações 15 e 16:



A partir da formação do cloro acontece a seguinte reação de desproporcionamento (Equação 17):



Em meio aquoso o cloro gasoso hidrolisa formando o ácido hipocloroso (HClO) que estão em equilíbrio formando íons H_3O^+ (hidrônio) e ânions ClO^- (hipoclorito) (Equação 18).

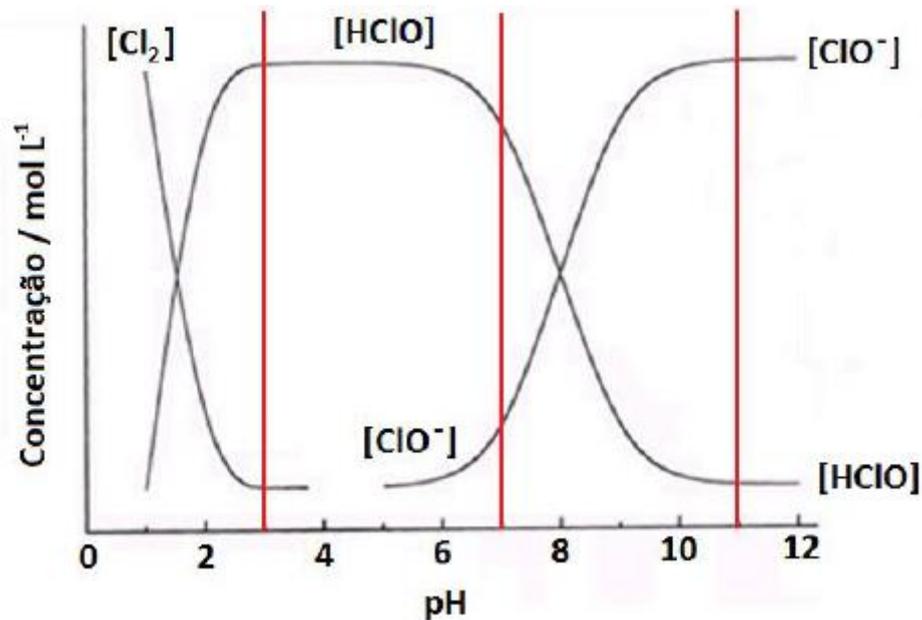


Dependendo do pH do meio o equilíbrio pode estar deslocado a favor dos produtos ou reagentes sendo que em pH na faixa de 6,5 e 8,5 tem se essas espécies a baixas concentrações, devido a dissociação incompleta. Para pH abaixo de 6,5 a molécula de HClO dissocia-se muito pouco, já para o pH acima de 8,5 esta molécula se dissocia em maior quantidade na forma de ClO^- (NEODO et al., 2012).

Com isso, utiliza-se, nos processos de desinfecção pH baixos, em média 4,83, sendo que o HClO possui efeito germicida maior que o ClO^- , onde sua concentração é expressiva em pH médio de 10,5. Já o cloro (Cl_2) tende-se a encontrar em maiores concentrações em pH médio de 1,0.

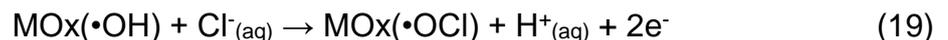
A Figura 8 e a Equação 18 mostram a distribuição das espécies de cloro em meio aquoso em função do pH, a 25°C e a reação de equilíbrio do ácido hipocloroso (SOUSA, 2016).

Figura 8: Distribuição das espécies de cloro em meio aquoso em função do pH, a 25°C

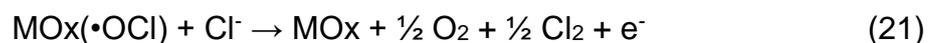
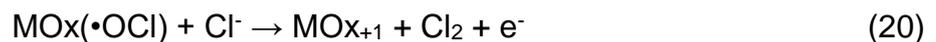


Fonte: SOUSA, 2016

Segundo a literatura (MOURA, 2014), uma vez que o NaCl está presente no efluente, ou é utilizado como eletrólito suporte, íons Cl⁻_(aq) podem reagir com MOx(•OH) para formar radicais •OCl adsorvidos (Equação 19):



Além disso, na presença do íon Cl⁻_(aq), os radicais hipoclorito adsorvidos podem interagir com o oxigênio presente no ânodo para formar óxido de maior estado de oxidação (Equação 20) e simultaneamente reagir com íons cloreto para gerar oxigênio ativo e cloro de acordo com a reação (Equação 21):



2.8 ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADE®)

Ânodos dimensionalmente estáveis (ADE®) foram criados nos meados do século XX e patenteado por Diamond Shamrock Technologies S. A., Genebra, Suíça (CARVALHO, 2004). Tem grande utilidade na indústria eletroquímica, teve, em primeiro momento uso em larga escala na produção de cloro-soda (MARTINS, 2011).

Tem forma estrutural com base metálica constituída, em sua grande maioria de titânio, recoberta por óxidos metálicos (Tabela 7), sendo que sua morfologia e microestrutura são de forma porosa. Esse eletrodo pode ser feito por várias técnicas, sendo umas das principais realizadas por decomposição térmica entre 400°C e 500°C (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006). A Tabela 7 mostra alguns precursores para a confecção de eletrodos a base de óxidos.

Tabela 7: Precursores comuns para a preparação de alguns eletrodos de óxido por decomposição térmica.

Óxidos	Precursores
Co ₃ O ₄	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, CoCO ₃ .xH ₂ O
IrO ₂	IrCl ₃ .xH ₂ O, H ₂ IrCl ₆ .6H ₂ O
MnO ₂	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O
NiO	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
PdO _x	PdCl ₂
PtO _x	H ₂ PtCl ₆ .xH ₂ O
RhO _x	RhCl ₃ .xH ₂ O
RuO ₂	RuCl ₃ .xH ₂ O, Ru(NO)(NO ₃) ₃
SnO ₂	SnCl ₂ .2H ₂ O, SnCl ₄
TiO ₂	TiCl ₃ , TiCl ₄ , Ti(OR) ₄
ZrO ₂	ZrCl ₄ , ZrOCl ₂ , ZrO(NO ₃) ₂

Fonte: ARDIZZONE; TRASATTI, 1996

Suas aplicações são diversas como, supercapacitores, preparação de dispositivos de aquecimento, produção de cloro e de oxigênio, oxidação de substâncias orgânicas entre outros (ALBUQUERQUE; SANTOS; SAMBRANO, 2014).

2.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento de experimentos *Design of Experiments* (DOE) é uma ferramenta de otimização onde o pesquisador pode determinar as variáveis que exercem maior influência em determinado processo, sendo essa uma etapa crítica no desenvolvimento de trabalhos científicos.

Segundo CALADO; MONTGOMERY (2003), o desempenho do processo pode ser determinado pelas as variáveis que exercem maior influência ocasionando como resultado, redução do tempo de processo, custo operacional, melhoria do rendimento entre outros fatores.

Os 3 princípios básicos de um planejamento de experimentos são replicação, aleatoriedade e blocagem, sendo que o primeiro permite a identificação do erro experimental o segundo aumenta-se sua validade, porque aumenta a chance dos efeitos desconhecidos serem distribuídos através dos níveis e fatores e o terceiro é relevante devido a possibilidade de analisar a interferência da falta de homogeneidade nos resultados. Um exemplo é quando em determinado processo a medida é feita por duas pessoas diferentes levando a resultados não homogêneos (CALADO, 2003).

Segundo SOUSA (2016), na terminologia básica para um planejamento de experimentos, destacam-se:

- a. Fatores: são características que podem ser variadas no sistema; por exemplo, concentração de reagentes, força iônica, pH, temperatura, etc.;
- b. Níveis de um fator: são o grau ou faixa de variação que um fator sofrerá;
- c. Tratamento: As combinações específicas dos níveis de diferentes fatores são denominadas tratamentos. Quando há apenas um fator, os níveis deste fator correspondem aos tratamentos;
- d. Ensaio: cada realização do experimento em uma determinada condição de interesse (tratamento) é denominada ensaio, isto é, um ensaio corresponde a aplicação de um tratamento a uma unidade experimental;

e. Resposta ou variável dependente: é a variável em que estamos interessados e sofre efeito dos diferentes fatores;

São vários os modelos para se realizar um DOE, podendo estes variar os níveis e fatores. Como exemplo de 2 níveis e 3 fatores, onde os níveis (alto e baixo) associados com os fatores, variáveis do estudo, podem ser testadas todas as combinações, neste tipo de planejamento e observar o comportamento dessas combinações (NOCERA, 2007).

Para se analisar os resultados obtidos, técnicas estatísticas devem ser usadas. A Análise de Variância (ANOVA) é uma técnica estatística no qual é possível avaliar, com confiança estatística, se os efeitos são significativamente diferentes de zero, e com isso concluir quais dos fatores que de fato, quando alterados, interferem na resposta (MITRA et al., 2016).

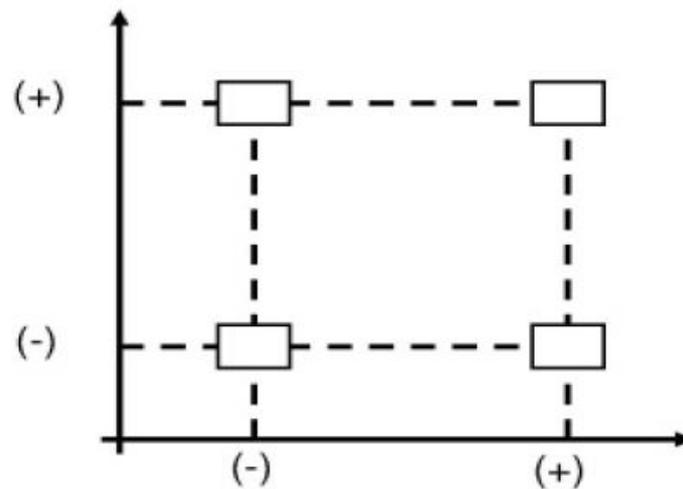
2.9.1 Planejamento fatorial completo 2^k

O planejamento fatorial é de grande utilidade para avaliar a influência de uma ou mais variáveis na resposta para um determinado processo. Este é o único modo de prever a interação entre fatores (variáveis independentes), possibilitando uma combinação destes em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais (ROSA; RODRIGUES; FERREIRA, 2012).

O planejamento fatorial completo (2^k) é uma técnica que trata-se de em um experimento com k fatores, sendo cada um deles composto por dois níveis. Neste tipo de experimento são efetuados testes com todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Após a realização dos testes são caracterizados os efeitos principais e de interação dos fatores, sendo deste modo possível determinar as melhores condições experimentais do produto ou processo de fabricação (COLOMBARI, 2004).

O tipo mais simples de planejamento 2^k é o 2^2 , representado na Figura 9, isto é, dois fatores, A e B cada um com dois níveis. Em geral, consideram-se esses níveis como os níveis (baixo) ou “-” e (alto) ou “+” do fator (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

Figura 9: Representação geométrica do planejamento fatorial completo 2^2



Fonte: MONTGOMERY; RUNGER, 2003

Na realização do planejamento 2^k é necessário fazer os ensaios e registrar as respostas observadas em todas as possíveis combinações dos níveis escolhidos. A lista dessas combinações é chamada de matriz de planejamento e costuma-se identificar estes níveis com sinais (+) e (-) para níveis superior e inferior respectivamente (COSTER et al., 2017).

Para validar um processo, isto é, para provar que ele irá consistentemente produzir um resultado que atinja os pré-requisitos determinados, é necessário conhecer o funcionamento do processo em questão, bem como garantir que as saídas do processo serão medidas corretamente e que seus riscos serão identificados e eliminados (WU et al., 2016).

2.9.2 Planejamento Composto Central

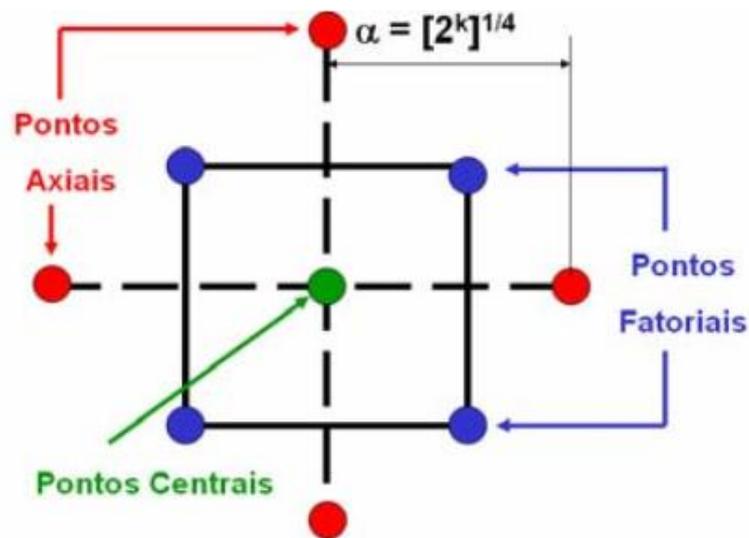
O Planejamento Composto Central (PCC) é um planejamento que foi criado de modo a permitir encontrar o ponto de resposta máxima ou mínima, em ensaios com k fatores, cada um com cinco níveis, e com um número de pontos inferior a outros tipos de delineamentos utilizados, por exemplo, o fatorial 2^k (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2008).

Este tipo de planejamento consiste de uma parte referente ao planejamento fatorial 2^k , pontos axiais e pontos centrais. Os pontos centrais fornecem uma estimativa do erro puro e também informam sobre a existência ou não, da curvatura no sistema em estudo (BREITKREITZ; SOUZA; POPPI, 2014). A adição de pontos axiais permite uma estimativa eficiente dos termos quadráticos. Os pontos axiais são colocados a uma distância α do centro do planejamento (LIMA, 2013).

A escolha dos pontos axiais e pontos centrais depende das propriedades exigidas do planejamento, tais como rotacionalidade ou ortogonalidade. A ortogonalidade propicia a estimação independente para os coeficientes do modelo e a rotacionalidade propicia variâncias idênticas para pontos situados à mesma distância do centro, em qualquer direção (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2008).

A Figura 10 mostra a representação geométrica do PCC com dois fatores (2^2).

Figura 10: Representação geométrica do PCC com dois fatores (2^2)



Fonte: PAIVA, 2006

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi reduzir a carga orgânica na etapa final da degradação de efluentes de laticínios a partir de processos eletroquímicos oxidativos avançados.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Otimizar a degradação de efluentes de laticínios empregando técnicas estatísticas de planejamento de experimentos para estabelecer os fatores significativos do processo;
- ❖ Avaliar a eficiência do tratamento empregado, em termos de degradação, observando fatores como DQO, DBO₅, condutividade, pH, teor de cloretos; COT, turbidez, correlação entre DQO/DBO₅ e DQO/COT;
- ❖ Avaliar a fitotoxicidade das soluções degradadas;
- ❖ Avaliar o custo final de operação (kWh m⁻³ de efluente);

4 METODOLOGIA

Os experimentos deste projeto foram realizados no Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais (LPQTA) no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Campus Univerdecidade (ICTE I/UFTM). Para isso foram coletadas amostras de um laticínio situado no estado de Minas Gerais. Para amostra global, foram coletadas de 2 em 2h, por 24h, cerca de 12L do efluente final, após tratamento aeróbio/anaeróbio, a fim de ter uma representatividade de todos os processos diários possíveis.

Esse procedimento foi replicado nos meses de agosto de 2015, abril de 2016 e outubro de 2016.

As amostras foram acondicionadas em banho de gelo em frascos de 5 L de cor âmbar e transportadas para o Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais (LPQTA) no (ICTE I/UFTM). As amostras foram degradadas em um processo eletroquímico e eletroquímico-foto-assistido, no decorrer de até 7 dias, em uma célula com ânodo de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ e cátodo de titânio, com a variação de corrente, pH e tempo. As análises de carbono orgânico total (COT) e fitotoxicidade foram realizadas com a colaboração de pesquisadores do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP).

Todos os reagentes e equipamentos utilizados para os experimentos realizados no campus ICTE I/UFTM estão listados nos Quadros 2 e 3 respectivamente.

Quadro 2: Reagentes empregados para ensaios de análises.

Reagentes	Marca	Característica	Emprego em procedimento
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Vetec Química Fina Ltda	P.A.	DQO/correção de pH
Dicromato de potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇)	LabSynth Ltda	P.A.	DQO
Sulfato de mercúrio (HgSO ₄)	Vetec Química Fina Ltda	P.A.	DQO
Sulfato de prata (AgSO ₄)	LabSynth Ltda	P.A.	DQO
Nitrato de prata (AgNO ₃)	Vetec Química Fina Ltda	P.A.	Análise de cloretos (Método de Mohr)
Cromato de potássio (K ₂ CrO ₄)	LabSynth Ltda	P.A.	Análise de cloretos (Método de Mohr)
Hidróxido de sódio (NaOH)	Vetec Química Fina Ltda	P.A.	Correção de pH
Biftalato de potássio (C ₈ H ₅ KO ₄)	Vetec Química Fina Ltda	P.A.	Curva de calibração (DQO)

Fonte: Do Autor, 2017

Quadro 3: Relação de equipamentos empregados para os ensaios e análises.

Equipamento	Marca	Unidade de medida	Emprego em procedimento
Espectrofotômetro	Biospectro	absorbância	DQO
Multímetro	Minipa do Brasil Ltda	mA	Corrente
Colorímetro	Policontrol Aquar Cor	<i>u</i> C	COR
Turbidímetro	MS Tecnopon	NTU	Turbidez
Condutivímetro	DDS 120W microprocessor meter conductivity	µScm ⁻¹	Condutividade
Medidor de pH	Hanna HI 3221 pH/ORP/	[H ⁺]	pH
Fonte de energia	Minipa do Brasil Ltda	Ampère	Corrente
Fonte luminosa de raios ultravioleta	Pen Ray® λ _{max} = 254 nm	Nanômetros	Degradação
Bloco digestor	Cienlab	°C (celsius)	Digestão da amostra

Fonte: Do Autor, 2017

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras foram cedidas por uma empresa de laticínios de grande porte situada no estado de Minas Gerais, mediante sigilo firmado por ambas as partes (indústria e universidade).

Os dias de coleta foram cuidadosamente estipulados, levando-se em conta a ausência de precipitação pluviométrica, uma vez que o tratamento do efluente na indústria é feito por lagoas (abertas), podendo assim descaracterizar o efluente, principalmente depois do tratamento biológico.

Para realização de um planejamento fatorial completo 2^k , com 3 variáveis de entrada (corrente aplicada; pH; tempo). Em primeiro momento, os três parâmetros com uma janela de tempo e corrente pré-determinados com o intuito de obter o melhor comportamento do sistema com validação estatística, foram baseados em parâmetros ótimos de estudos já realizados pelo grupo de pesquisa do LQTA em degradação eletroquímica foto-assistida de outros efluentes (ANTONELLI et al., 2015; ARAÚJO et al., 2016).

Para avaliar os parâmetros, principalmente a variável dependente (DQO), foi considerado o tempo máximo determinado pela (APHA/AWWA/WEF, 2012), o qual é de 7 dias de condicionamento da amostra.

Diante desses fatores foi configurado um planejamento fatorial completo, com triplicata, de modo que todos os ensaios, iniciais e parâmetros, fossem realizados dentro de no máximo 7 dias, principalmente a DQO uma vez que, os parâmetros como DQO₅, cor, turbidez, condutividade, pH, COT e cloretos o prazo para a avaliação deve ainda ser menor do que 7 dias, segundo descrito no (APHA/AWWA/WEF, 2012), contudo esses parâmetros foram feitos na etapa final do projeto.

Diante do planejamento fatorial, foram realizados os ensaios com degradação eletroquímica. Após o término dos ensaios eletroquímicos, os dados foram inseridos no *software Statística® 10.0* e com isso, mediante ao tratamento estatístico, foram configurados os melhores fatores para pH, corrente e tempo.

Com o propósito de encontrar o ponto ótimo de degradação, principalmente para DQO, variável dependente, deu-se início ao planejamento composto central (PCC). A matriz experimental foi gerada pelo programa *Statística® 10.0* e os experimentos de eletrólise foram realizados, seguidos de análises da DQO, variável

dependente, em primeiro momento, as quais seriam acrescidas das outras análises supracitadas.

Diante dos resultados obtidos, foi determinado o melhor efeito entre corrente e tempo, dentro de um pH específico, sendo este conferido no tratamento eletroquímico.

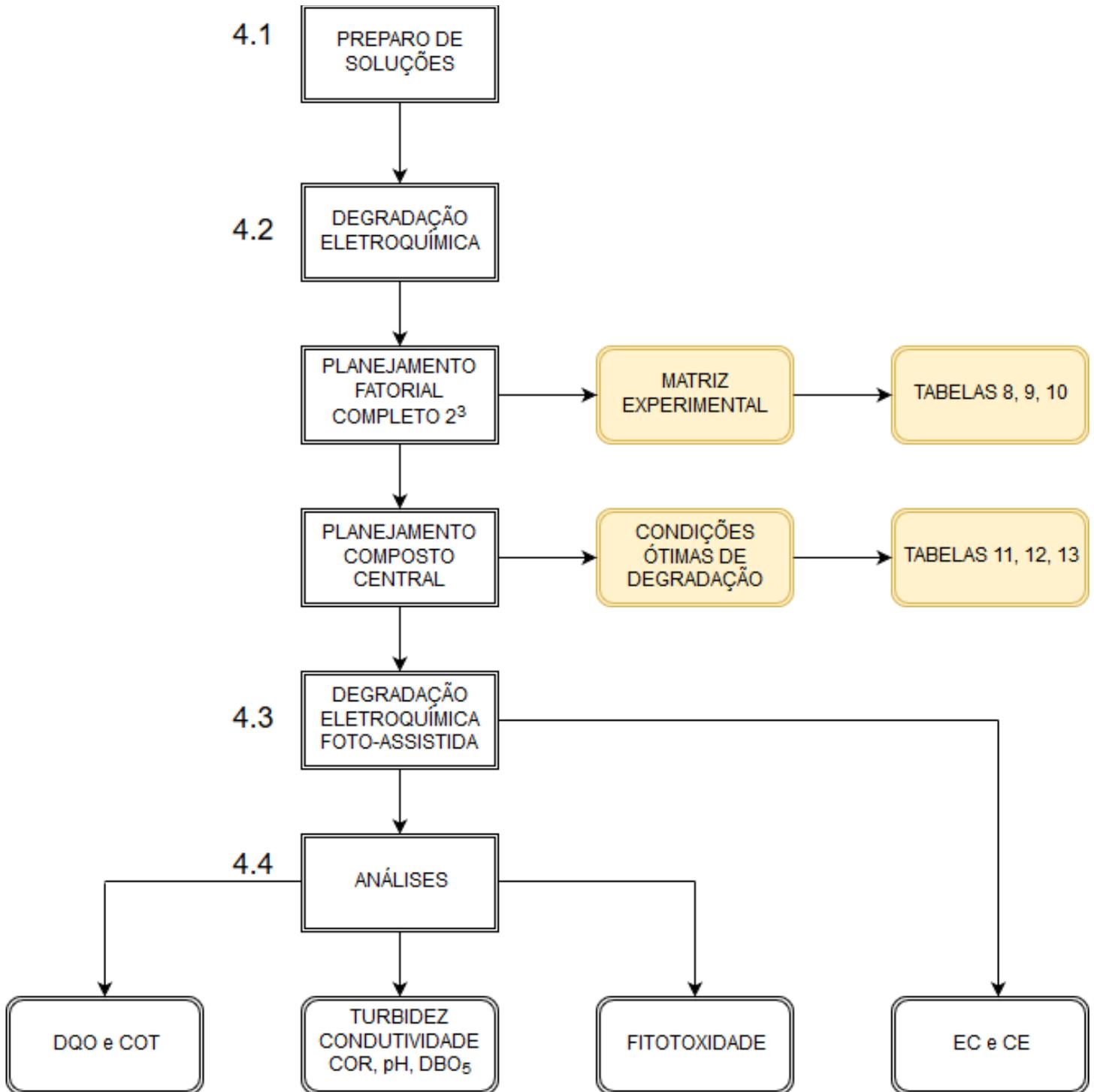
Diante dos dados das condições ótimas (otimização), fornecidas pelo *software*, estas foram submetidas aos ensaios de degradação eletroquímico e eletroquímico foto-assistido, afim de verificar frente a esse tratamento os parâmetros previamente estipulados, podendo assim averiguar a melhor técnica, tempo e consumo energético relativos para descarte correto ou até mesmo um reaproveitamento desse resíduo hídrico.

Para verificar a evolução na degradação do efluente, frente aos parâmetros estabelecidos, os tempos estipulados foram em 15, 30, 60 e 120 minutos de eletrólise, isso a fim de observar o comportamento do efluente ao decorrer da mineralização. As amostras coletadas da solução para quantificação, primeiramente da DQO, através do método colorimétrico, após a amostra ser devidamente tratada em refluxo fechado, método descrito no (APHA/AWWA/WEF, 2012), e em seguida leitura em espectrofotômetro UV-Vis. Os resultados obtidos foram inseridos no programa *Statistica*® 10.0 para serem analisados.

Amostras de cada ensaio de degradação foram coletadas e submetidas à: análise de DBO₅, DQO, COT, fitotoxicidade; turbidez, cor, pH e condutividade.

A Figura 11 mostra a metodologia empregada no estudo de degradação do efluente final de laticínio.

Figura 11: Metodologia empregada no estudo



Fonte: Do Autor, 2017

4.1 PREPARO DE SOLUÇÕES

Para ajuste de pH preparou-se soluções de hidróxido de sódio 50% (m/v) e ácido sulfúrico 50% (v/v).

As soluções catalíticas e digestora foram preparadas de acordo com as normas descritas no (APHA/AWWA/WEF, 2012), sendo preparados soluções para diferentes valores da DQO (>50 mg/L O₂; <50 mg/L O₂).

Para preparação da solução de biftalato de potássio, pesou-se 0,8535 g do sal P.A. em um béquer de 50 mL, dissolveu-se com água destilada e transferiu para um balão volumétrico 1L, completando o volume da solução até a marca. Esta solução equivale a uma DQO de 1000 mg O₂ L⁻¹.

A partir da solução padrão de biftalato, equivalente a uma DQO de 1000 mg O₂ L⁻¹, foram preparados padrões de diferentes concentrações para a realização da curva de calibração, onde para isso foi diluída a amostra preparada, para padrões de 200, 400, 500, 600 mg O₂ L⁻¹.

Em seguida, foram retiradas alíquotas de 2,0 mL de cada diluição, adicionando a cada uma, respectivamente, 1,2 mL de solução digestora (K₂Cr₂O₇/HgSO₄/H₂SO₄) e 2,8 mL da solução catalítica (Ag₂SO₄/H₂SO₄). Depois de fechados, foi feita a homogeneização do conteúdo em ampolas, colocando-os em um digestor (bloco aquecedor, 150C^o) por duas horas para que ocorresse a reação.

Foi medida a absorbância em um espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 600 nm, com o aparelho devidamente zerado pelo teste em branco e, a partir dos valores obtidos, foi traçada a curva de calibração.

Para análise de cloretos foram pesados 2,395g de nitrato de prata P.A. em um béquer de 50mL, adicionou-se água até promover a dissolução do sal. Transferiu para um balão volumétrico de 1L e completou-se com água o volume do balão. Ajustou-se o pH da amostra na faixa de 7 a 10, e adicionou-se 1mL de solução indicadora de cromato de potássio, titulou-se a até o ponto final (precipitado vermelho tijolo).

Para a determinação da DBO₅ foi utilizado aparelho OXITOP® da marca WTW, conforme método respirométrico 5210D. Inserção de três gotas de solução inibidora

de nitrificação da amostra, anexo de bulbo de borracha e anexação de duas pastilhas de NaOH. Após este processo, destinou-se os recipientes a incubadora a 20° por cinco dias. Depois de decorridos os cinco dias, a leitura foi realizada no display do equipamento (APHA/AWWA/WEF, 2012).

As análises de COT foram realizadas em um analisador de carbono *Siever Innov Ox, General Electric Company* que pertence ao Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais do Instituto de Química de São Carlos (USP).

Análises de fitotoxicidade foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Ortega et al. (1996) e Rossi e Beltrami (1998) no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LDTAmb/IQSC/USP).

4.2 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA - ENSAIOS PRÉ-ELIMINARES

Seguindo o planejamento fatorial proposto, no intuito de maximizar os dados em um número mínimo de ensaios, a fim de encontrar uma degradação ótima dentro das variáveis estipuladas (pH, tempo, corrente) foi gerado no software *Statistica® 10.0* o planejamento fatorial completo 2³.

Para a degradação propriamente dita, foi utilizado uma célula eletroquímica de vidro, em escala de bancada, com uma capacidade de volume de aproximadamente 250 mL.

Foi utilizado na degradação um eletrodo, obtido comercialmente, Ânodo Dimensional Estável (ADE® - De Nora Brasil), de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ com uma área geométrica aproximada exposta à solução de 1,6 cm² e dois contra eletrodos (cátodos) de platina de 4,0 cm² posicionados paralelamente ao ânodo. Como referência, utilizou-se o Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH). O circuito foi ligado em fonte estabilizada para suprimento de energia elétrica - DC Power Supply MPL 1303 da Minipa do Brasil Ltda, e a um multímetro, ET-2076 Minipa do Brasil Ltda. O meio reacional foi mantido sob agitação constante.

A Figura 12 mostra de forma análoga a montagem da célula eletroquímica utilizada para eletrólise.

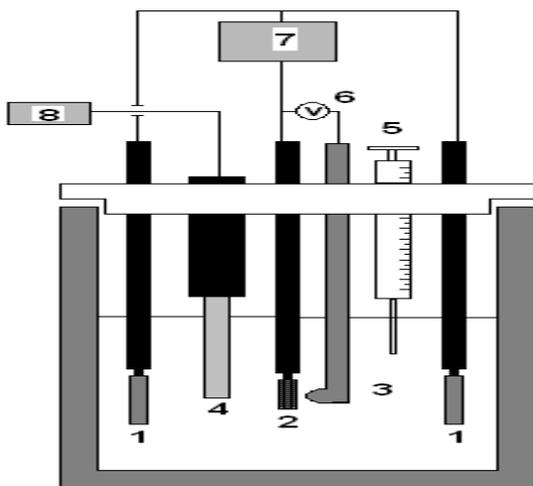
De acordo com MALPASS et al. (2012) e BRITO et al. (2016), a adição de eletrólitos como NaCl, proporciona um aumento significativo na degradação de

efluentes orgânicos, uma vez que aumenta a condutividade de meio como também a produção de cloro (Cl_2) no ânodo, formando posteriormente espécies de cloro ativo.

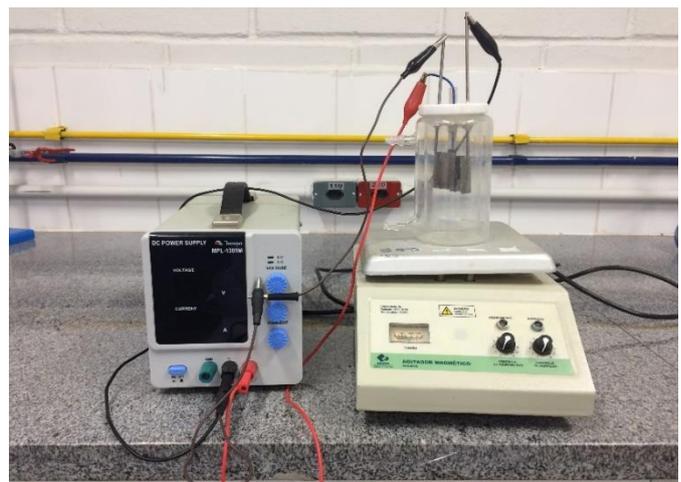
A presença relevante de NaCl ($739,0 \text{ mg L}^{-1}$), proveniente, principalmente, da adição de NaCl na produção de alguns produtos oriundos da indústria de laticínios, que forneceu o efluente, foi levada em consideração, uma vez que não se deu por necessário a utilização de eletrólitos de suporte ao meio, reduzindo assim os custos operacionais.

Nos ensaios eletroquímicos levou-se a inclusão de uma faixa mais ampla (corrente e tempo) para o planejamento, como também parâmetros estabelecidos pela resolução CONAMA N° 357/2005 COPAM/CERH N°1/2008, para o descarte final do efluente como pH (descarte entre 5,0 e 9,0). Todos esses fatores foram considerados para as escolhas dos níveis, inferior (-) e superior (+) da corrente aplicada, pH e tempo. Para dar início ao planejamento fatorial o efluente foi devidamente condicionado em pH em 5,0 (-) e 9,0 (+) as quais foram submetidas a eletrólise sem irradiação UV.

Figura 12: Célula eletroquímica de compartimento único empregada nos ensaios eletroquímicos foto-assistidos. (1) Cátodo, (2) Ânodo, (3) Eletrodo Reversível de Hidrogênio, (4) Fonte luminosa de raios ultravioleta, (5) Sistema de remoção de amostra, (6) Voltímetro, (7) Fonte de corrente, (8) Fonte de alimentação UV: (a) ilustração didática (b) fotografia sistema real



(a)



(b)

Fonte: Do Autor, 2017

As correntes aplicadas foram 500 mA (-) e 1500 mA (+) nos tempos de 15 minutos (-) e 45 minutos (+) em pH 5,0 (-) e 9,0 (+), conforme apresentado nas Tabelas 8 e 9 que representam as matrizes numérica e codificada, respectivamente, do planejamento realizado. A Tabela 10 apresenta os valores reais usados no planejamento. Todas as corridas experimentais foram feitas em triplicatas.

Após a avaliação estatística do planejamento fatorial, foi realizado um planejamento de composto central, afim de otimizar os processos com valores ótimos, principalmente de corrente e tempo.

Tabela 8: Fatores e seus respectivos valores codificados e reais do planejamento fatorial 2^3 (dados numéricos)

Fatores	Variáveis reais dos níveis codificados	
	(-)	(+)
pH	5	9
Tempo (minutos)	15	45
Corrente (mA)	500	1500

Fonte: Do Autor, 2017

Tabela 9: Matriz experimental sequencial do planejamento fatorial 2^3 (Dados codificados).

Réplicas	Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Corrente (mA)
1	1	-1	-1	-1
1	2	+1	-1	-1
1	3	-1	+1	-1
1	4	+1	+1	-1
1	5	-1	-1	+1
1	6	+1	-1	+1
1	7	-1	+1	+1
1	8	+1	+1	+1
1	9 (C)	0	0	0

Fonte: Do Autor, 2017

Tabela 10: Matriz experimental do planejamento fatorial 2^3 (Valores reais).

Réplicas	Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Corrente (mA)
1	1	5,0	15	500
1	2	9,0	15	500
1	3	5,0	45	500
1	4	9,0	45	500
1	5	5,0	15	1500
1	6	9,0	15	1500
1	7	5,0	45	1500
1	8	9,0	45	1500
1	9 (C)	7,0	30	1000

Fonte: Do Autor, 2017

A temperatura da solução não foi acondicionada, ou seja, manteve-se a temperatura proveniente da resistência dos eletrodos a fim de auxiliar a degradação do efluente, sendo que para o tempo de 15, 30 e 45 minutos (planejamento fatorial) e nos tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos (degradação DE e DEF) obteve-se as temperaturas (médias) que constam na Quadro 4.

Quadro 4: Temperatura média de cada tempo da degradação no planejamento fatorial (DE) e na degradação final (DE e DEF)

TEMPERATURA °C						
(DE) Planejamento fatorial			(DE e DEF) degradação final			
15 (min)	30 (min)	45 (min)	15 (min)	30 (min)	60 (min)	120 (min)
24,9	34,36	39,48	25,65	34,32	51,28	63,41
0,49*	0,63*	0,45*	0,77*	0,94*	0,90*	0,81*

Fonte: Do Autor, 2017

*Desvio padrão

As Tabelas 11 e 12 mostram, respectivamente, os dados numéricos e codificados para o PCC. A Tabela 13 mostra os valores reais para o planejamento de composto central.

Tabela 11: Variáveis com os valores reais e codificados para o planejamento composto central

Fatores	Variáveis reais dos níveis codificados				
	- α	(-1)	0	(+1)	+ α
Tempo (minutos)	27,79	30	45	60	62,21
Corrente (mA)	426,27	500	1000	1500	1573,8

Fonte: Do Autor, 2017

Tabela 12: Matriz experimental sequencial do planejamento composto central (Dados codificados).

Réplicas	Ensaio	Tempo (minutos)	Corrente (mA)
1	1	-1	-1
1	2	-1	+1
1	3	+1	-1
1	4	+1	+1
1	5	-1,41	0
1	6	1,41	0
1	7	0	-1,41
1	8	0	+1,41
1	9 (C)	0	0

Fonte: Do Autor, 2017

Tabela 13: Matriz experimental do planejamento composto central (Valores reais).

Réplicas	Ensaio	Corrente (mA)	Tempo (minutos)
1	1	500	30
1	2	500	60
1	3	1500	30
1	4	1500	60
1	5	426	45
1	6	1574	45
1	7	1000	28
1	8	1000	62
1	9 (C)	1000	45

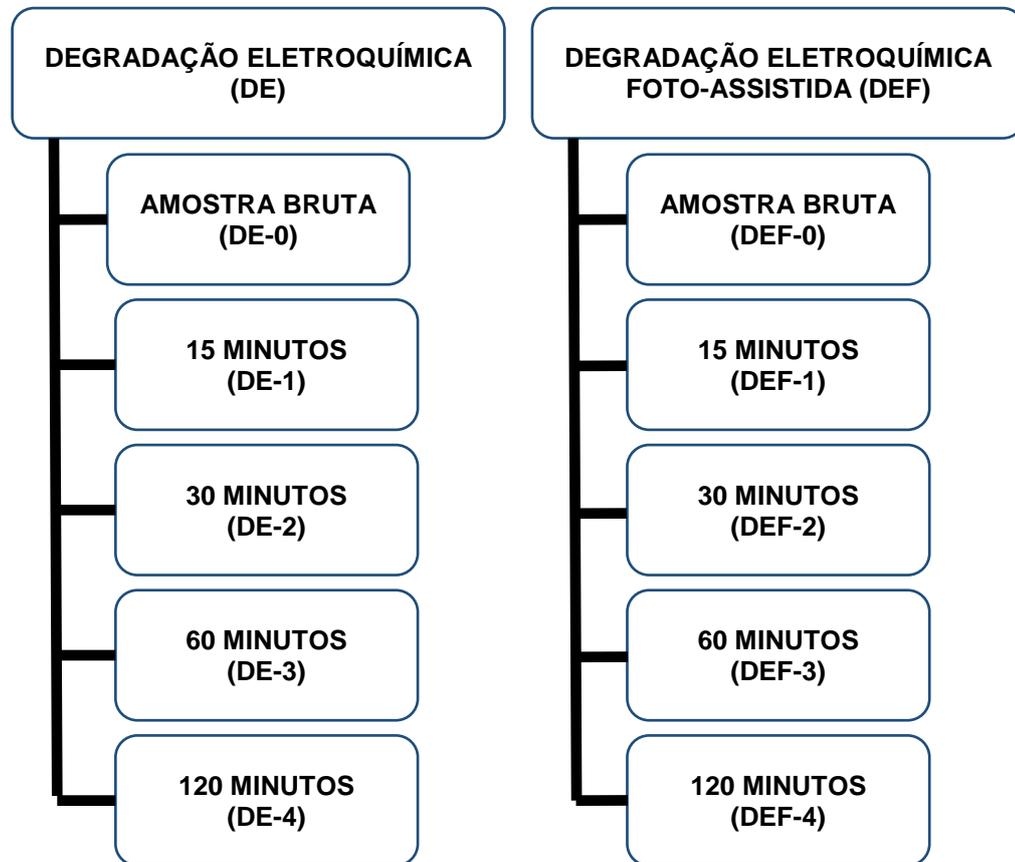
Fonte: Do Autor, 2017

4.3 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETROQUÍMICA FOTO-ASSISTIDA

Diante da otimização do pH, corrente e tempo através dos ensaios eletroquímicos preliminares, seguindo de tratamento estatístico e uma avaliação do resultado gerado, procederam-se os ensaios eletroquímicos com e sem radiação. A célula eletroquímica manteve-se a mesma para os ensaios eletroquímicos e eletroquímicos foto-assistidos.

Os ensaios de degradação, realizados nesta etapa do trabalho, variaram em 15, 30, 60 e 120 minutos, estão esquematizados na Figura 13.

Figura 13: Degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida e seus respectivos tempos



Fonte: Do Autor, 2017

4.4 ANÁLISES

4.4.1 DQO e COT

A DQO expressa a quantidade de oxigênio requerida para oxidar a fração orgânica de uma amostra, susceptível à oxidação por um oxidante químico forte em meio ácido, sendo expressa em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. O COT realiza uma medida direta da matéria orgânica carbonácea que existe em uma amostra aquosa independente da biodegradabilidade dessas substâncias, entretanto não substitui a DQO (SRIDEVI et al., 2016).

Na maior parte das amostras líquidas, há mais conteúdo de carbono inorgânico (CI) do que carbono orgânico. A interferência de carbono inorgânico pode ser

compensada medindo-se separadamente o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI) (APHA/AWWA/WEF, 2012).

4.4.2 TURBIDEZ, CONDUTIVIDADE, COR, pH e DBO₅

A turbidez é determinada, usualmente, pelo princípio da nefelometria, em célula fotoelétrica. Mede-se a quantidade de luz que emerge perpendicularmente a um feixe luminoso que atravessa a amostra, acondicionada dentro de uma cubeta incolor e transparente (HELLER et al., 2004).

Em termos de condutividade a condutância de uma solução, a recíproca de sua resistência, é medida entre dois eletrodos, quimicamente inertes, e separados por uma distância fixa (ZHANG et al., 2017).

O pH representa a atividade de íons hidrônio presente em uma solução (APHA/AWWA/WEF, 2012).

A cor literalmente é responsável pela coloração do efluente. A principal contribuição para cor de corpos hídricos são os resíduos industriais como também os ácidos húmicos e fúlvicos (SANTA`ANA; SILVA, 2016).

A DBO₅ mede a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar biologicamente a matéria orgânica presente em uma amostra, após um determinado tempo, no caso 05 dias, e a uma temperatura padrão, de 20 °C (APHA/AWWA/WEF, 2012).

As análises de turbidez, condutividade, cor, pH e DBO₅ foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Ambiental, no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da UFTM, sendo que a turbidez, condutividade, cor e pH foram feitas leituras diretas respectivamente em turbidímetro MS TECNOPON, condutivímetro DDS 120W micropocessor meter conductivity, colorímetro Policontrol Aquacolor Cor e pHgmetro Hanna HI 3221 pH/ORP/ISE Meter. Para a determinação da DBO₅ foi utilizado aparelho OXITOP® da marca WTW, conforme Método respirométrico 5210D.

4.4.3 FITOTOXIDADE

Os testes de toxicidade consistem basicamente na exposição de organismos representativos, a concentrações conhecidas do agente tóxico por um período de tempo determinado. A magnitude da resposta desses organismos ao agente é avaliada através de algum efeito sobre os organismos, que tenha também significado ecológico. Neste sentido efeitos sobre funções biológicas fundamentais como reprodução, crescimento, mutagenicidade e morte, afetam diretamente as características das diversas comunidades aquáticas em suas inter-relações recíprocas, e entre elas e o meio ambiente (BRITO-PELEGRINI et al., 2007).

O teste de ecotoxicidade foi realizado para todas as degradações desta pesquisa com o intuito de se observar a possível geração de compostos tóxicos durante a degradação. Estas análises foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Ortega et al. (1996) e Rossi e Beltrami (1998) no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LDTAmb/IQSC/USP).

Utilizaram-se sementes de alface (*Lactuca sativa*), do tipo baba de verão (manteiga) da marca Isla Pack®. As sementes foram lavadas com uma solução 0,1% de hipoclorito de sódio por 20 min e em seguida enxaguadas com água mineral por 10 min por duas vezes.

Dez sementes foram colocadas sobre um papel de filtro embebido em 2 mL de amostra, dentro de uma placa de Petri. Esta etapa foi realizada para 5 diferentes concentrações de amostra (100, 70, 50, 30 e 10%) em quadruplicata. As sementes foram incubadas por 120 h (no escuro e a $24 \pm 1^\circ\text{C}$). Após esse período, mediu-se o hipocótilo das sementes, parte do eixo (caule) do embrião ou plântula situada entre o ponto de inserção dos cotilédones, que germinaram e calculou-se o índice de germinação de cada amostra (ROSSI; BELTRAMI, 1998; ORTEGA et al., 1996).

Os ensaios foram realizados em amostras do efluente bruto e as amostras tratadas pelos métodos, eletroquímico e eletroquímico foto-assistido após, 15, 30, 60 e 120 horas eletrólise.

4.4.4 Eficiência de Corrente (EC) e Consumo Energético (CE)

A eficiência de corrente e o consumo energético são dados primordiais para avaliar a viabilidade econômica do procedimento aplicado nas condições citadas como também relacionar esse método com outros destinados ao tratamento de efluentes.

A eficiência da corrente (EC) consiste na fração da corrente relacionada à reação de interesse onde esta é usada de forma efetiva para a degradação (mineralização) do composto orgânico e demais produtos da degradação. A EC segundo VASCONCELOS (2016), pode ser calculada pela Equação 22 e ser expressada em porcentagem:

$$EC = \frac{2,67(COT_0 - COT_f)FV}{8it} \times 100 \quad (22)$$

onde o valor de 2,67 corresponde ao fator de conversão da DQO para COT, sendo esse a razão entre as massas molares do oxigênio molecular (32 g mol^{-1}) e do átomo de carbono (12 g mol^{-1}), COT_0 e COT_f são os valores de COT (g L^{-1}) inicial e final, respectivamente, F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), V é o volume da solução condicionada (L), i é a corrente aplicada (A) e T é o tempo (s) de reação da degradação.

A quantidade necessária de energia no processo eletroquímico para a remoção da carga orgânica durante o procedimento, em um determinado volume, é tratada na Equação 23 diante do cálculo do consumo energético, sendo este de grande relevância para a viabilidade do processo.

Essa equação é disposta, pois a cinética da reação mostra-se bem ajustada em uma pseudo-primeira ordem (DOMINGUEZ et al., 2015):

$$CE = \frac{iUt}{1000V} \quad (23)$$

onde i é a corrente aplicada (A), U é o potencial aplicado (V), t é o tempo de eletrólise (h), 1000 é a constante de proporcionalidade, e V é o volume da solução a ser tratada (m^3) (MONTES; SILVA; AQUINO, 2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

5.1.1 Planejamento fatorial 2^3

Após realizados os ensaios de degradação, eletroquímico, de acordo com a matriz gerada pelo software, os resultados da DQO (variável dependente) foram inseridos na mesma matriz apresentadas na Tabela 14.

Diante dos dados, deu-se início as análises estatísticas do experimento para identificar a significância de cada variável independente da resposta, assim como os efeitos de suas interações.

Os valores de p (Pareto) referentes a Análise de Variância (ANOVA) (Tabela 15) foram utilizados como uma ferramenta para avaliar a significância de cada um dos coeficientes, que por sua vez podem indicar o padrão das interações entre as variáveis. Para que haja significância estatística, os valores de p devem ser menores que 0,05. Quando os valores são significativos em termos estatísticos o software destaca esses em vermelho. Os dados obtidos demonstram com 95% de confiança que tanto o tempo o pH e a corrente aplicada, quanto o efeito da interação de tempo e corrente, corrente e pH e tempo, influenciam, respectivamente, na produção de agentes oxidantes para a remoção da DQO, sendo que a interação pH e tempo está praticamente no limite de significância. O F calculado foi maior que o F Tabelado, teste de *Fisher-Snedecor*. Isso ocorre por uma relação da soma dos quadrados pelo grau de liberdade, uma vez que quanto maior o F mais significativo o valor de p para ANOVA.

Tabela 14: Matriz do planejamento fatorial 2³ (Fatores, níveis e resultados)

Réplicas	Ensaio	pH	Corrente (mA)	Tempo (minutos)	% DQO (removido)	Réplicas	Ensaio	pH	Corrente (mA)	Tempo (minutos)	% DQO (removido)
1	1	5	500	15	59,46	18 (C)	2	7	1000	30	63,54
2	1	9	500	15	55,13	19	3	5	500	15	58,80
3	1	5	1500	15	64,09	20	3	9	500	15	54,88
4	1	9	1500	15	63,22	21	3	5	1500	15	64,03
5	1	5	500	45	71,89	22	3	9	1500	15	62,60
6	1	9	500	45	62,93	23	3	5	500	45	70,86
7	1	5	1500	45	64,67	24	3	9	500	45	62,45
8	1	9	1500	45	66,40	25	3	5	1500	45	64,27
9 (C)	1	7	1000	30	63,22	26	3	9	1500	45	66,07
10	2	5	500	15	59,21	27 (C)	3	7	1000	30	62,33
11	2	9	500	15	54,78						
12	2	5	1500	15	63,52						
13	2	9	1500	15	63,38						
14	2	5	500	45	72,39						
15	2	9	500	45	62,27						
16	2	5	1500	45	65,28						
17	2	9	1500	45	66,64						

Na Tabela 16 encontram-se os efeitos lineares dos parâmetros e suas interações na avaliação da variável resposta, os valores em vermelho indicam que o fator ou a interação é significativo para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).

A Tabela 17 descreve o coeficiente de regressão e as suas interações para as variáveis em estudo.

Tabela 15: Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento fatorial 2^3

Fatores/interação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Média dos quadrados	F	p
(1) Tempo (minutos)	308,3821	1	308,3821	278,5224	0,000000
(2) Corrente (mA)	49,2918	1	49,2918	44,5190	0,000000
(3) pH	88,8529	1	88,8529	80,2496	0,000000
Interação 1x2	131,7567	1	131,7567	118,9991	0,000000
Interação 1x3	5,4546	1	5,4546	4,9264	0,034428
Interação 2x3	102,0007	1	102,0007	92,1243	0,000000
Erro	32,1090	29	1,1072		
Total Soma dos quadrados	717,8479	35			

$R^2 = 0,95527$; Ajuste 0,94602

Fonte: Do Autor, 2017

Tabela 16: Efeitos estimados e interação calculados para a variável dependente

Fatores	Efeito	Erro puro	t(29)	p	-95,%	+95,%	Coeff.
Média/Interação	63,19154	0,175373	360,3260	0,000000	62,83286	63,55022	63,19154
(1)Tempo (minutos)	6,20868	0,372023	16,6890	0,000000	5,44781	6,96956	3,10434
(2) Corrente (mA)	2,48223	0,372023	6,6723	0,000000	1,72136	3,24310	1,24112
(3) pH	-3,33266	0,372023	-8,9582	0,000000	-4,09353	-2,57179	-1,66633
1x2	-4,05827	0,372023	-10,9087	0,000000	-4,81915	-3,29740	-2,02914
1x3	-0,82573	0,372023	-2,2196	0,034428	-1,58660	-0,06485	-0,41286
2x3	3,57073	0,372023	9,5981	0,000000	2,80985	4,33160	1,78536

Fonte: Do Autor, 2017

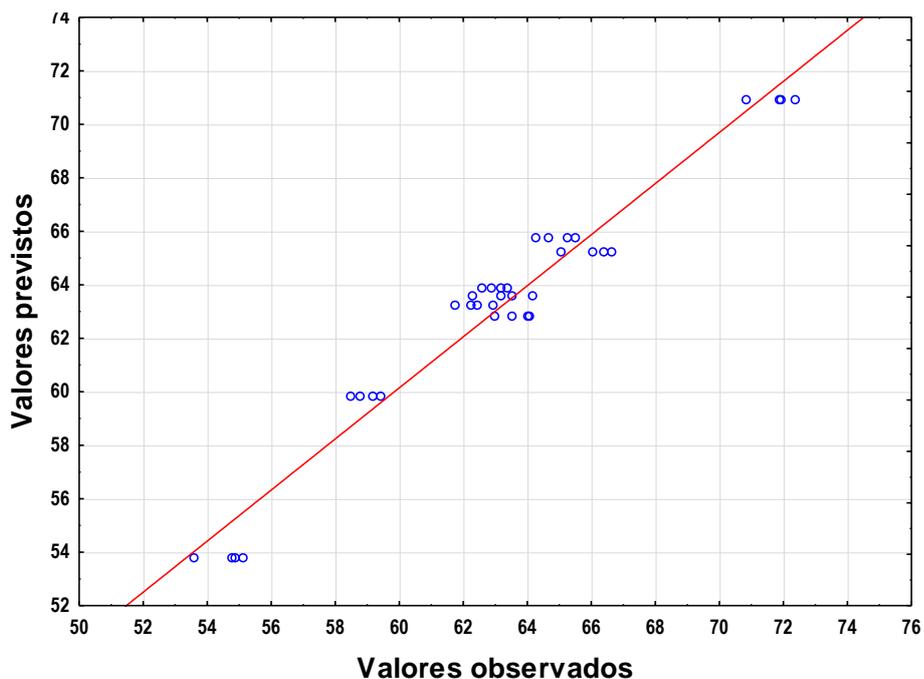
Tabela 17: Coeficiente de regressão para as variáveis em estudo.

Fatores	Regressão	Erro padrão	t(29)	p	-95,%	+95,%
Média/Interação	61,75144	2,166379	28,5045	0,000000	57,32070	66,18219
(3) pH	-2,20192	0,279714	-7,8720	0,000000	-2,77400	-1,62984
(2) mA	-1,89876	1,549580	-1,2253	0,230306	-5,06801	1,27048
2x3	1,78536	0,186548	9,5706	0,000000	1,40383	2,16690
(1)Tempo	0,57384	0,051653	11,1096	0,000000	0,46820	0,67948
1x2	-0,27055	0,024873	-10,877	0,000000	-0,32142	-0,21968
1x3	-0,01376	0,006218	-2,2132	0,034911	-0,02648	-0,00104

Fonte: Do Autor, 2017

Através da análise de regressão foi possível obter um modelo com um apreciável ajuste $R^2 = 0,95527$, indicando que 95,53% da variação na resposta média é explicada pelos parâmetros de entrada.

É possível notar, na Figura 14 a correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados, onde os pontos experimentais se ajustaram bem ao modelo obtido. Isso mostra que as medições e o método utilizado são condizente ao modelo proposto pelo programa diante dos dados estatísticos.

Figura 14: Gráficos dos valores observados versus valores previstos

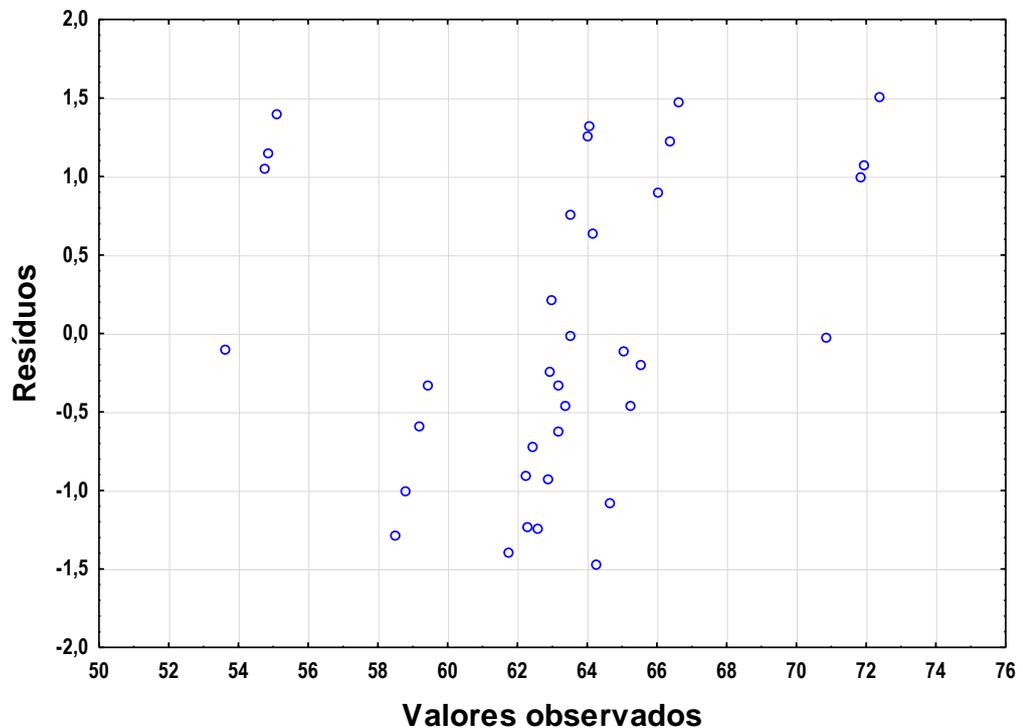
Fonte: Do Autor, 2017

No gráfico dos resíduos, (Figura 15), pode-se averiguar que o modelo obtido na análise dos dados é adequado, podendo assim prosseguir no planejamento, baseando-se em análises estatísticas consistentes e resultados confiáveis.

Como os valores variam em aleatoriamente em torno de zero nenhuma tendência foi observada, constatando a adequação do modelo.

Estudos propostos por DONG; SARTAJ (2016), justificam que os modelos propostos com as disposições dos modelos citados, regressão linear e a distribuição de resíduos, resultam em um comportamento estatístico coerente.

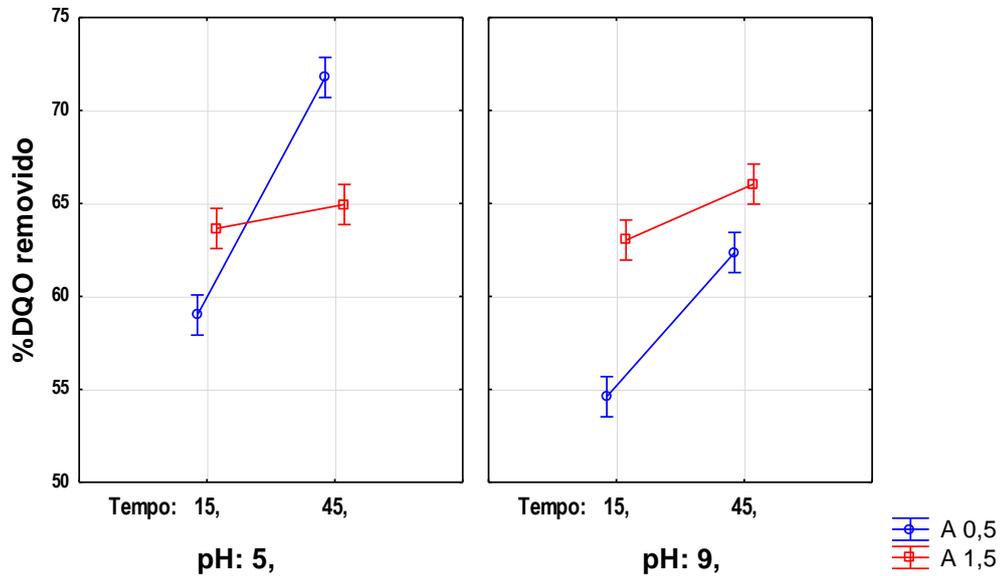
Figura 15: Gráfico dos resíduos para variável de resposta do planejamento fatorial 2^3



Fonte: Do Autor, 2017

Na Figura 16 são apresentados os valores das médias marginais.

Figura 16: Gráficos dos valores das medidas marginais

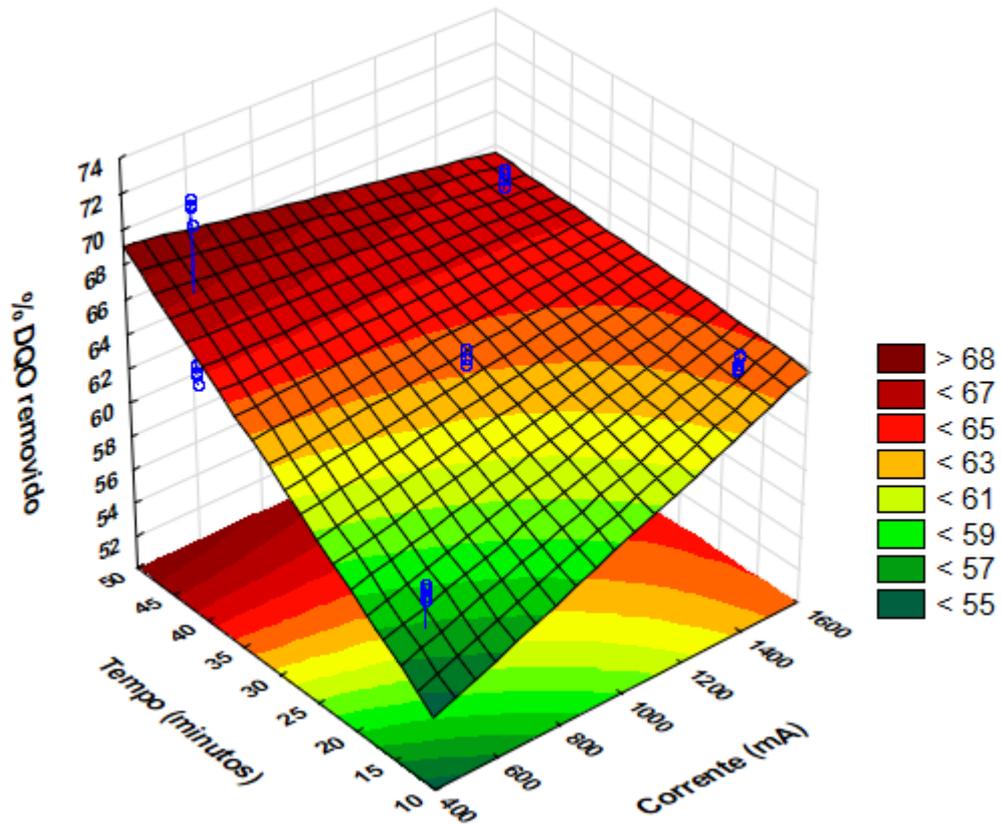


Fonte: Do Autor, 2017

Diante das médias marginais, pode-se observar que se as linhas se cruzam em relação ao pH 5,0 nos tempos entre 15 e 45 minutos e correntes entre 0,5 e 1,5 ampères. Em pH 9,0 as linhas não são perfeitamente paralelas, com isso segundo SOUSA (2016) e CALADO (2003) o efeito da interação não é importante, nos limites expostos, para os níveis escolhidos para este pH. Analisando as médias marginais da Figura 16, nota-se que a porcentagem de degradação da DQO cresce, a uma altura particular, com o aumento do tempo de degradação a uma dada corrente e pH.

Na Figura 17 a superfície de resposta mostra o crescimento do percentual de decaimento da DQO mediante ao tempo (minutos) de exposição do efluente em relação a corrente aplicada (mA). Nota-se que a degradação aumenta em relação ao aumento dos fatores, uma vez que a inclinação do gráfico é favorável a degradação frente ao aumento da corrente e tempo.

Figura 17: Superfície de resposta entre corrente aplicada e tempo para percentual de decaimento da DQO

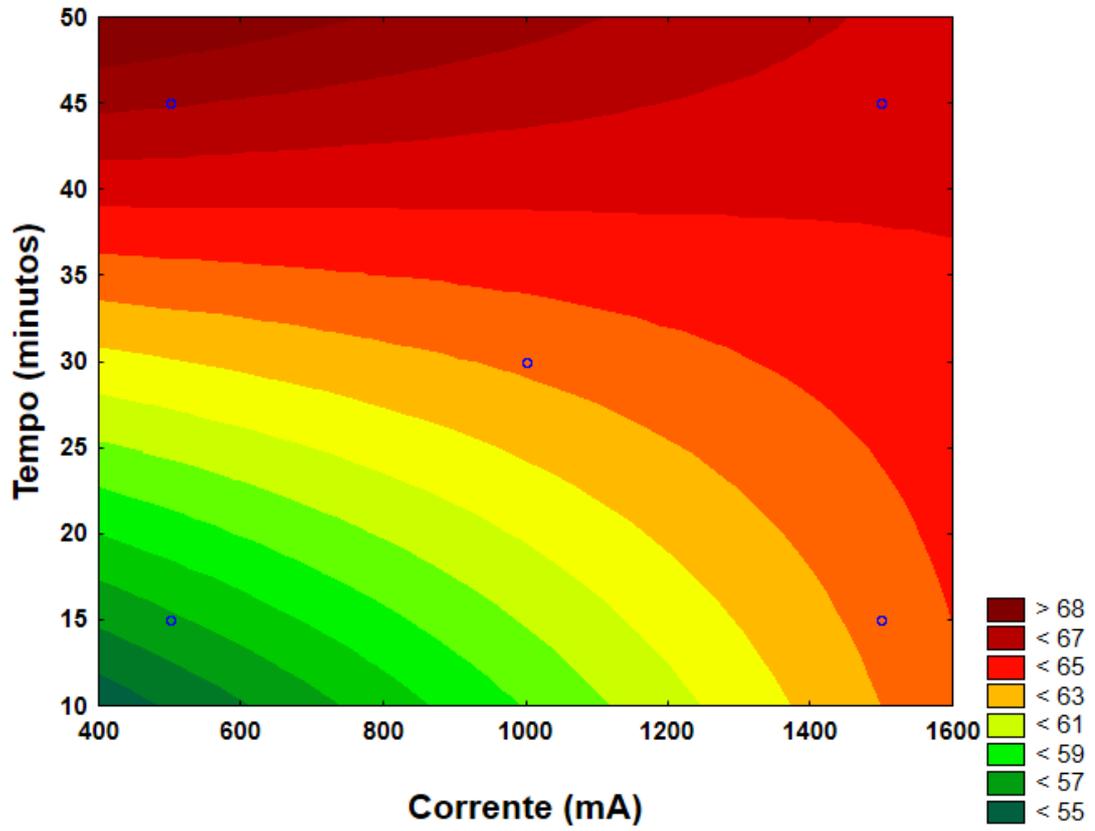


Fonte: Do Autor, 2017

A Figura 18 a superfície de contorno demonstra, uma interação moderada, sendo que há uma curvatura entre uma margem de corrente (mA) e o tempo (minutos) para degradação.

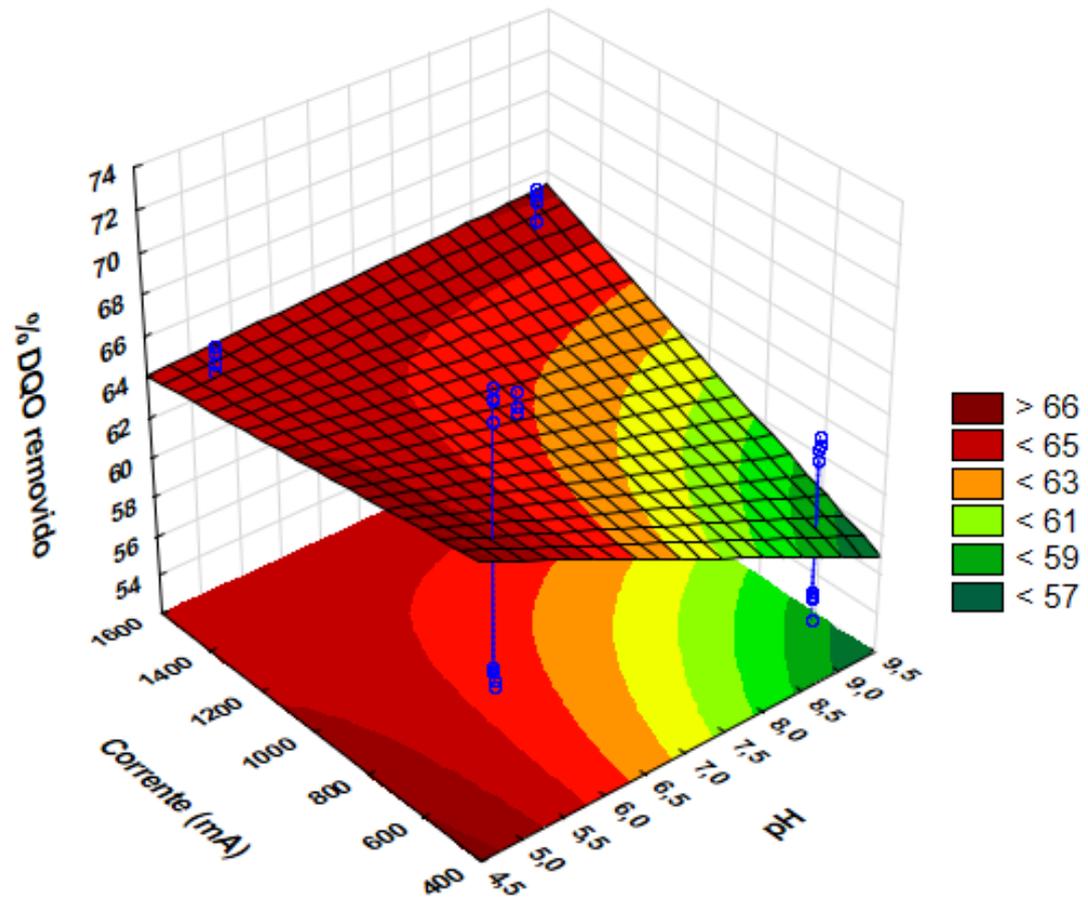
Na Figura19 a degradação da matéria orgânica, crescimento do percentual de decaimento do DQO, tem uma ascendência em pH inferiores e correntes baixas (superfície de resposta) sendo que na Figura 20 a superfície de contorno mostra uma total interação entre as duas variáveis, pH e corrente mediante a curvatura relevante apresentada.

Figura 18: Superfície de contorno entre corrente aplicada (mA) e tempo (minutos) para percentual de decaimento da DQO



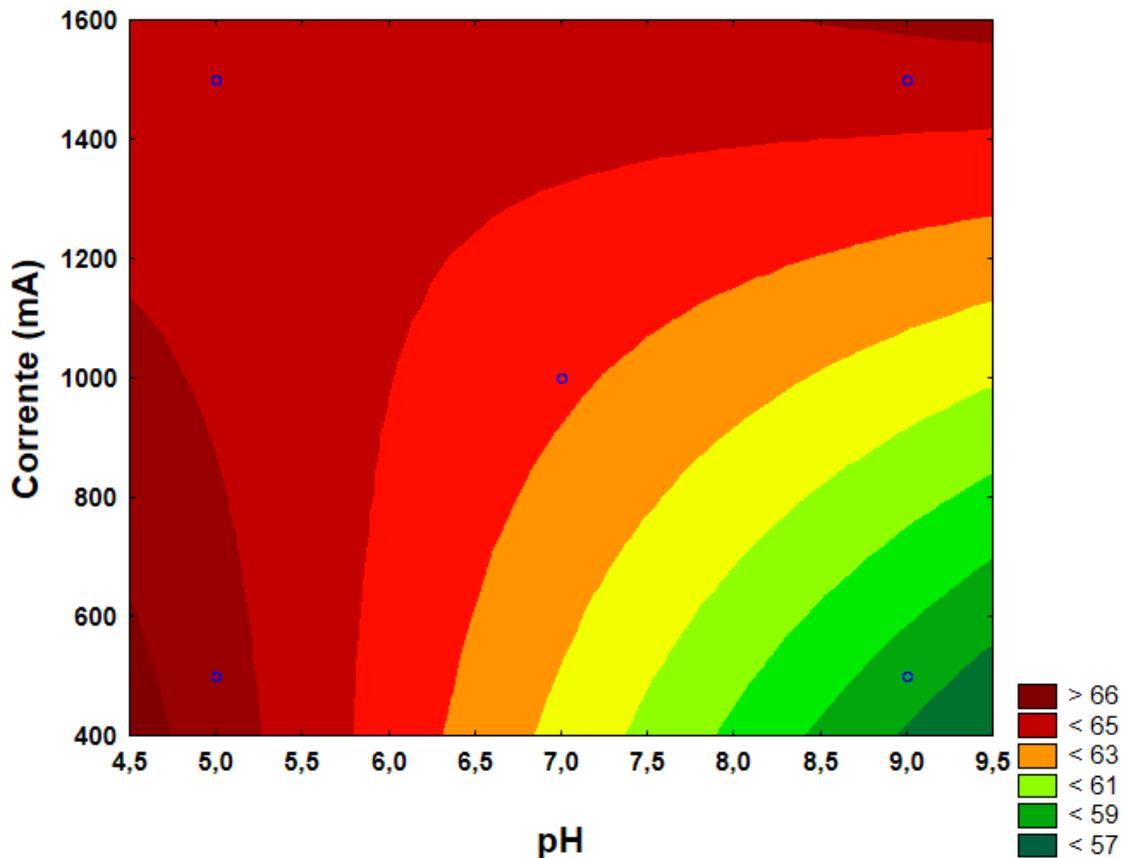
Fonte: Do Autor, 2017

Figura 19: Superfície de resposta entre corrente aplicada e pH para percentual de decaimento da DQO



Fonte: Do Autor, 2017

Figura 20: Superfície de contorno entre corrente aplicada (mA) e pH para percentual de decaimento da DQO



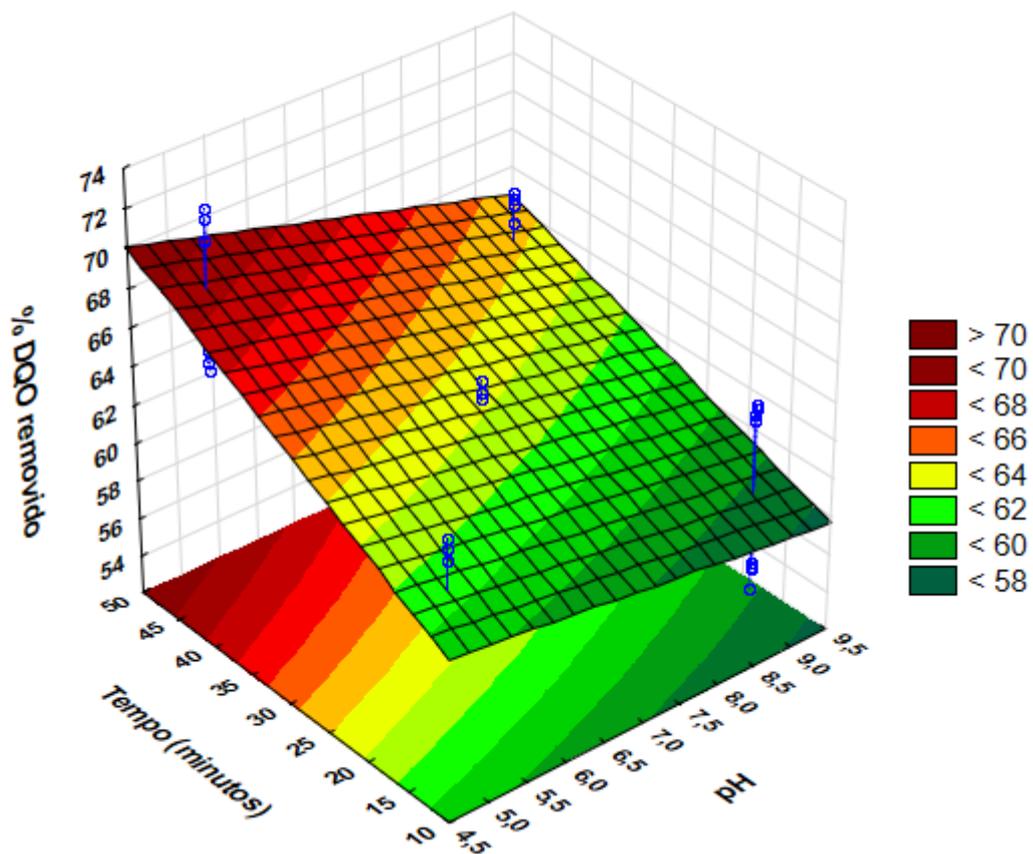
Fonte: Do Autor, 2017

A Figura 21 reafirma o aumento de degradação da matéria orgânica, crescimento do percentual de decaimento do DQO em relação ao tempo (minutos) de exposição em relação a certo pH, porém a interação tempo e pH é pouco relevante do ponto de vista estatístico, sendo que esta interação não mostra relevância de acordo com a superfície de contorno na Figura 22.

Com as interações dos fatores há de se reconhecer que, quanto o maior tempo de exposição da solução em pH inferiores ($\leq 5,0$) e correntes inferiores (≤ 500 mA) irá ocorrer uma maior degradação do efluente evidenciado pelo percentual de decaimento da DQO da amostra condicionada. Segundo a literatura (ALVES, 2010) em pH mais ácidos o cloro está presente principalmente na forma de ácido hipocloroso (HOCl) que tem potencial de redução +1,49 V, enquanto a sua base conjugada tem potencial de redução +1,43 V. Em estudos semelhantes KOSHTI et al. (2017),

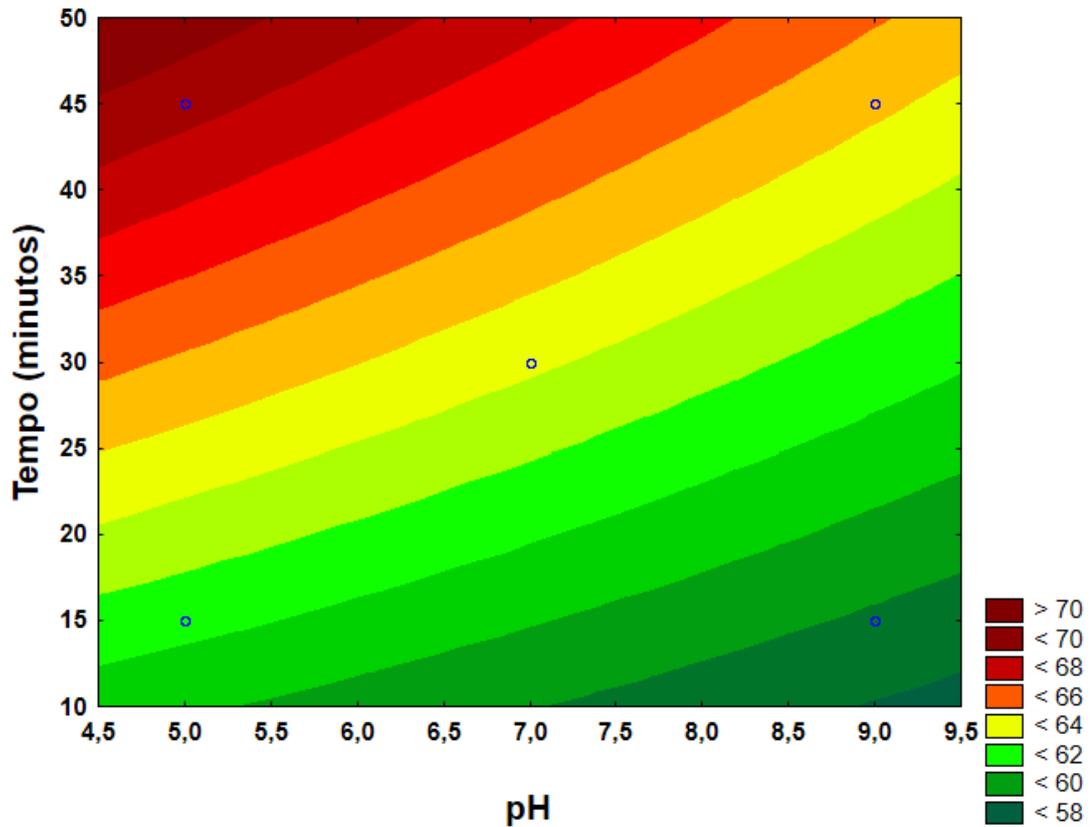
mostram que para determinados compostos orgânicos como o de indústria textil, a degradação foi de maior relevância em densidades de corrente e pH mais baixos (22,55 mA cm⁻² e pH= 5,07). Dentro da mesma linha de trabalhos BARIŞÇI (2015), demonstraram que para remoção de ciprofloxacina por eletrocoagulação, pH = 4,0 e densidade de corrente em 4,325 mA cm⁻² obteve um aumento eficaz na degradação. MALPASS et al.(2009), também apresentou bons resultados mediante modelos similares na degradação do *carbaryl*.

Figura 21: Superfície de resposta entre tempo (minutos) e pH para percentual de decaimento da DQO



Fonte: Do Autor, 2017

Figura 22: Superfície de contorno entre tempo (minutos) e pH para percentual de decaimento da DQO
 Fonte: Do Autor, 2017

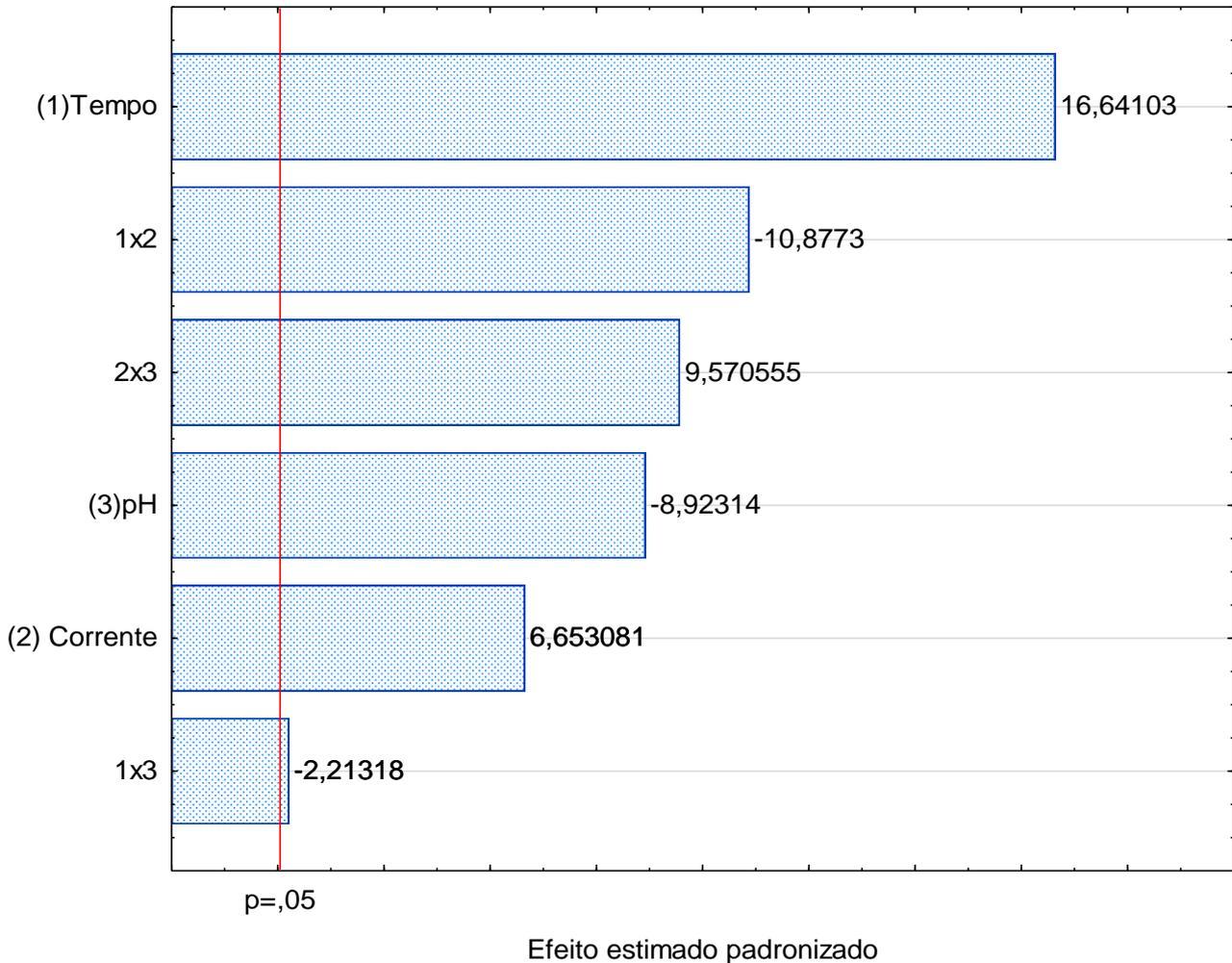


DOMÍGUEZ et al. (2016) demonstra a importância de tratamentos estatísticos como a superfície de resposta e contorno, análise de Pareto e variância para otimizar o processo de degradação de fármacos, com a DQO sendo variável dependente. SANGEETHA, V., et al. (2015) investigou o tratamento de águas residuais a base de sago sendo ambos resultados promissores na remoção da DQO.

Os resultados para pH final, cor, turbidez, COT, cloretos e DBO₅ mostraram um comportamento semelhante ao decaimento da DQO, sendo que tais parâmetros, para o descarte, devem obedecer a valores estipulados conforme a legislação vigente (CONAMA Nº 357/2005 COPAM/CERH Nº1/2008).

A Figura 23 apresenta o gráfico de Pareto, indicando em ordem decrescente de magnitude os efeitos que foram significativos, ou não, para o decaimento do percentual da DQO da solução tratada. A linha tracejada vertical (vermelha) indica o limite no nível de significância de 95% considerado.

Figura 23: Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos



Fonte: Do Autor, 2017

Na Figura 23 é possível observar que os efeitos do tempo, interação entre tempo e corrente, interação entre pH e corrente, pH, corrente, nesta sequência, possuem significância estatística. A interação entre tempo e pH, apesar de estar no limite de significância, apresenta influência pouco significativa na degradação da matéria orgânica de resíduos de laticínios por tratamento eletroquímico. Os dados que estão à direita da linha vertical (vermelha) indica que esses possuem uma significância (confiança) de 95%, sendo assim esses fatores como as suas relações contribuem com a degradação do efluente.

ZHAO et al. (2016), mostra a importância de avaliação de dados estatísticos, como a análise de variância e gráficos de Pareto em abordagens semelhantes, porém com outros tipos de substâncias avaliadas.

5.1.2 Planejamento Composto Central

Após a análise de significância das três variáveis de entrada e seus respectivos níveis foi feito o planejamento composto central (PCC) objetivando verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão, a fim de verificar a curvatura do plano (ponto ótimo).

Estudos de DIL; GHAEDI; ASFARAM (2017), mostram a importância de tratamentos quimiométricos como planejamento composto central, uma vez que a variação de pH, tempo e irradiação ultra violeta (UV) foram fatores explorados com resultados satisfatórios na degradação de inseticidas.

No que diz respeito à etapa de otimização, os níveis inferiores (-) e superiores (+) foram modificados em relação ao tempo (minutos) e mantidos em relação a corrente (mA) devido aos resultados apresentados na degradação eletroquímica não alcançarem uma degradação satisfatória do efluente em condições estipuladas pela legislação para o descarte. O maior resultado, alcançado em percentual foi na faixa de 72% (Tabela 15), ou seja, corresponde a uma DQO de 242,28 mg O₂ L⁻¹, acima do limite estipulado para o descarte em corpos hídricos (180 mg O₂ L⁻¹). Visando a reprodutibilidade, os resultados foram realizados em triplicata (Tabela 18). A Tabela 19 mostra os valores encontrados, em triplicata, para o PCC nos tempos de 30 e 60 minutos e corrente de 500 e 1500 mA. O pH 9,0 não apresentou resultados satisfatórios em relação ao pH 5,0, sendo este mantido para a nova corrida de experimentos.

Tabela 18: Matriz de Planejamento Composto Central

Ensaio	Replicas	Corrente (mA)	Tempo (minutos)
1	1	500,00	30,00
2	1	500,00	60,00
3	1	1500,00	30,00
4	1	1500,00	60,00
5	1	426,28	45,00
6	1	1573,72	45,00
7	1	1000,00	27,79
8	1	1000,00	62,21
9 (C)	1	1000,00	45,00
10 (C)	1	1000,00	45,00
11 (C)	1	1000,00	45,00

Fonte: Do Autor, 2017

A Tabela 19 mostra a matriz com os fatores utilizados com os resultados do % DQO removido. Desta forma pôde-se verificar o ponto crítico e com isso estimar valores ótimo de tempo e corrente para a degradação do efluente lácteo.

A Tabela 20 (análise de variância) mostrou que os parâmetro, tempo e corrente, uma vez que o pH ótimo foi determinado no planejamento fatorial, e suas interações tiveram seus efeitos quadráticos e lineares significativos, para um nível de significância de 0,05, pois o F calculado foi maior que o F Tabelado, teste de *Fisher-Snedecor*.

Tabela 19: Matriz do Planejamento Composto Central e resultados

Ensaio	Replicas	Corrente (mA)	Tempo (minutos)	% DQO (removido)
1	1	500	30	73,87
2	1	500	60	87,23
3	1	1500	30	40,34
4	1	1500	60	71,12
5	1	426,28	45	83,43
6	1	1573,72	45	42,21
7	1	1000	27,79	44,34
8	1	1000	62,21	87,88
9 (C)	1	1000	45	73,88
10 (C)	1	1000	45	74,81
11 (C)	1	1000	45	78,43
12	2	500	30	73,49
13	2	500	60	87,45
14	2	1500	30	40,65
15	2	1500	60	71,34
16	2	426,28	45	83,48
17	2	1573,72	45	42,36

Ensaio	Replicas	Corrente (mA)	Tempo (minutos)	% DQO (removido)
18	2	1000	27,79	38,79
19	2	1000	62,21	84,52
20 (C)	2	1000	45	78,34
21 (C)	2	1000	45	78,93
22 (C)	2	1000	45	78,23
23	3	500	30	73,29
24	3	500	60	87,49
25	3	1500	30	40,87
26	3	1500	60	71,2
27	3	426,28	45	83,49
28	3	1573,72	45	42,73
29	3	1000	27,79	43,33
30	3	1000	62,21	84,32
31 (C)	3	1000	45	78,29
32 (C)	3	1000	45	78,98
33 (C)	3	1000	45	77,33

Tabela 20: Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento composto central

Fatores/Interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
(1)Tempo (minutos)(L)	4218,989	1	4218,989	702,9503	0,000000
Tempo (minutos)(Q)	581,275	1	581,275	96,8497	0,000000
(2)Corrente (mA)(L)	3242,575	1	3242,575	540,2642	0,000000
Corrente (mA)(Q)	131,320	1	131,320	21,8801	0,000036
1Lx2L	283,249	1	283,249	47,1937	0,000000
Erro	228,070	38	6,002		
Total Soma dos quadrados	8685,478	43			

$R^2=0,9737$; Ajustado= $0,9702$

Fonte: Do Autor, 2017

A Tabela 21 apresenta a estimativa dos efeitos principais individuais e de interação e seus respectivos coeficientes para esse experimento, reafirmando com 95% de confiança, que há importância estatística para os parâmetros (linear e quadrático), devido aos valores de $p < 0,05$.

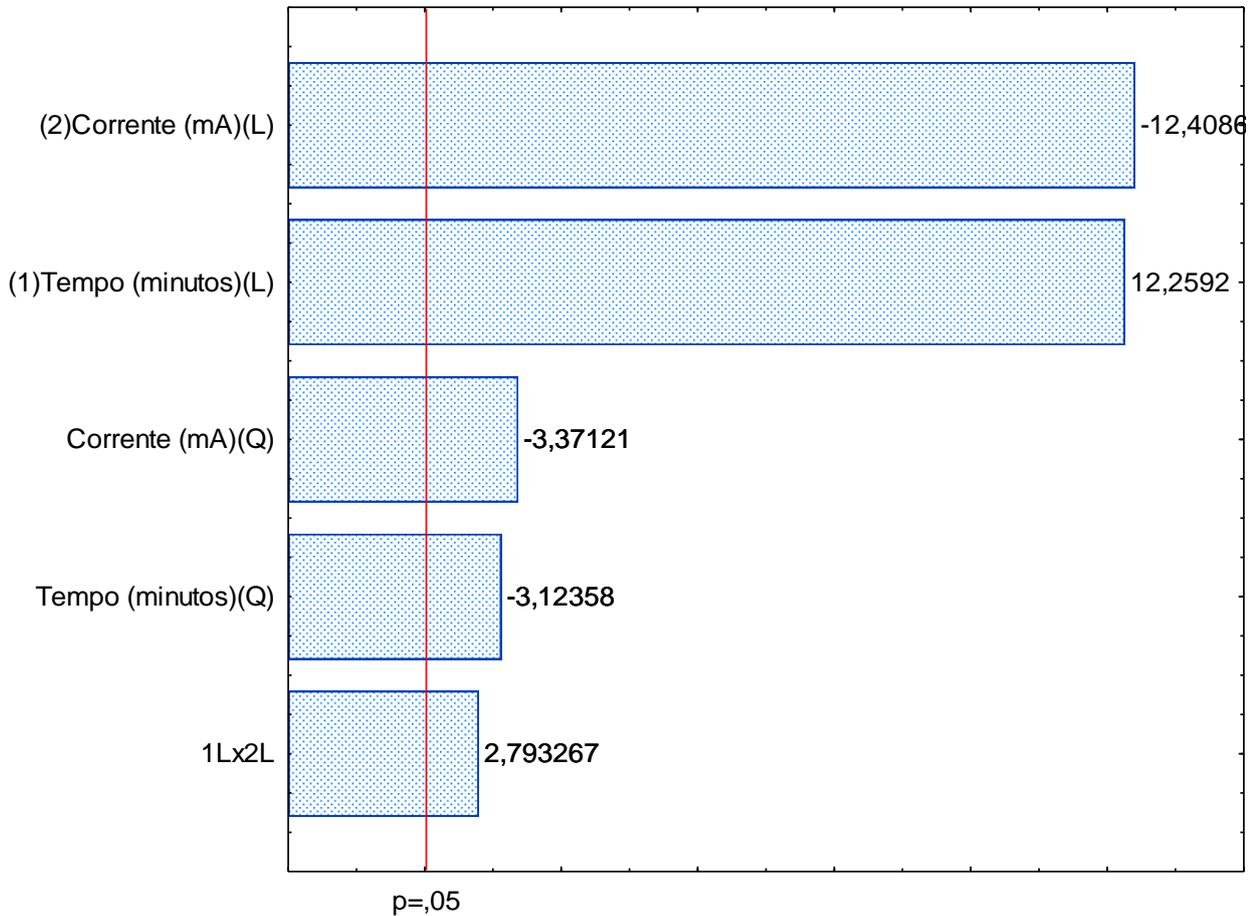
Tabela 21: Efeitos estimados para as variáveis em estudo

Fatores/interações	Efeitos	Erro padrão	t(38)	p	-95,00%	95,00%
Medidas/Interações	75,3060	1,651936	45,5865	0,000000	71,9619	78,6502
(1)Tempo (minutos)(L)	28,6794	2,339422	12,2592	0,000000	23,9435	33,4153
Tempo (minutos)(Q)	-10,1076	3,235897	-3,1236	0,003412	-16,6583	-3,5569
(2)Corrente (mA)(L)	-29,0290	2,339422	-12,4086	0,000000	-33,7649	-24,2931
Corrente (mA)(Q)	-10,9089	3,235897	-3,3712	0,001730	-17,4596	-4,3582
1Lx2L	8,4150	3,012601	2,7933	0,008127	2,3163	14,5137

Fonte: Do Autor, 2017

O gráfico de Pareto, (Figura 24), ratifica a influência positiva (efeito negativo observado no planejamento) da corrente, corrente (linear) e do tempo na resposta, ou seja, há degradação significativa ($p \leq 0,05$) de matéria orgânica com o aumento da corrente e do tempo de exposição do efluente no reator.

Figura 24: Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos



Fonte: Do Autor, 2017

Os pontos que levariam à máxima degradação da matéria orgânica, maior percentual da DQO removido, podem ser calculados pelo programa *Statistica® 10.0*, mostrando, relativamente, uma faixa ótima de degradação em função do tempo e corrente, uma vez que o pH já está pré-determinado. A Tabela 22 mostra os valores críticos para a degradação máxima de matéria orgânica dentro do planejamento proposto.

O tratamento do ponto crítico no PCC é estudado de forma sistemática na produção ótima, de substâncias intermediárias, como o cloro (Cl_2) (RAMÍREZ et al., 2016), que são variáveis dependentes para degradações de efluentes com alta taxa de carga orgânica, como foi proposto por MONTES; SILVA; AQUINO (2017) para degradação eletroquímica foto-assistida para mineralização do herbicida *tebuthiuron* (TBT).

Os eletrólitos, entre eles o cloreto de sódio (NaCl) são substâncias que propiciam uma maior cinética frente aos POAs, no entanto essas substâncias não foram quantificadas de forma direta no presente estudo. Deste modo deu-se por variável dependente a DQO. DÍEZ et al. (2017), após tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido de águas residuais de adega, evidenciou uma considerável remoção da DQO e COT ao final do processo com consumos energéticos relativamente rentáveis (1 kWh/g COT removido). AITBARA et al., (2016) com técnicas de eletrocoagulação para efluentes lácteos chegou a uma degradação, redução da DQO, DBO₅, turbidez em percentuais acima de 90%, com um consumo de energia razoável (3,5 kWh m⁻³) diante de um fluxo contínuo de 1,75 mL min⁻¹ uma densidade de corrente de 15 mA cm⁻², pH = 7,0 e com eletrólito de suporte e 0,02 mol L⁻¹ de KCl.

Os valores apresentados na Tabela 22 mostram, dentro dos padrões adotados, um valor crítico (corrente e tempo) onde pode-se obter um ótimo rendimento (% DQO removido) dentro dos parâmetros estabelecidos.

Tabela 22: Valores críticos para a degradação de matéria orgânica (% da DQO removido).

Fatores	Mínimo Observado	Crítico	Máximo Observado
Tempo (minutos)	27,78	60,45	62,21
Corrente (mA)	426,27	533,42	1573,72

Fonte: Do Autor, 2017

De modo a avaliar o resultado crítico de corrente apresentado, pode-se notar nas Figuras 25 e 26, superfície de resposta e de contorno, que este planejamento demonstra uma ascendência em sentido no tempo de residência da amostra no meio eletrolítico.

Dentre os dois fatores a corrente e o tempo são valores críticos, sendo que se esses estiverem fora dos valores experimentais calculados necessitaria de um novo tratamento estatístico para encontrar esses valores otimizados. O valor otimizado para corrente (533,42 mA) mostra-se em um ponto máximo evidenciado pela curvatura da Figura 25.

Já o fator tempo apresenta um valor otimizado em 60,45 minutos.

Conforme relatado na literatura (GOMES JÚNIOR et al., 2017) a otimização do processo com o tratamento de PCC, quantifica fatores de relevância e esses contribuem para o melhor parâmetro de degradação a ser alcançado. Com os dados de tempo e corrente otimizados pode-se chegar, desta forma, em um percentual de degradação máximo para o PCC proposto. O *software* estipula, dentro dos valores críticos esse percentual. Para esse planejamento, otimizado, o percentual da DQO removido é de 89,46%, valor esse que corresponde a uma DQO de 91,20 mg O₂ L⁻¹, bem abaixo do estipulado pela legislação para o descarte em corpos hídricos (180 mg O₂ L⁻¹).

Diante dos valores críticos (60,45 minutos e 533,42 mA) e da Equação (24) proposta a de se chegar no valor citado, validando o modelo estatístico utilizado.

$$\begin{aligned} \% \text{ DQO removido} = & 19,27 + 2,41(\text{tempo}) - 0,022(\text{tempo})^2 - 0,010(\text{mA}) - 0,000021(\text{mA})^2 \\ & - 0,000561(\text{tempo})(\text{mA}) \end{aligned} \quad (24)$$

A Figura 26, superfície de contorno, mostra a tendência, mediante a densidade destacada em vermelho que, com uma faixa de tempo maior, pode-se obter uma maior degradação, evidenciando assim um limite máximo de tempo para mineralização. Tempos mais elevados e correntes relativamente mais baixas podem propiciar um aumento na degradação desse efluente. GOMES JÚNIOR et al. (2017), demonstra que a conformação da superfície de contorno para o PCC tem sua densidade sombreada gerando uma tendência para tempos superiores uma melhor degradação.

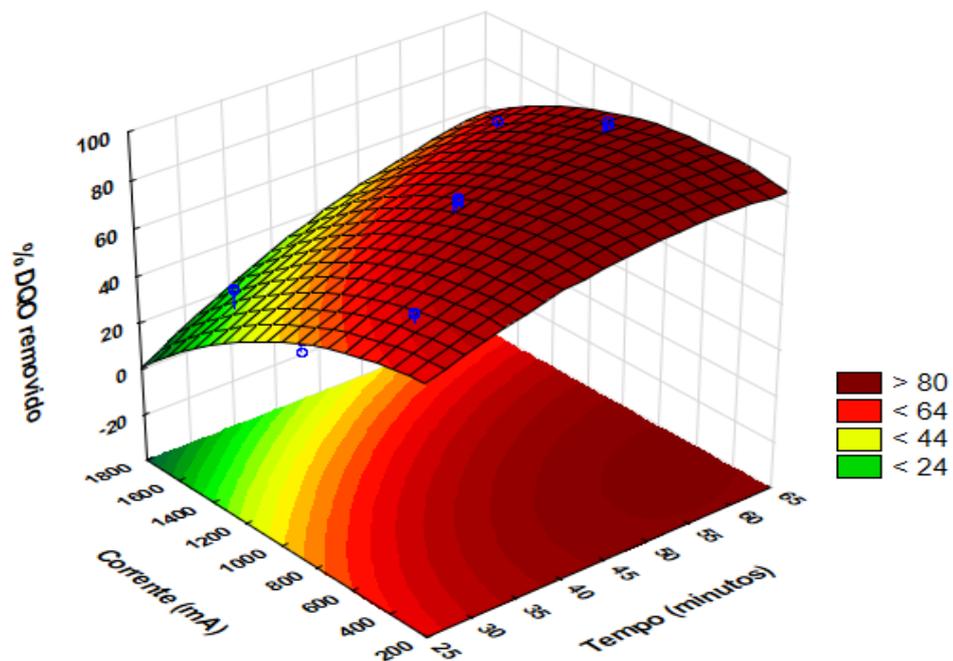
Na Figura 27 foi construído o gráfico de valores previstos versus os valores observados.

Com o intuito de investigar a adequação do modelo obtido na análise dos dados, o gráfico dos resíduos foi construído Figura 28, podendo-se atingir resultados mais seguros fundamentados em um planejamento estatístico coerente.

De acordo com a Figura 28, observa-se que o modelo é apropriado, visto que os valores variam aleatoriamente em torno de zero, não observando nenhuma tendência. Segundo a literatura (HEE; KUMAR, 2016), tais dados mostram que os valores experimentais se ajusta bem ao modelo previsto estatisticamente e com isso valida o processo utilizado. Uma vez encontradas as condições ótimas para os fatores, em função do parâmetro dependente, a etapa seguinte foi verificar a tendência dos demais parâmetros em relação a degradação do efluente.

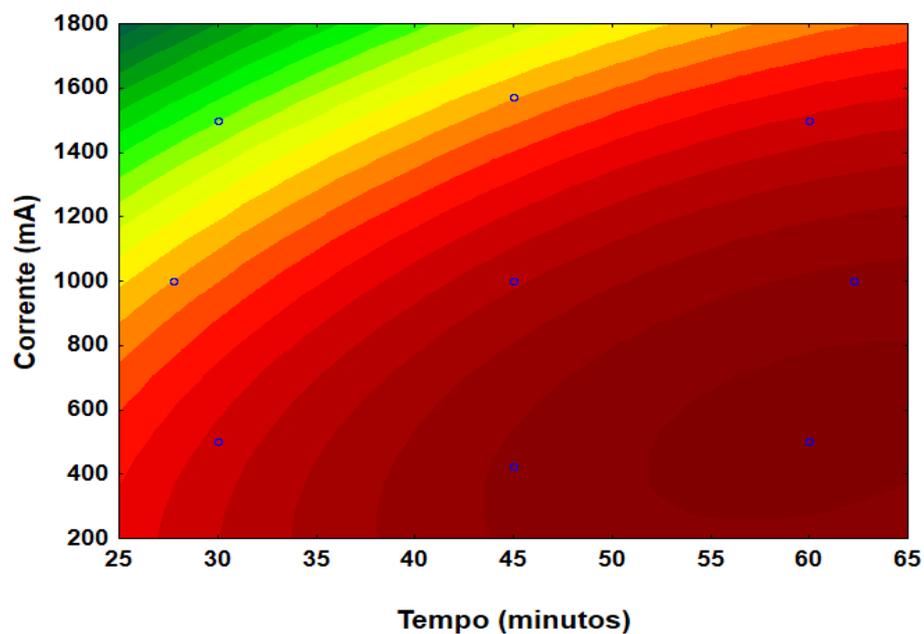
Para isso foi realizado, em triplicata, uma degradação com corrente em 500 mA (crítico 533,42 mA) com o tempo de residência em 15, 30, 60, 120 minutos.

Figura 25: Superfície de resposta tratamento eletroquímico do planejamento composto central



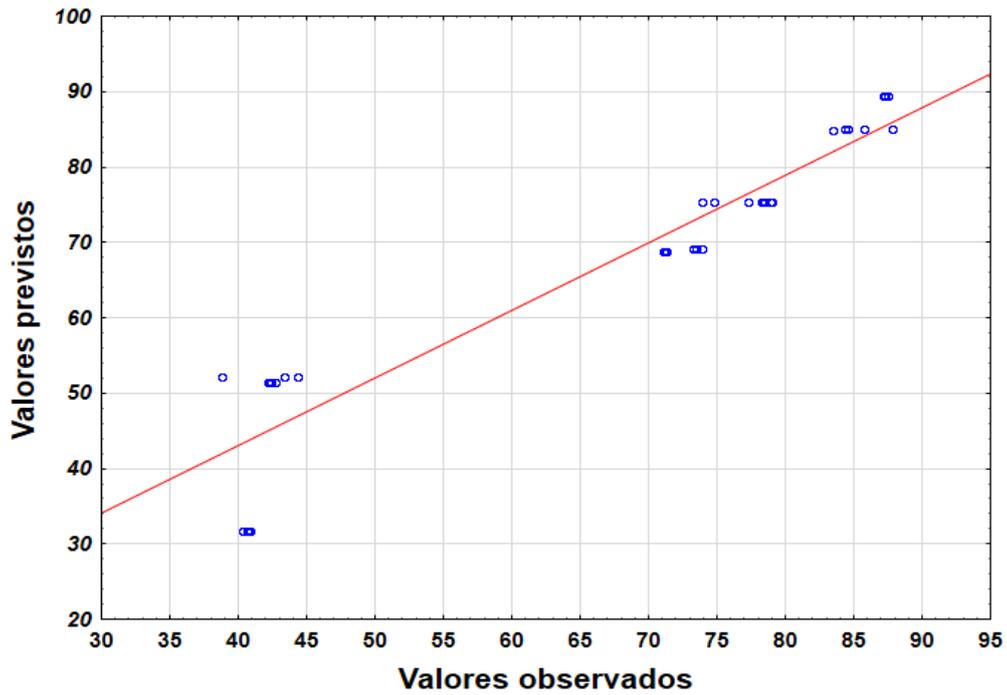
Fonte: Autor, 2017

Figura 26: Superfície de contorno tratamento eletroquímico do planejamento composto central



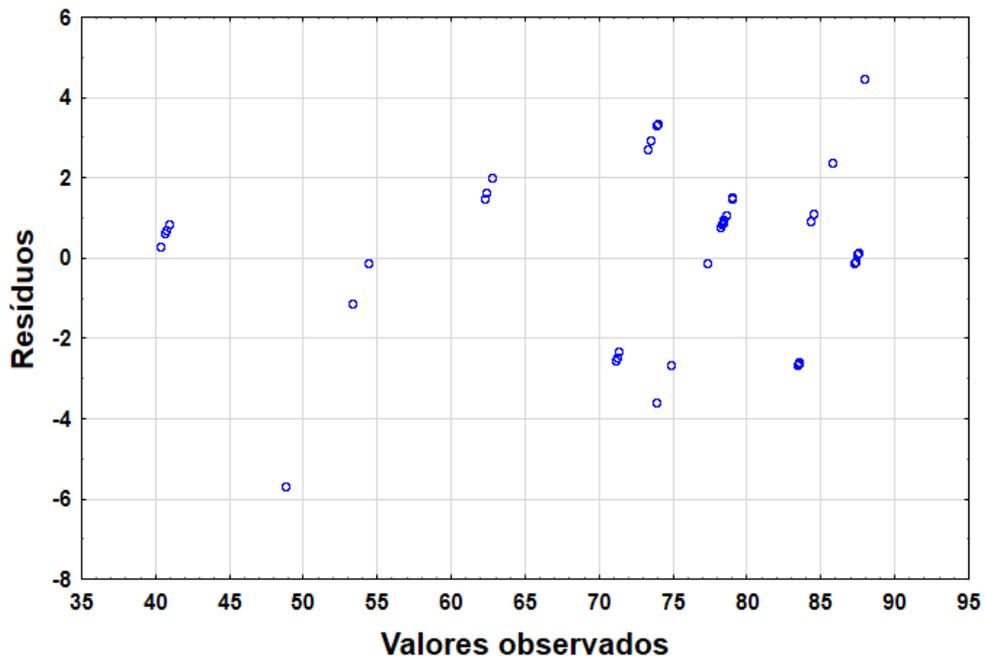
Fonte: Autor, 2017

Figura 27: Valores previstos versus valores observados para a variável resposta do planejamento composto central



Fonte: Do Autor, 2017

Figura 28: Valores dos resíduos para a variável resposta do planejamento composto central



Autor, 2017

Fonte: Do

A importância para essa verificação deu-se para avaliar o comportamento dos parâmetros em estudo no processo foto-assistido e com isso fazer um paralelo entre as técnicas eletroquímicas e eletroquímicas foto-assistida.

Estudos similares contemplam a formação de Cl_2 (cloro) como parâmetro para a eficiência de degradação do efluente em função da formação desse produto proveniente de eletrólitos a base de cloretos, principalmente NaCl (cloreto de sódio) adicionadas na solução (THIAM et al., 2016).

Essa condição foi em função da eficiência de cloro livre (ECL). Tal eficiência é fundamentada nas leis de Faraday. A primeira lei diz que a quantidade de material liberada tanto no ânodo como no cátodo são proporcionais a energia elétrica utilizada, já a segunda lei a quantidade de material liberada no ânodo e no cátodo é proporcional as massas equivalentes das substâncias formadas, sendo a massa equivalente definida como a massa dividida pela valência (GARCIA-HERRERO et al., 2016).

Mesmo com a presença de cloreto de sódio (NaCl) na solução, não foi realizado o cálculo dessa eficiência, devido ao sistema ser aberto, como também não foi controlada a temperatura da solução no reator, deixando assim inviável o cálculo, devido ao desprendimento do Cl_2 (cloro).

Com isso foi calculado os teores de cloretos nas soluções tratadas a fim de verificar a evidencia da evolução de Cl_2 (cloro) e componentes clorados em função da diminuição da concentração de cloretos, sendo este um dos responsáveis pela degradação da matéria orgânica do efluente.

5.2 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA FOTO-ASSISTIDA

Após a otimização dos parâmetros na degradação eletroquímica realizada no planejamento fatorial como no PCC, juntamente com o tratamento estatístico, empregando os parâmetros ótimos dos fatores (corrente, tempo), foi realizado um tratamento eletroquímico foto-assistido com tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos afim de evidenciar a degradação da matéria orgânica do efluente em relação a uma variação crescente de tempo.

Para os cálculos de consumo de energia (KWhm^{-3} efluente) também realizou-se nos mesmos moldes do tratamento eletroquímico foto-assistido, um tratamento eletroquímico nos tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos.

O cálculo de consumo energético é indispensável para que os parâmetros estipulados pela legislação (BRASIL, 2010), para o descarte, sejam alcançados na menor condição energética possível, entretanto se visar o reaproveitamento do recurso hídrico, esse deve ter uma máxima carga orgânica removida do meio e relativamente um maior consumo energético.

Em cada etapa de tempo foi retirado amostras da solução para verificação de parâmetros como DQO, COT, cor, turbidez, condutividade, fitotoxicidade e pH.

Os resultados para pH final, cor, turbidez, COT, cloretos, DBO_5 mostraram um comportamento satisfatório para fins de descarte, comparados os valores dos parâmetros estipulados conforme a legislação vigente (CONAMA Nº 357/2005 COPAM/CERH Nº1/2008).

No Quadro 5 estão as características físico-químicas do efluente cedido, o qual foi previamente tratado por processos aeróbio e anaeróbio na indústria de laticínios.

Quadro 5: Características físico-químicas do efluente oriundo da indústria de laticínios.

Parâmetros	Análises (amostra do efluente)	Desvio Padrão
DQO ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)	759,4	$\pm 3,01$
DBO_5 ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)	363	$\pm 2,99$
COT - Total (mg L^{-1})	361	$\pm 2,85$
Cor (<i>uC</i>)	282	$\pm 2,18$
Turbidez (<i>NTU</i>)	138	$\pm 2,45$
Condutividade $\mu\text{S cm}^{-1}$	1041	$\pm 1,71$
pH [H^+]	7,25	$\pm 0,07$
$[\text{Cl}^-]$ (mg L^{-1})	730	$\pm 3,06$

Fonte: Do Autor, 2017

Diversos estudos demonstram que o tratamento eletroquímico seguindo de uma fonte de radiação, neste caso UV (ultravioleta) auxilia de forma contundente a degradação de efluente com alta carga orgânica (GOUVÊA et al., 2014; GOMES JÚNIOR et al., 2017; KHAN et al., 2016; THIAM et al., 2016).

Sabendo que o processo eletroquímico foto-assistido no tratamento de efluentes de alta carga orgânica tem sido mais eficiente que o eletroquímico (SARACINO, 2016), nada impede que tais parâmetros sejam alcançados simplesmente usando o método eletroquímico, porém existe a necessidade de investigar ambos os processos uma vez que, o processo eletroquímico foto-assistido pode promover uma degradação mais rápida do efluente, contando com auxílio de radiação artificial (luz UV) e com isso pode ou não economizar energia no processo.

5.2.1 DQO e COT

A cada tempo estipulado, sob os tratamentos eletroquímicos e eletroquímicos foto-assistidos foram realizados ensaios para DQO e COT. De acordo com o (LDTAmb/IQSC/USP) as análises de COT estão com erro abaixo de 5%.

A Tabela 23 mostra os resultados de CT, Cl, COT e DQO da amostra bruta e da amostra tratada na degradação eletroquímica.

Tabela 23: Resultados para COT da amostra antes e após o tratamento eletroquímico, expresso em mg L⁻¹

Amostra (Efluente)	CT (mg L ⁻¹)	Cl (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Desv.Padrão
(bruto)	592	231	361	759,4	± 3,01
DE-1 (15 min)	211,02	0,68	210,34	432,1	± 2,34
DE-2 (30 min)	143,58	0,86	142,76	243,58	± 1,67
DE-3 (60 min)	85,8	0,9	84,9	109,5	± 1,76
DE-4 (120 min)	28,9	0,7	28,2	32	± 1,78

Fonte: Do Autor, 2017

As Tabelas 24 mostra os resultados de CT, Cl, COT e DQO da amostra bruta e da amostra tratada na degradação eletroquímica foto-assistida. A Tabela 25 apresenta valores percentuais de remoção DQO e COT para os tratamentos eletroquímico e

eletroquímicos foto-assistido, sendo que a eficiência da degradação eletroquímica foi estimada pela seguinte Equação (25):

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (25)$$

Tabela 24: Resultados para COT e DQO da amostra antes e após o tratamento eletroquímico foto-assistido expresso em mg L⁻¹

Amostra (Efluente)	CT (mg L ⁻¹)	Cl (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Desv.Padrão
(bruto)	592	231	361	759,4	± 3,01
DEF-1 (15min)	198,26	0,92	197,34	342,6	± 1,34
DEF-2 (30 min)	134,48	1,25	133,23	120,2	± 1,77
DEF-3 (60 min)	56,41	0,81	65,6	45,3	± 1,94
DEF-4 (120 min)	13,72	0,62	19,4	16,7	± 1,12

Fonte: Do Autor, 2017

Os resultados da DQO e COT da amostra bruta e da amostra tratada na degradação eletroquímica foto-assistida.

Onde C₀ é a concentração inicial da DQO e COT, C é a fração da DQO e COT sem radiação (DE) e com radiação (DEF) em um determinado tempo.

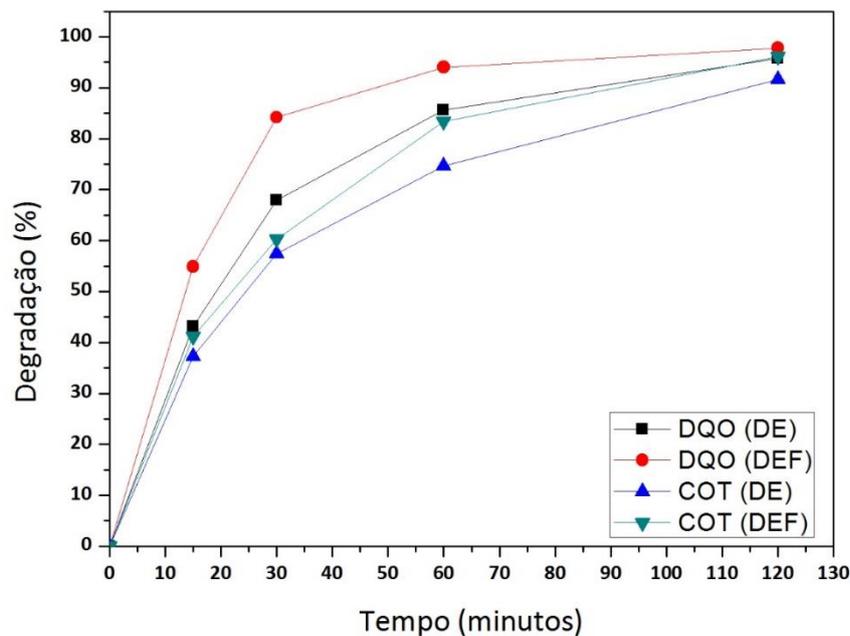
Tabela 25: Resultados para DQO e COT da amostra antes e após o tratamento eletroquímico (DE) e tratamento eletroquímico foto-assistido (DEF), expresso em porcentagem (remoção).

Amostras (Efluente)	DQO (% removido)	COT (% removido)
DE-1 (15min)	43,10	41,7
DE-2 (30 min)	67,92	60,45
DE-3 (60 min)	85,58	74,67
DE-4 (120 min)	95,79	91,59
DEF-1 (15min)	54,89	41,13
DEF-2 (30 min)	84,20	63,10
DEF-3 (60 min)	94,03	83,41
DEF-4 (120 min)	97,80	96,09

Fonte: Do Autor, 2017

A Figura 29 mostra como a remoção de DQO e o COT, expressadas em porcentagem, variam com o tempo de degradação para as soluções DE e DEF.

Figura 29: Valores comparativos da DQO e COT em função do tempo, expresso em porcentagem



Fonte: Do Autor, 2017

Analisando a Figura 29, nota-se que a degradação da DQO (DE) e COT (DE) apresentaram uma redução, respectivamente, em 95,78% e 92,18% em relação a DQO inicial e ao COT inicial ao longo de 120 minutos. Já a DQO (DEF) e o COT (DEF) apresentaram reduções de 97,80% e 94,62%.

De acordo com a inclinação da reta, pode-se observar que a maior redução ocorreu nos primeiros 15, 30 minutos.

O fato da degradação foto-assistida envolver reações eletroquímicas indiretas, medidas por espécies ativas de cloro, sendo que o processo assistido promove a conversão fotoquímica que levam a formação de espécie de maior capacidade oxidante, promovendo uma maior degradação da matéria orgânica no efluente condicionado. A literatura descreve resultados mais expressivos na remoção de matéria orgânica tanto em quantidade da DQO como de COT em sistema onde há uma auxílio de radiação em eletrodos do tipo DSA (SILVA; ANDRADE, 2016).

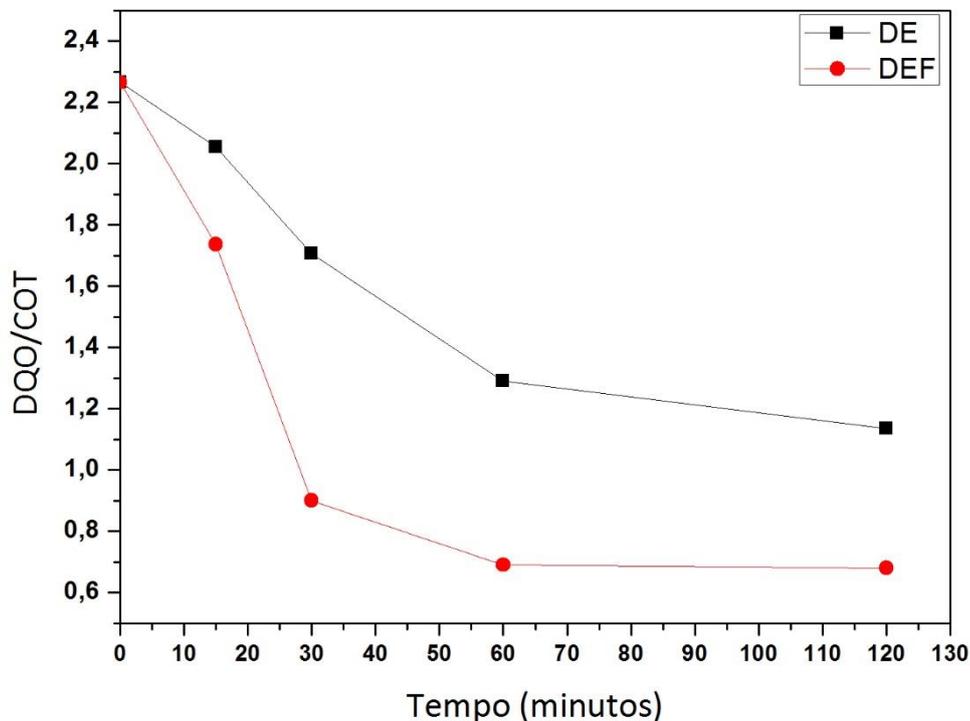
Segundo VIDALES et al. (2016), após a avaliação de vários tipos de tratamento eletroquímicos combinados os com fotoatividade resultaram em percentuais maiores em níveis de degradação.

5.2.2 Relação DQO/COT

Outro parâmetro importante é a razão DQO/COT, que fornece a informação de como as substâncias químicas presentes no meio reacional se tornam mais oxidadas (SOUSA, 2016).

Diante deste fato, podemos afirmar que, quanto menor essa razão, mais oxidada se encontra a amostra. A Figura 30 apresenta a razão DQO/COT em função do tempo de tratamento.

Figura 30: Relação entre DQO/COT após degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida em função do tempo



Fonte: Do Autor, 2017

Nota se que na Figura 30 a fotoatividade propiciou uma maior oxidação ao meio, isso devido ao poder de agentes oxidantes fortes como radicais hidroxila e cloro, como já

relatado na literatura (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011; SERNA-GALVIS et al., 2016).

A diminuição da relação DQO/COT indica que a degradação eletroquímica conduz a um aumento da susceptibilidade de oxidação da matéria orgânica solúvel e que, de acordo com os resultados exibidos na Figura 30, a redução da relação DQO/COT é mais acentuada nos primeiros 15, 30 e 60 minutos de experimento tanto no processo eletroquímico como no eletroquímico foto-assistido. Já após os 60 minutos e em tempos superiores de degradação, eletroquímica e eletroquímica foto-assistida, as taxas da remoção da DQO e COT tendem a caminhar paralelamente. Este tipo de comportamento evidencia que a matéria orgânica é susceptível à oxidação química não é mais fortemente alterada pela degradação DE e DEF nas condições experimentais utilizadas, ou seja, para tempos superiores a 60 minutos (SANTOS et al., 2011).

5.2.3. Cinética química

Dentro dos processos físico-químicos, alguns ocorrem de maneira mais rápida que outros (GUZMÁN et al., 2016), com isso torna-se importante investigar a cinética química das reações das degradações estudadas.

Segundo a literatura (MESSIAS, 2015; SALAZAR; FILHO, 2009) mostra que a cinética de degradação de efluentes lácteos por POAs, seguem o modelo de pseudo-primeira ordem.

Estudos mostram que quando certos poluentes, tratados no processo oxidativo avançado, com eletrólito de suporte como o cloreto de sódio (NaCl) com eletrodos ativos tipo ADE a cinética da reação seguiu também o modelo de pseudo-primeira ordem (FLORÊNCIO et al., 2016).

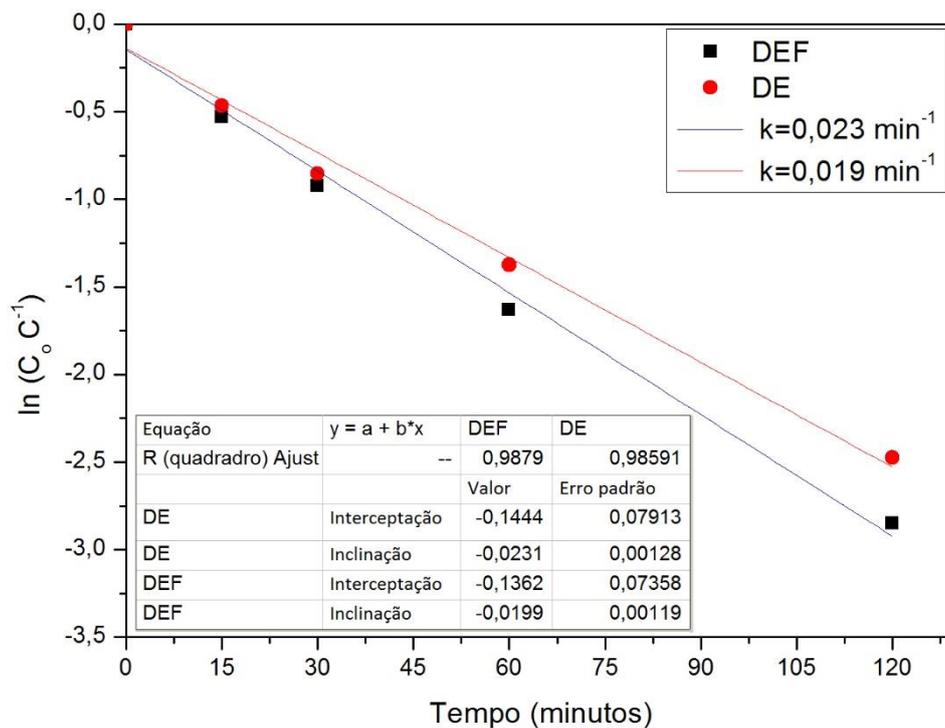
Como a característica do efluente é similar ao que esta supracitado, a Figura 31 mostra o comportamento cinético, ajustou-se melhor, ou seja, obteve melhor linearidade em uma cinética de pseudo-primeira ordem, mediante a análise de carbono orgânico total, descrito pela Equação 26, onde C_0 é a valor do COT (mg L^{-1}) do efluente inicial e C^{-1} é a fração da degradação no decorrer do tempo, k (min^{-1}) é a constante de pseudo-primeira ordem e T é o tempo (minutos).

$$\ln(C_0 C^{-1}) = -kT \quad (26)$$

De acordo com NAVARRO; GABALDÓN; GÓMEZ-LÓPEZ(2017) o consumo elétrico é calculado como uma “energia elétrica por ordem” (E_{E0}).

Os dados cinéticos levantados foram interpretados segundo o modelo linear de pseudo-primeira ordem descrevendo a cinética de degradação do efluente lácteo.

Figura 31: Cinética da degradação do efluente lácteo em relação ao COT (DE) e COT (DEF).



Fonte: Do Autor, 2017

Quando a cinética apresenta dependência de 1ª ordem, é viável aplicar o cálculo de energia como parâmetro apropriado para a medição do consumo de energia necessária para degradar um contaminante [C] em uma ordem de grandeza.

A unidade para esse modelo é definida com o número de kWh de energia elétrica, necessária para reduzir a concentração de um poluente por uma ordem de

magnitude em 1 m^{-3} de água contaminada, fator esse de suma importância na decisão em termos de vantagem que a degradação deve ser processada.

5.2.4 Eficiência de Corrente (EC) e Consumo Energético (CE)

A eficiência de corrente pode ser pronunciada, quando se há a comparação de mais de um processo para o mesmo material em estudo.

Nesse estudo comparou-se dois métodos (eletroquímico e eletroquímico foto-assistido) com isso calculou-se a eficiência de corrente como também o consumo energético.

A partir dos dados de COT dos processos eletroquímico e eletroquímico foto-assistido, calculou-se a EC, e por meio das medidas do potencial aplicado calculou-se o CE.

Com os valores obtidos pode-se analisar que ao decorrer de 120 minutos de degradação o processo de menor gasto, mais eficiente, ouve um maior decréscimo na EC da degradação eletroquímica fotoassistida (DEF) em relação a degradação eletroquímica (DE).

O consumo energético em kWh m^{-3} pode ser avaliado em duas frentes, sendo que, se for considerado o descarte do efluente diretamente no curso hídrico, diante dos parâmetros da legislação. No tempo de 30 minutos do processo eletroquímico foto-assistido contempla tais parâmetros. Já em 60 minutos no processo eletroquímica deixaria também o efluente em condições ótimas para descarte $\text{DQO} = 120,2$ (30 minutos) e $109,5$ (60 minutos) $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$; $\text{CE} = 2,25 \text{ kWh m}^{-3}$ e $4,42 \text{ kWh m}^{-3}$, respectivamente). Os dados de EC foram calculados, sendo que para o COT (DE) e COT (DEF) foram $73,79\%$ e $76,39\%$ respectivamente.

Entretanto, se tal procedimento requer um reaproveitamento do recurso hídrico, quanto maior for o tempo de degradação, maior será a mineralização e possivelmente uma melhor condição do recurso hídrico para outros fins de reaproveitamento.

Para o processo eletroquímico foto-assistido foi considerado a contribuição da lâmpada de UV (9W) contribuindo com um gasto elétrico de $0,075$ ampères, sendo sua corrente calculado pela segunda lei de Ohm, onde P é a potência elétrica em (watts) V é a voltagem (volts) e I é a corrente (ampère) na Equação 27:

$$P=VI \quad (27)$$

O potencial aplicado foi de 2,21 volts para degradação eletroquímica (DE) e 2,18 volts para degradação eletroquímica foto-assistida. Nos tempos de 30, 60 e 120 minutos para DEF e 60 e 120 minutos para a DE, os níveis da DQO apresentaram valores abaixo de 180 mg O₂ L⁻¹. A Tabela 26 mostra os gastos (kWh m⁻³ efluente) no processo eletroquímico (DE) e eletroquímico foto-assistido (DEF).

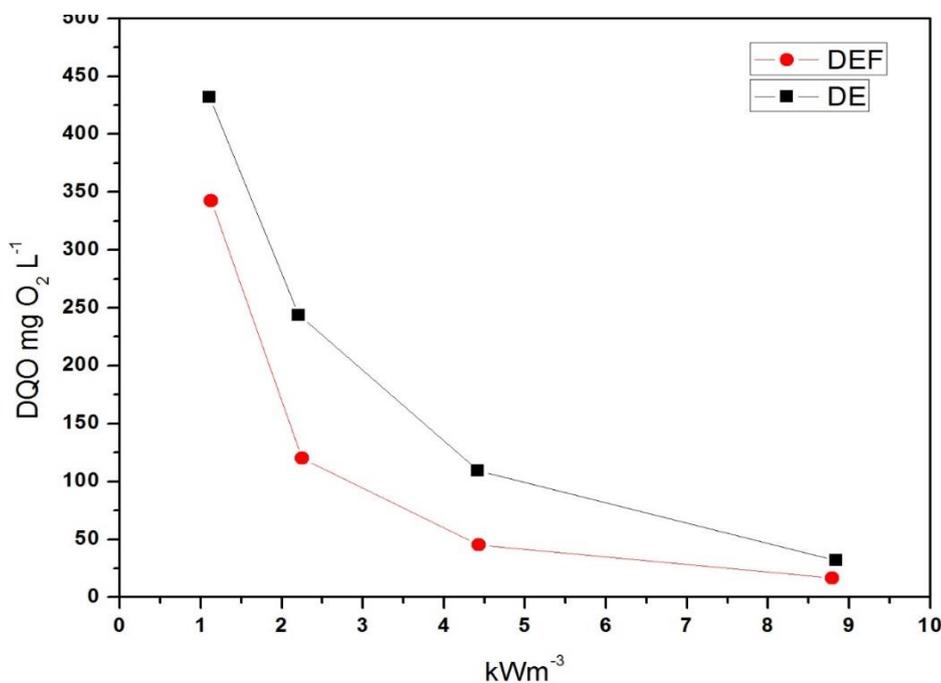
Tabela 26: Dados de consumo energético para o processo DE e DEF

Volume	t (min)	U (V)	DE (kWh m ⁻³)	DQO mg O ₂ L ⁻¹	U (V)	DEF (kWh m ⁻³)	DQO mg O ₂ L ⁻¹
250 mL	15	2,21	1,105	432,1	2,18	1,125	342,6
250 mL	30	2,21	2,21	243,58	2,18	2,25	120,2
250 mL	60	2,21	4,42	109,5	2,18	4,43	45,3
250 mL	120	2,21	8,84	32	2,18	8,79	16,7

Fonte: Do Autor, 2017

A Figura 32 mostra os gastos (kWh m⁻³ efluente) no processo eletroquímico e eletroquímico foto-assistido em função da DQO.

Figura 32: Relação entre a DQO e o consumo energético em kWm⁻³



Fonte: Do Autor, 2017

Diante dos dados, pode-se notar que a para alcançar os parâmetros exigidos pela legislação (BRASIL, 2010) a degradação eletroquímica foto-assistida mostrou-se mais eficiente, sendo que ao longo de 30 minutos o efluente estava apto a ser descartado em corpos hídricos com o menor custo benefício possível (2,25 kWh m⁻³). Com um custo da energia elétrica industrial em cerca de R\$ 0,40 (kWh⁻¹) o custo (energético) do tratamento eletroquímico-fotoassistido para esse efluente seria em torno de R\$ 0,89 de acordo com a Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG, 2017).

5.2.5 pH, CLORETOS, COR, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ e DBO₅

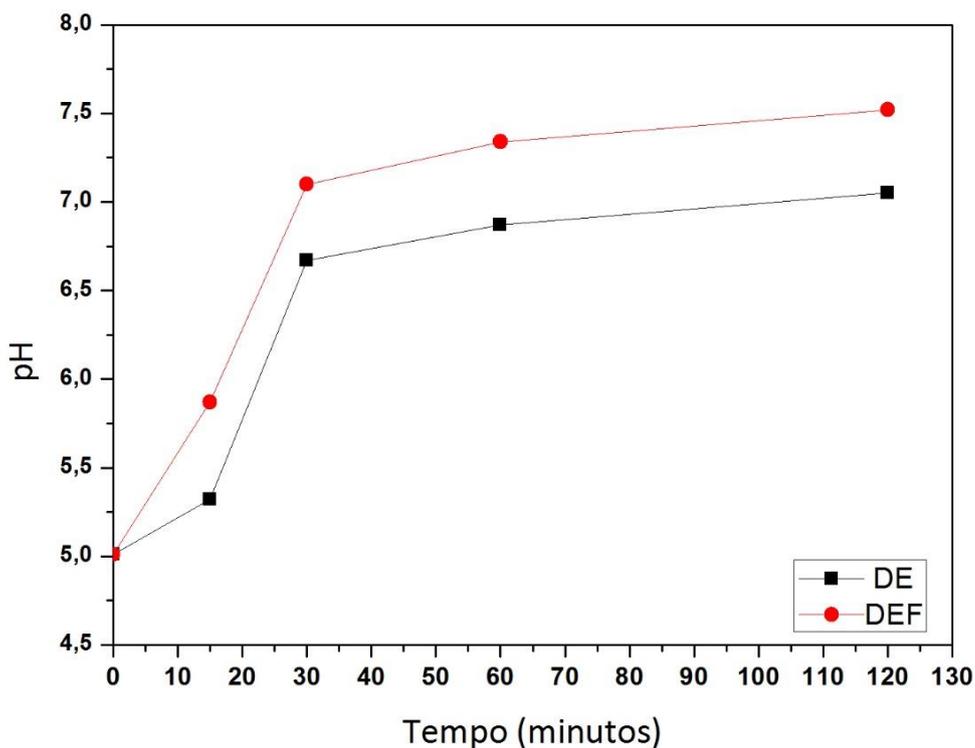
O pH inicial da solução (7,01) encontra-se dentro da faixa ideal para descarte (5,0 e 9,0) porém como descrito neste trabalho a melhor condição aconteceu em pH 5,0.

Diante disso deu-se por importante verificar o pH final da solução tratada, uma vez que, pelas reações eletroquímicas este poderia estar fora da faixa ideal para o descarte. A Figura 33 mostra o comportamento do pH na degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida. Desta maneira o pH final foi verificado para o tempo de 15, 30, 60 e 120 minutos para DEF e DE, onde o pH final da solução encontrou-se dentro da faixa de descarte em corpos hídricos em todos os tempos de degradação. A Tabela 27 mostra o pH final nos tempos de degradação nos processos DE e DEF.

Tabela 27: Valores de pH para o efluente tratado nos processos DE e DEF

Amostras (Efluente)	pH
(bruto)	5,01
DE-1 (15 min)	5,32
DE-2 (30 min)	6,67
DE-3 (60 min)	6,87
DE-4 (120 min)	7,05
DEF-1 (15 min)	5,87
DEF-2 (30 min)	7,1
DEF-3 (60 min)	7,34
DEF-4 (120 min)	7,52

Fonte: Do Autor, 2017

Figura 33: Comportamento do pH da solução em relação a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida

Fonte: Do Autor, 2017

Trabalhos recentes de degradação eletroquímica, utiliza-se cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito de suporte (KÖRBAHTI; TURAN, 2016). Este torna-se um dos

responsáveis diretos para degradação de efluentes, pois pelas reações eletroquímicas envolvidas pode gerar cloro, ácido hipocloroso, radical cloro, tricloreto etc.

Porém, como o efluente apresenta uma quantidade significativa de cloretos ($739,0 \text{ mg L}^{-1}$) a de se notar que, esse efluente pode ser tratado, sem a necessidade de atribuir insumos como eletrólitos suporte, assim considerando a evolução do cloreto presente em seus respectivos agentes ativos através do tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido. A Figura 34 mostra o percentual de decaimento da concentração de cloretos na degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida.

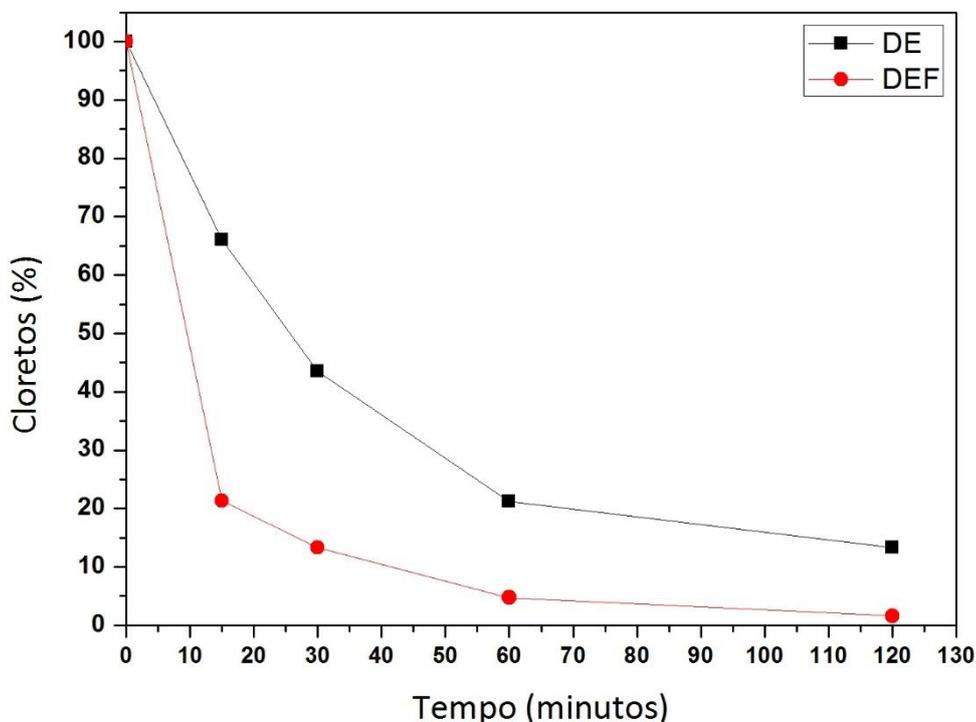
Sendo o sistema aberto, torna-se inviável a medição direta do cloro (Cl_2), porém pode-se medir o decaimento de cloreto no meio, pelo método de Mohr, a fim de evidenciar, de forma indireta a evolução dos componentes citados.

A Tabela 28 mostra o teor de cloretos em mg L^{-1} antes e após a degradação DE e DEF. Já a Figura 34 expõem os teores removidos, em porcentagem de cloretos, do efluente acondicionado.

Tabela 28: Teor de cloretos no efluentes antes e após a degradação DE e DEF

Amostras (Efluente)	cloretos mg L^{-1}
(bruto)	739,00
DE-1 (15 min)	488,2
DE-2 (30 min)	321,63
DE-3 (60 min)	156,88
DE-4 (120 min)	98,54
DEF-1 (15 min)	157,54
DEF-2 (30 min)	98,56
DEF-3 (60 min)	34,98
DEF-4 (120 min)	11,76

Fonte: Do Autor, 2017

Figura 34: Teor de cloretos, em porcentagem, na degradação DE e DEF

Fonte: Do Autor, 2017

Nota-se que o maior percentual de decaimento de cloretos acontece nos primeiros 15 e 30 minutos, de acordo com as retas no gráfico. Devido a alta concentração, a difusão na solução é menos acentuada e com isso promove uma maior atividade desses íons junto ao eletrodo. Também pode-se destacar que o tratamento eletroquímico foto-assistido promove uma maior transformação dos cloretos, sendo a eletrolise junto a fotoatividade (UV) responsável por tal evento (AQUINO et al., 2017; FORNAZARI et al., 2016; HURWITZ et al., 2014; YEN; YOU; CHANG, 2016).

A Tabela 29 mostra os valores da condutividade em $\mu\text{S cm}^{-1}$ nas degradações eletroquímicas e eletroquímicas foto-assistidas

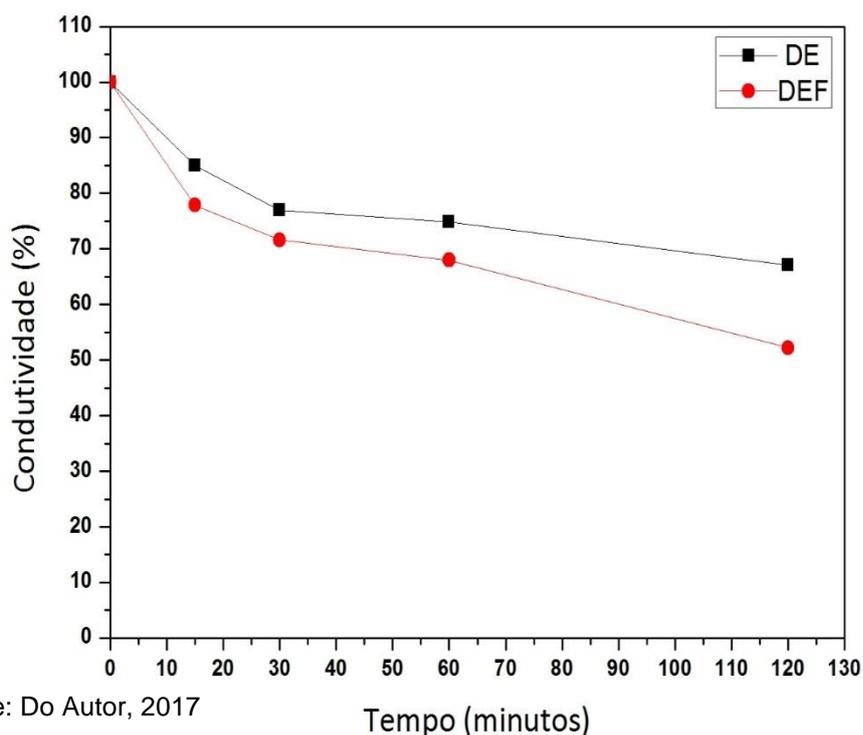
Tabela 29: Valores para condutividade do efluente tratado nas degradações DE e DEF em $\mu\text{S cm}^{-1}$

Efluente	Condutividade
(bruto)	1041
DE-1 (15 min)	884,85
DE-2 (30 min)	801,57
DE-3 (60 min)	779,45
DE-4 (120 min)	698,34
DEF-1 (15 min)	810,65
DEF-2 (30 min)	745,39
DEF-3 (60 min)	707,88
DEF-4 (120 min)	543,56

Fonte: Do Autor, 2017

A Figura 35 mostra o comportamento da condutividade da solução ao longo do tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido.

Figura 35: Comportamento da condutividade (%) da solução ao longo do tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido



A Figura 35 expressa que a condutividade da amostra diminuiu com o passar da degradação eletroquímica como também na eletroquímica foto-assistida.

Segundo a literatura (FLORÊNCIO et al., 2016) o tratamento eletroquímico foto-assistido resulta, além de uma maior degradação no efluente em termos da DQO e COT, promove também um decaimento da condutividade do meio, uma vez que essa, com a decomposição do eletrólito de suporte, tem maior diminuição, relativa, com a foto-atividade.

Pode-se notar que a condutividade diminuiu em um percentual de 32,91% no tratamento eletroquímico e 47,78% no tratamento eletroquímico foto-assistido.

Segundo a literatura (ALVES, 2010), após o uso de eletrólitos para promover uma maior condutividade e conseqüentemente a evolução de compostos com alto poder de degradação frente a substâncias que evoluem diante da eletrólise, a condutividade expressa-se menor após o tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido. Isso para os casos em que o eletrólito é oxidado ou reduzido.

O efluente coletado, após o tratamento biológico, apresentou uma turbidez em 138 NTU. Sendo assim seguindo o tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido o efluente tratado nos tempos de 15, 30, 60, 120 não apresentou turbidez detectável.

A medida de cor é dada pela uC (unidades de cor) sendo que, o padrão de potabilidade é dado por 15 uC (APHA/AWWA/WEF, 2012).

Após a realização da degradação, principalmente, onde os valores da DQO ficaram próprios para descarte em corpos hídricos ($\leq 180 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$), sendo que, estes valores encontrados foram nos tempos de 60 minutos para DE e 30 minutos para DEF, foi feita a leitura em colorímetro, onde não houve detecção de cor, embora todos os outros tempos de degradação tanto para DE como para DEF também não houve medida de detecção pelo aparelho.

A Figura 36 mostra a imagem do efluentes antes e depois do tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido do efluente lácteo.

Segundo a literatura (ALVES, 2010; KÖRBAHTI; TURAN, 2016; PAJOOTAN; ARAMI; BAHRAMI, 2016) nos vários tipos combinados de tratamentos oxidativos avançados (POAs) onde a turbidez e a cor foram avaliadas como parâmetros, houve uma considerável diminuição da turbidez e da cor comprovando a eficácia de POAs quando se trata desses parâmetros específicos.

Figura 36: Imagem do efluentes antes e depois do tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido: (a) DE; (b) DEF



(a)

(b)

Fonte: Do Autor, 2017

5.2.6 Relação DQO/DBO₅

Diante da associação entre a relação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO), pode-se estimar a biodegradabilidade de compostos e seus possíveis impactos ambientais em um corpo receptor (YETILMEZSOY; KOCAK, 2016). A biodegradabilidade de um determinado efluente líquido tem sido, muitas vezes, expressa pela relação entre os valores obtidos analiticamente tanto para DQO como para DBO₅. A DBO₅ torna-se necessária para avaliar a tratabilidade biológica de um efluente, sendo que quanto maior a quantidade da DBO₅, maior a tratabilidade biológica dos compostos orgânicos que estão presentes num dado efluente (SHAO et al., 2016). De outra forma, a recalcitrância desta mesma carga orgânica pode ser estimada pela DQO. Sendo assim, dentro do mesmo efluente investigado, a relação DQO/DBO₅ expressa muito sobre que tipo de oxidação será efetiva na degradação da carga orgânica presente. Para um dado efluente, se a relação DQO/DBO₅ for $< 2,5$ esse é biodegradável com certa facilidade. Na Tabela 33 estão os valores da DBO₅, DQO e da relação entre DQO/DBO₅.

Se a relação DQO/DBO₅ estiver entre 2,5 e 5,0 esse efluente irá requerer cuidados na escolha do processo biológico para que se tenha uma remoção apreciável de carga orgânica, uma vez que a relação DQO/DBO₅ for maior que 5,

mostra que o processo biológico tem muito pouca probabilidade de sucesso, e a oxidação química surge como um processo alternativo (SUBTIL et al., 2016).

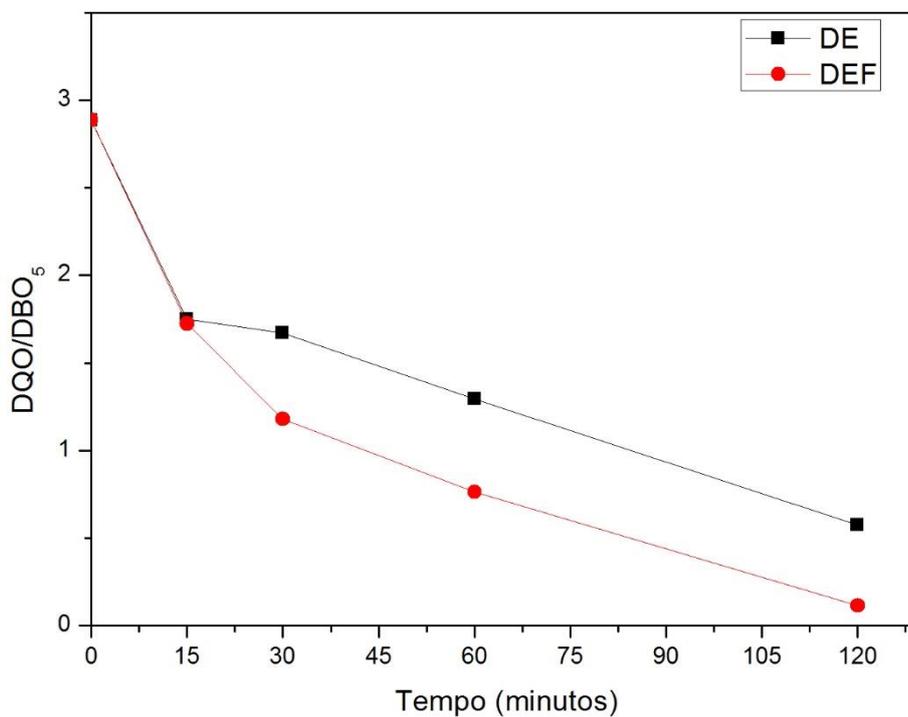
A Tabela 30 mostra os valores de DBO_5 , DQO e da relação DQO/DBO_5 para degradação eletroquímica (DE) e eletroquímica foto-assistida (DEF). A Figura 37 mostra a relação DQO/DBO_5 em função do tempo de degradação DE e DEF

Os valores da relação DQO/DBO_5 encontram-se, após a degradação abaixo de 2. Isso mostra que o processo deixou o efluente com melhor propensão a degradabilidade biológica.

Tabela 30: Valores de DBO_5 , DQO e da relação entre DQO/DBO_5 para degradação eletroquímica (DE) e eletroquímica foto-assistida (DEF).

EFLUENTE	DBO_5	DQO	DQO/DBO_5
(bruto)	263	759,4	2,89
DE-1 (15 min)	247	432,1	1,75
DE-2 (30 min)	145,7	243,58	1,67
DE-3 (60 min)	84,7	109,5	1,29
DE-4 (120 min)	55,6	32,0	0,58
DEF-1 (15 min)	198,56	342,6	1,73
DEF-2 (30 min)	101,67	120,0	1,18
DEF-3 (60 min)	59,31	45,3	0,76
DEF-4 (120 min)	48,6	5,6	0,12

Fonte: Do Autor, 2017

Figura 37: Relação entre DQO e DBO₅ em função do tempo de degradação

Fonte: Do Autor, 2017

Segundo a literatura (FUNAI et al., 2017), alguns processos POAs aumentaram a tratabilidade biológica, uma vez que a relação DQO/DBO₅ diminui de acordo com a degradação por processos oxidativos avançados.

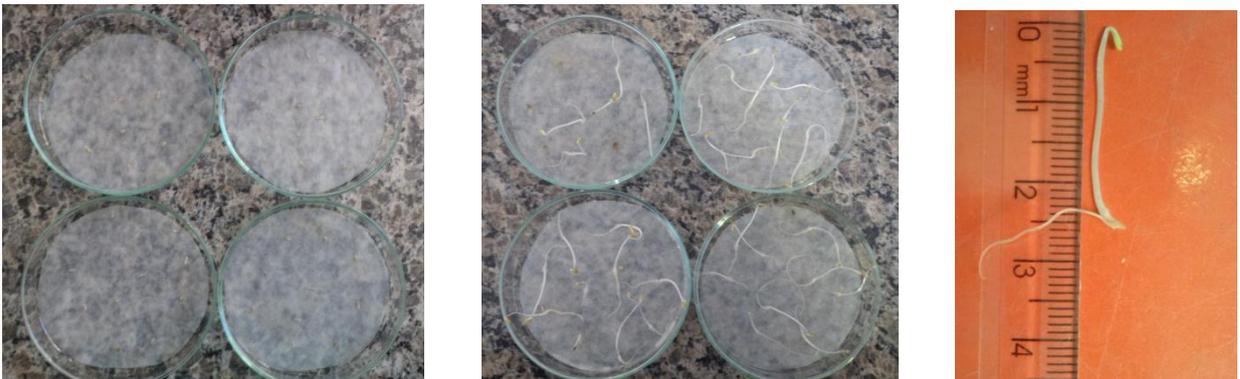
Os índices de tratabilidade biológica foram melhorados com o tratamento oxidativo avançado, principalmente no tratamento eletroquímico foto-assisto como pode ser notado na Figura 37.

5.2.7 FITOTOXIDADE

O Índice de Germinação, IG (%) conforme mostrado na Equação 28, onde G_A é o número de sementes que podem germinar no controle e L_A é o comprimento dos hipocótilos na amostra, G_C é o número de sementes que germinam no controle L_C é o comprimento dos hipocótilos no controle (ORTEGA et al., 1996). São inversamente proporcionais à ecotoxicidade de uma amostra e o número de sementes que germinam e os respectivos comprimentos de hipocótilos. A Figura 38 mostra o desenvolvimento dos hipocótilos frente a solução tratada.

$$IG (\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (28)$$

Figura 38: Detalhes do teste de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*: (a) início do teste; (b) após período de incubação; e (c) medição do hipocótilo.



(a)

(b)

(c)

Fonte: Do Autor, 2017

Ao término do período de incubação, mediu-se o comprimento do hipocótilo das sementes que germinaram. Calculou-se o Índice de Germinação, IG(%), conforme mostrado na Equação 28, onde G_A é o número de sementes que germinaram, L_A é o comprimento dos hipocótilos nas amostras, G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento dos hipocótilos no controle (ORTEGA et al., 1996). O número de sementes que germinam e os respectivos comprimentos dos hipocótilos são inversamente proporcionais à ecotoxicidade de uma amostra.

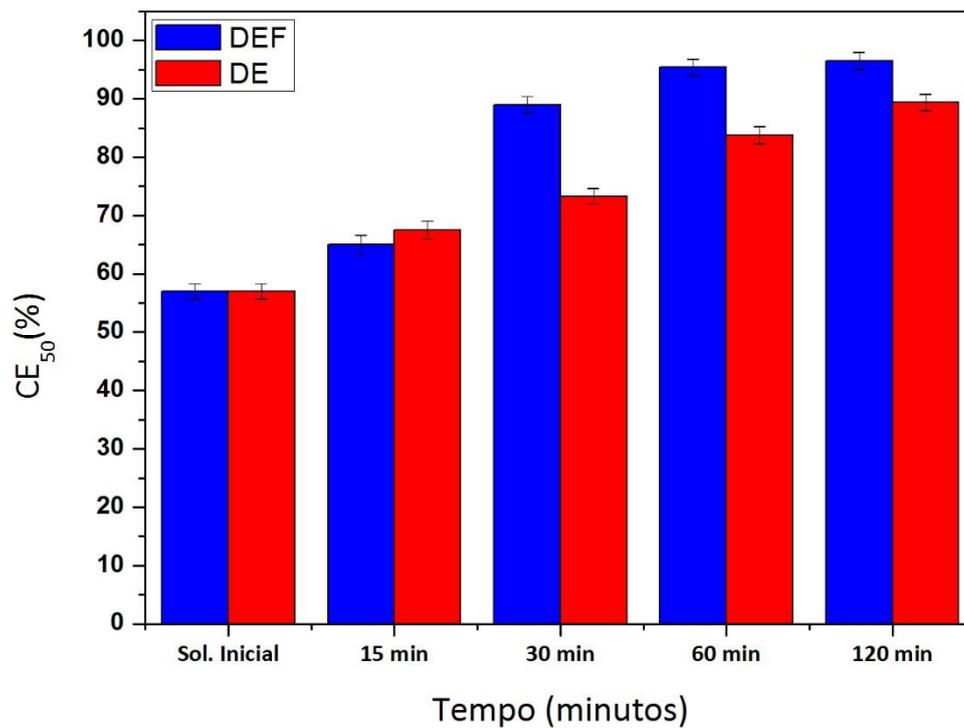
A Figura 39 mostra a fitotoxicidade para cada tipo de tratamento (DEF) e (DE) em função do tempo.

O índice de germinação das sementes foi determinado para a solução inicial e para as soluções tratadas após 15, 30, 60 e 120 min de tratamento eletroquímico, obtendo resultados de $CE_{50}(\%)$ de $57_{-0,32}^{+0,36}$ para a solução inicial; $58,5_{-0,45}^{+0,54}$ após 15 min, de tratamento, $80,1_{-0,38}^{+0,36}$ 30 min de tratamento, $85,6_{-0,48}^{+0,43}$ após 60 min e $87,8_{-0,43}^{+0,55}$ para a solução final (120 minutos de tratamento) já para o tratamento eletroquímico foto-assistido obteve-se o resultado para as soluções tratadas nos mesmo tempos, porém acrescidas de radiação (UV), sendo eles $57_{-0,32}^{+0,36}$ para a solução inicial; $65_{-0,59}^{+0,64}$ após 15 min, de tratamento, $89_{-0,41}^{+0,32}$ 30 min de tratamento, $95,4_{-0,46}^{+0,39}$ após 60 min e $96,5_{-0,40}^{+0,52}$ para a solução final (120 min de tratamento). Mostrando que o tratamento utilizado diminuiu levemente a toxicidade da solução inicial após 15 min, e, com uma duração maior de tratamento, 30, 60 e 120 min, houve uma grande diminuição da fitotoxicidade, principalmente no tratamento eletroquímico foto-assistido.

A literatura mostra (BOUDRICHE et al., 2016) que processos oxidativos avançados podem contribuir para uma queda da toxidade do efluente tratado, principalmente se esse tratamento for acrescido de fotoatividade, porém tal eficácia, depende não somente do método como também das substâncias presentes no efluente.

Apesar da complexidade do efluente lácteo, esse pode também, dependendo da via de tratamento do POA, aumentar a toxidade do mesmo; fator que é crucial para o descarte em corpos hídricos, como por exemplo tratamento à base de ozônio onde ouve um aumento na toxidade do efluente lácteo tratado (MESSIAS, 2015).

Figura 39: Dados de Fitotoxicidade para cada tempo de degradação eletroquímica e eletroquímica-fotoassistida



Fonte: Do Autor, 2017

7 CONCLUSÕES

A degradação pelo método eletroquímico e eletroquímico foto-assistido foi bastante eficaz na redução da DQO e COT do efluente lácteo, observando que o método eletroquímico foto-assistido foi mais eficiente na remoção da DQO (97,80%) e COT (94,62%) do que o método eletroquímico sozinho DQO (95,78%) COT (92,18%), considerando uma degradação no tempo de 120 minutos em relação ao 15 minutos iniciais onde a remoção da DQO e COT no processo eletroquímico foi de 43,10% e 41,7%, respectivamente, sendo que no tratamento eletroquímico foto-assistido a DQO reduziu 54,89% e o COT 41,13%.

Pode-se notar que as três variáveis (tempo, pH, corrente) em estudo, tiveram impacto importante na degradação, uma vez que a diminuição do pH e da corrente contribuíram positivamente para a mineralização, sendo que esta foi mais evidenciada com maior exposição da solução à eletrolise ou seja um maior tempo de tratamento.

Em todos os parâmetros monitorados (pH, condutividade, cor, turbidez, teor de cloretos) o método eletroquímico foto-assistido foi mais eficiente que o eletroquímico.

A relação entre a DQO e o COT após, principalmente a degradação eletroquímica foto-assistida evidenciou que a matéria orgânica é susceptível à oxidação química, sendo que esta foi mais acentuada até os 60 minutos.

A biodegradabilidade aumentou para os dois processos, sendo ainda melhor no processo eletroquímico foto-assistido chegando a uma relação (0,12) tornando o efluente altamente biodegradável, frente a relação DQO/DBO₅.

Após 30 minutos de degradação, no tratamento eletroquímico foto-assistido, o efluente estava apto a ser descartado em corpos hídricos com a DQO (120,2 mg O₂ L⁻¹) inferior a exigida pela legislação (180,0 mg O₂ L⁻¹). O consumo de energia para (CE) nesse tempo foi de 2,25 kWh m⁻³ de efluente. Levando em consideração que a energia elétrica industrial custa cerca de R\$ 0,40 (kWh⁻¹) o custo deste tratamento seria em torno de R\$ 0,89 por m⁻³ de efluente.

Com os avanços de fontes energéticas como a fotovoltaica podem viabilizar esse tipo de degradação em médio e a longo prazo.

Houve uma boa eficiência de energia sendo que para o COT (DE) e COT (DEF) foram de 73,79% e 76,39% respectivamente, podendo assim destacar a efetividade da corrente para os fins previstos (eletrolise).

O tratamento utilizado diminuiu levemente a fitotoxicidade da solução inicial após 15 minutos e com uma duração maior de tratamento, 30, 60 e 120 minutos, houve uma grande diminuição, principalmente no tratamento eletroquímico foto-assistido.

A eficiência do método foto-assistido, pode ser atribuído devido à fotólise de espécies reativas de cloro, mediante a presença de cloretos na solução, para produzir $\bullet\text{OH}$.

Trabalhos futuros podem abordar novas estratégias de tratamento podendo utilizar reatores contínuos com capacidade maior de volume, sendo também viável investigar novos eletrocatalisadores a fim de se ter uma degradação ainda mais efetiva.

Seria pertinente a caracterização do efluente antes e nas etapas do tratamento podendo assim elucidar novas estratégias para outros processos oxidativos avançados.

Esse tratamento, em função do aumento da biodegradabilidade como também a baixa toxicidade, pode ser estudado para os efluentes de entrada, podendo este ser tratado posteriormente de forma biológica ou continuar o processo POA.

Novos eletrólitos podem ser estudados a fim de melhorar a cinética do tratamento.

Novos processos oxidativos avançados podem ser investigados a fim de se ter um comparativo custo benefício melhor.

REFERÊNCIAS

- ABONDANZA, I. **Modelo de gestão por indicadores de desempenho organizacional a partir da aplicação do benchmarking: um estudo na indústria de laticínios**. 124 f. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- AGUIAR, R. et al. Desenvolvimento do pigmento condutor $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e sua aplicação em vidrados semicondutores. **Cerâmica**, v. 50, p. 134–137, 2004.
- AITBARA, A. et al. Continuous treatment of industrial dairy effluent by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 8, p. 3395–3404, 2016.
- ABREU, M. C. **O potencial bioativo do soro de queijo após fermentação láctica. Comparação de diferentes tipos de soro**. 65 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) – Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- ALVES, P. A. **Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-Assistido na Degradação de Efluentes da Indústria Têxtil**. 103 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos –SP.
- ALBUQUERQUE, A. R.; SANTOS, I. M. G.; SAMBRANO, J. R. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO_2 anatase: Cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1318–1323, 2014.
- AMBIENTE, MINAS. CETEC. **Pesquisa tecnológica para controle ambiental em pequenos e médios laticínios de Minas Gerais**: Medidas de gestão e controle ambiental. Belo Horizonte, 2000.
- ANDRADE, L. S. **Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/ PbO_2 dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados**. 131 f. 2010. Tese (Doutorado em Química) - São Carlos, SP.
- ANTONELLI, R. et al. **Produção eletroquímica e utilização de cloro livre: uma abordagem via planejamento experimental electrochemical production and use of free chlorine: an experimental design approach**. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais...**Campinas: 2015
- APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22sted. Washington, DC, New York: **American Public Health Association**; 2012.
- AQUINO, J. M. et al. Treatment of actual effluents produced in the manufacturing of atrazine by a photo-electrolytic process. **Chemosphere**, v. 172, p. 185–192, 2017.
- AQUINO, S. F. DE; SILVA, S. DE Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de

efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295–304, dez. 2006.

ARAÚJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: Uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, p. 173–251, 1996.

BACHMANN, C. et al. Photocatalytic proton reduction with ruthenium and cobalt complexes immobilized on fumed reversed-phase silica. **Chem. Sci.**, v. 7, n. 1, p. 436–445, 2016.

BANSAL, P. et al. Investigations on the degradation of an antibiotic Cephalexin using suspended and supported TiO₂: Mineralization and durability studies. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 7, p. 1269–1276, 2016.

BARIŞÇI, S. Applications of response surface methodology (RSM) for the optimization of ciprofloxacin removal by electrocoagulation. **ResearchGate**, 2015.

BERENQUER, R. et al. Applied Catalysis B : Environmental Electrocatalytic oxidation of cyanide on copper-doped cobalt oxide electrodes. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 207, p. 286–296, 2017.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 1, de 23 de janeiro de 1986. Publicada no DOU, de 17 de fevereiro de 1986, Seção I. **Licenciamento Ambiental - Normas e Procedimentos**, p. 636–639, 2010.

BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M. DE; POPPI, R. J. A didactic chemometrics experiment for design of experiments (DOE): evaluation of experimental conditions in the spectrophotometric determination of Iron II with o -phenanthroline. A tutorial, part III. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 564–573, 2014.

BOCOS, E. et al. Elimination of radiocontrast agent Diatrizoic acid from water by electrochemical advanced oxidation: Kinetics study, mechanism and mineralization pathway. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 772, p. 1–8, 2016.

BOUDRICHE, L. et al. UV-C-driven oxidation of ciprofloxacin in conventionally treated urban wastewater: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and inactivation of ciprofloxacin-resistant *Escherichia coli*. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2016.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

BRITO-PELEGRINI, N. N. DE et al. Ensaios Biológicos Com Sementes Para Avaliar a Redução Da Toxicidade Do Chorume Tratado Por Processo Fotoquímico. **Pesquisa e Tecnologia Minerva**, v. 6, n. 3, p. 219–228, 2007.

BRITO, C. DO N. et al. Indirect electrochemical oxidation of reactive blue 19 dye as a model organic substrate: role of anode material and oxidants electrochemically generated. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 3, p. E62–E69, 2016.

BRUGUERA-CASAMADA, C. et al. Effect of electrogenerated hydroxyl radicals, active chlorine and organic matter on the electrochemical inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* using BDD and dimensionally stable anodes. **Separation and Purification Technology**, 2017.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Editora E-papers, 2003.

CARVALHO, L. A. **Investigação das propriedades eletroquímicas do sistema Ti/Ru_{0,3}Ti_(0,7-x)SnxO₂ utilizando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**. 106 f. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, SP.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. DE J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983–989, out. 2006.

CHEN, B.; GRANDISON, A. S.; LEWIS, M. J. BEST USE FOR MILK - A REVIEW I- Effect of breed variations on the physicochemical properties of bovine milk. **International Journal of Dairy Technology**, v. 70, n. 1, p. 3–15, 2017.

CHEN, F. et al. Ionothermal synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, 2015.

CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

COLOMBARI, R. R. **Aplicação de delineamento de experimentos para o processo de solda à projeção**. 119 f. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. MG.

COMNINELLIS, Ch; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of rganics with simultaneous oxygen evolution. **Journal de chimie physique**, v. 93, n. 4, p. 673-679, 1996.

CEMIG. **Companhia Energética de Minas Gerais**. Disponível em:<<http://www.cemig.com.br>>. Acesso em 05 abril 2017.

CRISTINA, A. et al. Obtenção de leite com qualidade e elaboração de derivados. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, v. 154, n. 1806–9193, p. 1–64, 2016.

CUNHA, A. H. N. et al. O reúso de água no Brasil: A importância da reutilização de água no país. **Enciclopédia Biosfera**, v. 7, p. 1225–1248, 2011.

DAI, Y.-D. et al. Regeneration of spent carbon nanotubes by electrochemical oxidation over RuO₂/Ti electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 207–214, 2017.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

COLOMBARI, R. R. **Aplicação de delineamento de experimentos para o processo de solda à projeção**. 119 f. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. MG.

COSTER, J. et al. Selective electrochemical degradation of 4-chlorophenol at a Ti/RuO₂-IrO₂ anode in chloride rich wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 61–71, 2017.

DÍEZ, A. M. et al. Assessment of LED-assisted electro-Fenton reactor for the treatment of winery wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 399–406, 2017.

DIL, E. A.; GHAEDI, M.; ASFARAM, A. Optimization and modeling of preconcentration and determination of dyes based on ultrasound assisted-dispersive liquid-liquid microextraction coupled with derivative spectrophotometry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 27–36, 2017.

DOMÍGUEZ, J. R. et al. Parabens abatement from surface waters by electrochemical advanced oxidation with boron doped diamond anodes. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–16, 2016.

DOMINGUEZ, S. et al. Kinetic modeling and energy evaluation of sodium dodecylbenzenesulfonate photocatalytic degradation in a new LED reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2015.

DONG, S.; SARTAJ, M. Statistical analysis and optimization of ammonia removal from landfill leachate by sequential microwave/aeration process using factorial design and response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 100–108, 2016.

EPAMIG. Diagnóstico da pecuária leiteira do município de Conceição da Barra de Minas. **Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais**, p. 52, 2010

ESKANDARIAN, M. R. et al. Decomposition of organic chemicals by zeolite-TiO₂ nanocomposite supported onto low density polyethylene film under UV-LED powered by solar radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 407–416, 2016.

ESTEVAM, B. et al. Variação no conteúdo de cálcio e proteína entre leite e bebida láctea e suas implicações ao consumidor. **Rev. Científica da FAMINAS**, v. 4, 2016.

FAIHST, T.-J. et al. Effect of conjugated linoleic acid supplementation on the microbial, physical, chemical and sensory properties of yoghurt. **International Journal of Dairy Technology**, p. 1–9, 2017.

FAJARDO, A. S. et al. Electrochemical oxidation of phenolic wastewaters using a batch-stirred reactor with NaCl electrolyte and Ti/RuO₂ anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 785, p. 180–189, 2017.

FEAM, F. E. DO M. A. Plano de ação para adEquação ambiental das indústrias de recepção e preparação de leite e fabricação de produtos de laticínios no Estado de Minas Gerais. **Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável**, p. 129, 2011.

FERNANDES, A. **Água residuária de laticínio em co-digestão com dejetos de bovinos leiteiros**. 74 f, 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrônômica). Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP.

FLORÊNCIO, T. DE M. et al. Photo-assisted electrochemical degradation of simulated textile effluent coupled with simultaneous chlorine photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 19, p. 19292–19301, 2016.

FORNAZARI, A. L. DE T. et al. Materiais de composição Ti/PbXTi1-XO₂ para degradação eletroquímica foto-assistida de poluentes orgânicos. **Quim. Nova**, v. 39, n. 5, p. 535–541, 2016.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, ago. 2000.

FRIEDMANN, D. et al. Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives. **Green Chemistry**, v. 18, n. 20, p. 5391–5411, 2016.

FRIEDRICH, M. T. et al. Use of Factorial Design in the Development of Multiresidue Method for Determination of Pesticide Residues in Wheat by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 2541–2551, 2016.

FUNAI, D. H. et al. Photo-Fenton treatment of valproate under UVC, UVA and simulated solar radiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 537–549, 2017.

GARCIA-HERRERO, I. et al. Environmental challenges of the chlor-alkali production: Seeking answers from a life cycle approach. **Science of The Total Environment**, 2016.

GE, M. et al. A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–32, 2016.

GOMES, A. L. **Análise técnica e econômica de filtro anaeróbio utilizado para o tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de laticínios—Estudo de Caso**. Dissertação (Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2006.

GOMES, Luciano. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 149 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GOUVÊA, M. M. et al. Application of ultraviolet radiation as a contribution to green chemistry and construction of an alternative and low-cost photochemical reactor for pre-treatment of samples. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 337–343, 2014.

GRACE, M. A.; CLIFFORD, E.; HEALY, M. G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 788–802, 2016.

GUZMÁN, J. et al. Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. **Separation and Purification Technology**, v. 164, p. 155–162, 2016.

HAFNER, S. C. et al. Effects of solid-liquid separation and storage on monensin attenuation in dairy waste management systems. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 28–34, 2017.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P.-C. Decolorization of Wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 449–505, 2000.

HEE, C. O.; KUMAR, J. R. Development and factorial design of glyceryl tristearate based solid lipid nanoparticles (slns) containing berberine. **Rapports De Pharmacie**, v. 2, n. 1, p. 199–210, 2016.

HELLER, L. et al. Oocistos de Cryptosporidium e cistos de Giardia: circulação no ambiente e riscos à saúde humana. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 13, n. 2, p. 79–92, 2004.

HURWITZ, G. et al. Degradation of phenol by synergistic chlorine-enhanced photo-assisted electrochemical oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 235–243, 2014.

JAGER, J.; KÜMMERER, K. Green and Sustainable Chemistry. **Sustainability Science**, p. 43–59, 2016.

JALIFE-JACOBO, H. et al. Diazo dye Congo Red degradation using a Boron-doped diamond anode: An experimental study on the effect of supporting electrolytes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 78–83, 2016.

GOMES JÚNIOR, O. G. et al. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133–140, 2017.

KASMI, M.; HAMDI, M.; TRABELSI, I. Eco-friendly process combining physical–chemical and biological technics for the fermented dairy products waste pretreatment and reuse. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 1, p. 39–47, 2017.

KHAN, Z. U. H. et al. Photocatalytic, antimicrobial activities of biogenic silver nanoparticles and electrochemical degradation of water soluble dyes at glassy carbon/silver modified past electrode using buffer solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 156, p. 100–107, 2016.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

KOSHTI, Sachin et al. Optimization of Engineering and Process Parameters for Electro-Chemical Treatment of Textile Wastewater. In: **Materials, Energy and Environment Engineering**. Springer, Singapore, 2017. p. 299-307.

KÖRBAHTI, B. K.; TURAN, K. M. Electrochemical Decolorization of Reactive Violet 5 Textile Dye using Pt/Ir Electrodes. **Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 229–246, 2016.

KUMARI, S.; SARKAR, P. K. Bacillus cereus hazard and control in industrial dairy processing environment. **Food Control**, v. 69, p. 20–29, 2016.

LEITE FILHO, V. F. **Eletropolimerização e caracterização de polianilina com incorporação de nanopartículas de TiO₂ a diferentes pHs**. 97 f. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, MG.

LENARDÃO, E. J. et al. “Green chemistry” - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003.

LIMA, C. N. **Escolha de tratamentos e blocagem otimizados na construção de fatoriais fracionários**. 166 f. 2013 Tese. (Doutorado em Estatística e Experimentação Agropecuária) – Lavras, MG.

LUZ, G. B. Processo de extração das proteínas de soro de leite para produção de concentrado proteico. **E-Tech**, v. 9, n. 2, p. 137–150, 2016.

LV, W. et al. Enhancement effect in the piezoelectric degradation of organic pollutants by piezo-Fenton process. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 1, p. 152–156, 2017.

MACHADO, R. M. G.; SILVA, P. C.; FREIRE, V. H. Controle ambiental em indústrias de laticínios. **Brasil Alimentos**, v. 7, n. 1, p. 34–36, 2001.

MALPASS, G. R. P. et al. Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA®). **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 224–229, 2009.

MALPASS, G. R. P. et al. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 2, p. 177–182, 2012.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ANDRADE, L. S. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 850–858, 2011.

MARTINS, M. M. S. Biblioteca digital. **Programa de Incentivo à Produção do Conhecimento Técnico e Científico na Área da Cultura da FCRB**, 2011.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, n. 6, p. 1537–1546, 2008.

MCDERMOTT, A. et al. Prediction of individual milk proteins including free amino acids in bovine milk using mid-infrared spectroscopy and their correlations with milk processing characteristics. **Journal of Dairy Science**, v. 99, n. 4, p. 3171–3182, 2016.

MELCHIORS, M. S. et al. Treatment of wastewater from the dairy industry using electroflocculation and solid whey recovery. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 574–580, 2016.

MENESES, Y. E.; STRATTON, J.; FLORES, R. A. Water reconditioning and reuse in the food processing industry: Current situation and challenges. **Trends in Food Science & Technology**, v. 61, p. 72–79, 2017.

MESSIAS, R.A. **Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo semi-batelada com reciclo**. 219 f. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, Lorena, SP.

MITRA, V. et al. Identification of analytical factors affecting complex proteomics profiles acquired in a factorial design study with analysis of variance: simultaneous component analysis. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 8, p. 4229–4238, 2016.

MONTES, I. J. S.; SILVA, B. F.; AQUINO, J. M. On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebuthiuron using a DSA® anode and UVC light: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 237–245, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370–1377, 2011.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

MOURA, D. C. **Aplicação de tecnologias eletroquímicas (oxidação via radicais hidroxila, oxidação mediada via cloro ativo e eletrocoagulação) tratamento de efluentes reais ou sintéticos**. 120 f. 2014. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MUCIDAS, J. H. **Aplicação do controle estatístico do processo no envase de leite UHT em uma indústria de laticínio**. 87 f. 2010. (Graduação em Engenharia de Produção) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.

MUTINGI, M. Developing green supply chain management strategies: A taxonomic approach. (Cover story). **Journal of Industrial Engineering & Management**, v. 6, n. 2, p. 525–546, 2013.

NAVARRO, P.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 136, p. 887–892, 2017.

NEODO, S. et al. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. **Electrochimica Acta**, v. 80, p. 282–291, 2012.

NEOH, C. H. et al. Green technology in wastewater treatment technologies: Integration of membrane bioreactor with various wastewater treatment systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 582–594, 2016.

NOCERA, E.C. **Validação de processos na indústria de dispositivos médicos**. 2007. 51 f. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

ONO, K. Theoretical Concept of Hydrogen Redox Electric Power Generation. **Electrical Engineering in Japan (English translation of Denki Gakkai Ronbunshi)**, v. 197, n. 4, p. 12–24, 2016.

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVAS, J.; AGUADO, M. T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae**, v. 66, n. 1-2, p. 125-132, 1996.

PAIVA, A. P. **Metodologia de Superfície de Resposta e Análise de Componentes Principais em otimização de processos de manufatura com múltiplas respostas correlacionadas**. 257 f. 2006. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. MG.

PAJOOTAN, E.; ARAMI, M.; BAHRAMI, H. Optimization of the combined uv/electrocoagulation process for dye removal from textile wastewater using response surface methodology. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 15, n. 1, p. 2016, 2016.

PINTO, D.G.; PEROBELLI, F.S. Determinantes do Crescimento da Pecuária de Leite em Minas Gerais: uma análise para o período de 2005 a 2014. **Reflexões Econômicas**, v. 2, n. 1, p. 44-67, 2016.

PASCALE, N. C. et al. **PROCESSO DE DEBIODEGRADAÇÃO DE BORRAS GORDUROSAS ORIUNDAS DE ABATEDOUROS E INDÚSTRIAS DE LATICÍNIOS**. XXXV Semana da Química. **Anais...**Rio de Janeiro: 2015

PILLAI, I. M. S.; GUPTA, A. K. Performance analysis of a continuous serpentine flow reactor for electrochemical oxidation of synthetic and real textile wastewater: Energy consumption, mass transfer coefficient and economic analysis. **Journal of Environmental Management**, p. 1–8, 2017.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Quimica Nova**, v. 26, n. 5, p. 738–744, 2003.

QI, P. X.; XIAO, Y.; WICKHAM, E. D. Stabilization of whey protein isolate (WPI) through interactions with sugar beet pectin (SBP) induced by controlled dry-heating. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 1–13, 2017.

RAMÍREZ, G. et al. Effect of RVC porosity on the performance of PbO₂ composite coatings with titanate nanotubes for the electrochemical oxidation of azo dyes. **Electrochimica Acta**, v. 204, p. 9–17, 2016.

RAO, J. et al. Synthesis of Yttrium doped TiO₂ nanotubes by a microwave refluxing method and their photoluminescence properties and photocatalytic properties. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 3, p. 2408–2418, 2016.

REIS, D. L. **Qualidade e inocuidade microbiológica de derivados lácteos fermentados produzidos no distrito federal**. 76 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Saúde Animal) – Universidade de Brasília – Brasília, DF.

ROCHMAN, C. M. et al. The ecological impacts of marine debris: unraveling the demonstrated evidence from what is perceived. **Ecology**, p. 14–2070.1, out. 2015.

RODRIGUES, L. S. **Fotoeletrocatalise do corante reactive blue 29**. 81 f. 2016. (Graduação em Química Bacharelado) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ.

RODRIGUES, M.C.G. **Estudo comparativo da legislação vigente para produtos lácteos no Brasil, Europa e Estados Unidos**. 137 f. 2016. (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica). Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG.

ROSA, T. R.; RODRIGUES, J. G. A.; FERREIRA, R. E R. DE Q. Uso do planejamento experimental para otimização de um procedimento voltamétrico para determinação simultânea das concentrações dos metais Zn, Cd, Pb e Cu livres em água de coco. **Quim. Nova**, v. 35, n. 3, p. 627–633, 2012.

ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: in situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885-2894, 1998.

RUBÍ-JUÁRES, H. et al. Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate. **Separation and Purification Technology**, v. 167, p. 127–135, 2016.

RYU, S.; HOFFMANN, M. Mixed-Metal Semiconductor Anodes for Electrochemical Water Splitting and Reactive Chlorine Species Generation: Implications for Electrochemical Wastewater Treatment. **Catalysts**, v. 6, n. 4, p. 59, 20 abr. 2016.

SALA, M.; LÓPEZ-GRIMAU, V.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Photoassisted electrochemical treatment of azo and phtalocyanine reactive dyes in the presence of surfactants. **Materials**, v. 9, n. 3, 2016.

SALAZAR, R. F. S.; FILHO, H. J. I. Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatalise heterogênea de afluyente lácteo. **AUGM_DOMUS**. v. 55, n. 16, p. 27–44, 2009.

SEDAGHAT, M. et al. Electrochemical and photo-assisted electrochemical treatment of the pesticide imidacloprid in aqueous solution by the Fenton process: Effect of operational parameters. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 2, p. 855–868, 2016.

SANGEETHA, V. et al. Electrochemical Degradation of Sago wastewater using Ti/PbO₂ Electrode : optimisation using Response Surface Methodology. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 1506–1516, 2015.

SANTA`ANA, M. A. R.; SILVA, I. F. Sodium , Potassium and Other Essential Mineral Contents on Dairy Milk Available in the Markets of a Northeastern Capital in Brazil : A Sodium Intake Estimation for Children. **Food and Public Health**, v. 6, n. 6, p. 165–173, 2016.

SANTOS, P. K. et al. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. **Quimica Nova**, v. 34, n. 8, p. 1315–1322, 2011.

SARACINO, M. **Advanced Oxidation Processes based on photocatalysis for the degradation of organic contaminants in water**. [s.l.] Università di Bologna, 2016.

SERNA-GALVIS, E. A. et al. Comparison of route, mechanism and extent of treatment for the degradation of a β -lactam antibiotic by TiO₂ photocatalysis, sonochemistry, electrochemistry and the photo-Fenton system. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 953–962, 2016.

SERPONE, N. et al. Why do hydrogen and oxygen yields from semiconductor-based photocatalyzed water splitting remain disappointingly low? Intrinsic and extrinsic factors impacting surface redox reactions. **ACS Energy Letters**, v. 1, n. 5, p. 931–948, 2016.

SHAO, D. et al. Electrochemical oxidation of guaiacol to increase its biodegradability or just remove COD in terms of anodes and electrolytes. **RSC Advances**, v. 6, n. 6, p. 4858–4866, 2016.

SHELDON, R. A. Engineering a more sustainable world through catalysis and green chemistry. **The Royal Society**, v. 1, n. February, p. 1–7, 2016.

SHI, Y. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported Cu₂O-TiO₂ composite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 311–320, 2016.

SILVA, R. G.; ANDRADE, A. R. Degradation of the dye Reactive Blue 4 by coupled photoassisted electrochemistry at DSA®-type electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 5, p. 857–865, 2016.

SILVA, S. S. et al. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, p. 85–89, 2010.

SILVA, S. W. et al. Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation. **Chemosphere**, v. 119, p. S101–S108, 2015.

SILVEIRA, B.R. **Avaliação do Uso de Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes contendo Compostos Orgânicos Refratário**. 115 f. 2013. (Graduação em Engenharia Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas e Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.RS.

SILVA, D.J.P.da. **Guia para implantação de um sistema de gestão ambiental na agroindústria: um estudo da indústria de laticínios**. Série Sistema de Gestão

Ambiental. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Tecnologia de Alimentos, Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2011.

SILVIA, M. F.; SILVA, A. C. Produção de leite : Análise dos dados no Brasil , estado de milk production : analysis of data in Brazil , state of Minas Gerais , Zona da Mata and microregion of Viçosa. **Revista Brasileira de Agropecuária**, v. 3, p. 74–83, 2013.

SIVIERI, K.; OLIVEIRA, M. N. DE. Avaliação da vida-de-prateleira de bebidas lácteas preparadas com “fat replacers” (Litesse e Dairy-lo). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 24–31, 2002.

SORIANO, Á.; GORRI, D.; URTIAGA, A. Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the NF concentrate. **Water Research**, 2017.

SOUSA, E.S. **Aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA) para degradação do complexo EDTA-Ni(II)**. 81 f. 2016. Dissertação (Mestrado em Inovação Tecnológica) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG.

SOUZA, R. P. et al. Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization. **Environmental Science and Pollution Research**, 2017.

SRIDEVI, V. et al. Removal of COD by Electrocoagulation at Optimized Conditions. **IJRST**, v. 3, n. 2, p. 193–196, 2016.

SUBTIL, E. L. et al. Potencial de reúso de água na lavagem de caminhões utilizando Contator Biológico Rotativo. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 4, p. 851, 25 out. 2016.

TAGLIARI, M. **Influência de Diferentes Hidrocolóides no Comportamento Reológico de Bebidas Lácteas Não Fermentadas**. 76 f. 2011. Dissertação (Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. São Caetano do Sul, SP.

TAMANINI, R. **Controle de qualidade do leite UHT**. 128 f. 2012. Tese (Doutorado em Ciência Animal) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

THAMER, K. G.; LÚCIA, A.; PENNA, B. Caracterização de bebidas lácteas funcionais fermentadas por probióticos e acrescidas de prebiótico. **Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas**, v. 26, n. 3, p. 589–595, 2006.

THIAM, A. et al. Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 227–236, 2016.

VASCONCELOS, V. M. et al. Oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial. **Quim. Nova**, v. 39, n. 9, p. 1051–1058, 2016.

VELMURUGAN, S. et al. Decolourisation of reactive blue 28 from dye waste water by photo Fenton process and sono Fenton processes. **International Journal of Chemical Sciences**, v. 14, n. 3, p. 1433–1446, 2016.

VENTURINI, K.; SARCINELLI, M.; SILVA, L. Características do leite. **Boletim Técnico-PIE UFES**, v. 1, p. 1–6, 2007.

VENIERI, D. et al. Photoelectrocatalytic disinfection of water and wastewater: Performance evaluation by qPCR and culture techniques. **Journal of Water and Health**, v. 11, n. 1, p. 21–29, 2013.

VIDALES, M. J. M. et al. Irradiation-assisted electrochemical processes for the removal of persistent organic pollutants from wastewater. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 7, p. 799–808, 2016.

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

VRIJHEID, M. et al. Environmental pollutants and child health—A review of recent concerns. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 219, n. 4, p. 331–342, 2016.

XIA, G.; LU, Y.; XU, H. Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton via oxygen reduction using polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. **Electrochimica Acta**, v. 158, p. 390–396, 2015.

YANG, H. et al. Electrochemical oxidation degradation of methyl orange wastewater by Nb/PbO₂ electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 2, p. 1121–1134, 2016.

YEN, F.-C.; YOU, S.-J.; CHANG, T.-C. Performance of electrodialysis reversal and reverse osmosis for reclaiming wastewater from high-tech industrial parks in Taiwan: A pilot-scale study. **Journal of Environmental Management**, p. 1–8, 2016.

YETILMEZSOY, K.; KOCAK, E. Scientific paper treatment of real paracetamol wastewater by Fenton process. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, p. 1–22, 2016.

ZAHRAN, Z. N.; MOHAMED, E. A.; NARUTA, Y. Kinetics and Mechanism of Heterogeneous Water Oxidation by #-Mn₂O₃ Sintered on an FTO Electrode. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 7, p. 4470–4476, 2016.

ZAREI, E.; OJANI, R. Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, p. 1–32, 2016.

ZHANG, B. et al. Guar gum as biosourced building block to generate highly conductive and elastic ionogels with poly(ionic liquid) and ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 586–595, 2017.

ZHANG, M. et al. Separation free C_3N_4/SiO_2 hybrid hydrogels as high active photocatalysts for TOC removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p. 105–110, 2016.

ZHAO, W. et al. Central composite design approach towards optimization of super activated carbons from bamboo for hydrogen storage. **RSC Adv.**, v. 6, n. 52, p. 46977–46983, 2016.

WALSTRA, P.; WOUTERS, J. T. M.; GEURTS, T. J. **Dairy Science and Technology**. Taylor & F ed. New York: 2006. v. 4

WU, J. et al. Electrochemical degradation of acid orange II dye using mixed metal oxide anode: Role of supporting electrolytes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 303–310, 2016.

APÊNDICE

Tabela 9: Matriz experimental sequencial do planejamento fatorial 2³ (Dados codificados)

Réplicas	Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Corrente (mA)	Réplicas	Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Corrente (mA)
1	1	-1	-1	-1	3	19	-1	-1	-1
1	2	+1	-1	-1	3	20	+1	-1	-1
1	3	-1	+1	-1	3	21	-1	+1	-1
1	4	+1	+1	-1	3	22	+1	+1	-1
1	5	-1	-1	+1	3	23	-1	-1	+1
1	6	+1	-1	+1	3	24	+1	-1	+1
1	7	-1	+1	+1	3	25	-1	+1	+1
1	8	+1	+1	+1	3	26	+1	+1	+1
1	9 (C)	0	0	0	3	27 (C)	0	0	0
2	10	-1	-1	-1	4	28	-1	-1	-1
2	11	+1	-1	-1	4	29	+1	-1	-1
2	12	-1	+1	-1	4	30	-1	+1	-1
2	13	+1	+1	-1	4	31	+1	+1	-1
2	14	-1	-1	+1	4	32	-1	-1	+1
2	15	+1	-1	+1	4	33	+1	-1	+1
2	16	-1	+1	+1	4	34	-1	+1	+1
2	17	+1	+1	+1	4	35	+1	+1	+1
2	18 (C)	0	0	0	4	36 (C)	0	0	0

Fonte: Do Autor, 2017

Tabela 10: Matriz experimental do planejamento fatorial 2^3 (Valores reais)

Réplicas	Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Corrente (mA)
1	1	5	15	500
1	2	9	15	500
1	3	5	45	500
1	4	9	45	500
1	5	5	15	1500
1	6	9	15	1500
1	7	5	45	1500
1	8	9	45	1500
1	9 (C)	7	30	1000
2	10	5	15	500
2	11	9	15	500
2	12	5	45	500
2	13	9	45	500
2	14	5	15	1500
2	15	9	15	1500
2	16	5	45	1500
2	17	9	45	1500
2	18 (C)	7	30	1000

Réplicas	Ensaio	pH	Tempo (minutos)	Corrente (mA)
3	19	5	15	500
3	20	9	15	500
3	21	5	45	500
3	22	9	45	500
3	23	5	15	1500
3	24	9	15	1500
3	25	5	45	1500
3	26	9	45	1500
3	27 (C)	7	30	1000
4	28	5	15	500
4	29	9	15	500
4	30	5	45	500
4	31	9	45	500
4	32	5	15	1500
4	33	9	15	1500
4	34	5	45	1500
4	35	9	45	1500
4	36 (C)	7	30	1000

Tabela 12: Matriz experimental sequencial do planejamento composto central (Dados codificados).

Réplicas	Ensaio	Tempo (minutos)	Corrente (mA)	Réplicas	Ensaio	Tempo (minutos)	Corrente (mA)
1	1	-1	-1	3	23	-1	-1
1	2	-1	+1	3	24	-1	+1
1	3	+1	-1	3	25	+1	-1
1	4	+1	+1	3	26	+1	+1
1	5	-1,41	0	3	27	-1,41	0
1	6	+1,41	0	3	28	+1,41	0
1	7	0	-1,41	3	29	0	-1,41
1	8	0	+1,41	3	30	0	+1,41
1	9 (C)	0	0	3	31 (C)	0	0
1	10 (C)	0	0	3	32 (C)	0	0
1	11 (C)	0	0	3	33 (C)	0	0
2	12	-1	-1	4	34	-1	-1
2	13	-1	+1	4	35	-1	+1
2	14	+1	-1	4	36	+1	-1
2	15	+1	+1	4	37	+1	+1
2	16	-1,41	0	4	38	-1,41	0
2	17	+1,41	0	4	39	+1,41	0
2	18	0	-1,41	4	40	0	-1,41
2	19	0	+1,41	4	41	0	+1,41
2	20 (C)	0	0	4	42 (C)	0	0
2	21 (C)	0	0	4	43 (C)	0	0
2	22 (C)	0	0	4	44 (C)	0	0

Tabela 13: Matriz experimental do planejamento composto central (Valores reais).

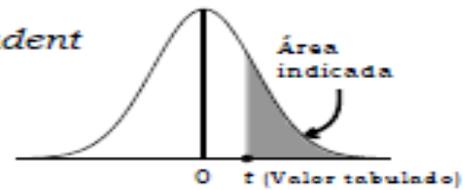
Réplicas	Ensaio	Tempo (minutos)	Corrente (mA)	Réplicas	Ensaio	Tempo (minutos)	Corrente (mA)
1	1	500	30	3	23	500	30
1	2	500	60	3	24	500	60
1	3	1500	30	3	25	1500	30
1	4	1500	60	3	26	1500	60
1	5	426	45	3	27	426	45
1	6	1574	45	3	28	1574	45
1	7	1000	28	3	29	1000	28
1	8	1000	62	3	30	1000	62
1	9 (C)	1000	45	3	31 (C)	1000	45
1	10 (C)	1000	45	3	32 (C)	1000	45
1	11(C)	1000	45	3	33 (C)	1000	45
2	12	500	30	4	34	500	30
2	13	500	60	4	35	500	60
2	14	1500	30	4	36	1500	30
2	15	1500	60	4	37	1500	60
2	16	426	45	4	38	426	45
2	17	1574	45	4	39	1574	45
2	18	1000	28	4	40	1000	28
2	19	1000	62	4	41	1000	62
2	20 (C)	1000	45	4	42 (C)	1000	45
2	21 (C)	1000	45	4	43 (C)	1000	45
2	22 (C)	1000	45	4	44 (C)	1000	45

Tabela 18: Matriz de Planejamento Composto Central

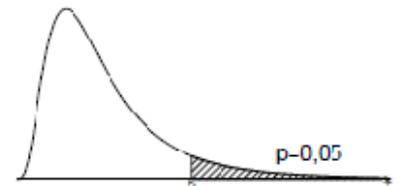
Ensaio	Replicas	Corrente (mA)	Tempo (minutos)	Réplicas	Ensaio	Corrente (mA)	Tempo (minutos)
1	1	500	30	23	3	500	30
2	1	500	60	24	3	500	60
3	1	1500	30	25	3	1500	30
4	1	1500	60	26	3	1500	60
5	1	426,28	45	27	3	426,28	45
6	1	1573,72	45	28	3	1573,72	45
7	1	1000	27,79	29	3	1000	27,79
8	1	1000	62,21	30	3	1000	62,21
9 (C)	1	1000	45	31 (C)	3	1000	45
10 (C)	1	1000	45	32 (C)	3	1000	45
11 (C)	1	1000	45	33 (C)	3	1000	45
12	2	500	30	34	4	500	30
13	2	500	60	35	4	500	60
14	2	1500	30	36	4	1500	30
15	2	1500	60	37	4	1500	60
16	2	426,28	45	38	4	426,28	45
17	2	1573,72	45	39	4	1573,72	45
18	2	1000	27,79	40	4	1000	27,79
19	2	1000	62,21	41	4	1000	62,21
20 (C)	2	1000	45	42 (C)	4	1000	45
21 (C)	2	1000	45	43 (C)	4	1000	45
22 (C)	2	1000	45	44 (C)	4	1000	45

Fonte: Do Autor, 2017

ANEXO

Distribuição *t* de Student

gl	Área na cauda superior								
	0,25	0,10	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005
1	1,000	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,894	6,869
6	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,768
24	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,689
28	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,660
30	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
35	0,682	1,306	1,690	2,030	2,438	2,724	2,996	3,340	3,591
40	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
45	0,680	1,301	1,679	2,014	2,412	2,690	2,952	3,281	3,520
50	0,679	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496
z	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

Distribuição F de Snedecor a 5% ($p=0,05$)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	30	40	60	120
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,44	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,71	8,70	8,69	8,67	8,66	8,62	8,59	8,57	8,55
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,86	5,84	5,82	5,80	5,75	5,72	5,69	5,66
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,62	4,60	4,58	4,56	4,50	4,46	4,43	4,40
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,94	3,92	3,90	3,87	3,81	3,77	3,74	3,70
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,51	3,49	3,47	3,44	3,38	3,34	3,30	3,27
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,22	3,20	3,17	3,15	3,08	3,04	3,01	2,97
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	3,01	2,99	2,96	2,94	2,86	2,83	2,79	2,75
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,86	2,85	2,83	2,80	2,77	2,70	2,66	2,62	2,58
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,72	2,70	2,67	2,65	2,57	2,53	2,49	2,45
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,62	2,60	2,57	2,54	2,47	2,43	2,38	2,34
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,53	2,51	2,48	2,46	2,38	2,34	2,30	2,25
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,46	2,44	2,41	2,39	2,31	2,27	2,22	2,18
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,38	2,35	2,33	2,25	2,20	2,16	2,11
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,33	2,30	2,28	2,19	2,15	2,11	2,06
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,33	2,31	2,29	2,26	2,23	2,15	2,10	2,06	2,01
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,27	2,25	2,22	2,19	2,11	2,06	2,02	1,97
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,23	2,21	2,18	2,16	2,07	2,03	1,98	1,93
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,20	2,18	2,15	2,12	2,04	1,99	1,95	1,90
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,18	2,16	2,12	2,10	2,01	1,96	1,92	1,87
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,13	2,10	2,07	1,98	1,94	1,89	1,84
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	1,96	1,91	1,86	1,81
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,11	2,09	2,05	2,03	1,94	1,89	1,84	1,79
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,92	1,87	1,82	1,77
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,90	1,85	1,80	1,75
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,88	1,84	1,79	1,73
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,87	1,82	1,77	1,71
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,03	2,01	1,97	1,94	1,85	1,81	1,75	1,70
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,84	1,79	1,74	1,68
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,74	1,69	1,64	1,58
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,82	1,78	1,75	1,65	1,59	1,53	1,47
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,78	1,75	1,73	1,69	1,66	1,55	1,50	1,43	1,35

Quantis da Distribuição F para probabilidade $p = P[F \geq F] = 0,05$. Grau de liberdade do numerador dado no topo e do denominador na margem esquerda.