

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**GERUSA ALBERTINA FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DO CATALISADOR ZnO SUPOSTADO EM ZEÓLITA NaA NA  
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EFLUENTE DE LATICÍNIO**

**DOIS VIZINHOS**

**2021**

**GERUSA ALBERTINA FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DO CATALISADOR ZnO SUPORTADO EM ZEÓLITA NaA NA  
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EFLUENTE DE LATICÍNIO**

**Evaluation of the ZnO catalyst supported on zeolite NaA in the photocatalytic  
degradation of dairy effluente**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia, do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Paula Fernandes Montanher.

Cooientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Padilha de Souza.

**DOIS VIZINHOS**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



GERUSA ALBERTINA FERREIRA

**AVALIAÇÃO DO CATALISADOR (ZNO) SUPORTADO EM ZEÓLITA (NAA) NA  
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EFLUENTE DE LATICÍNIO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Biotecnologia.

Data de aprovação: 21 de Dezembro de 2020

Prof.a Paula Fernandes Montanher, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Juliana Carla Garcia Moraes, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá  
(Uem)

Prof.a Marina Celant De Pra, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 22/12/2020.

## RESUMO

As indústrias lácteas têm aumentado sua produção nos últimos anos, principalmente com o crescimento da população e pelo alto valor nutritivo de seus produtos. Entretanto, elas geram alto volume de efluente com elevada concentração orgânica que se descartado sem tratamento provoca grandes prejuízos ao meio ambiente. Com isso, pesquisas com enfoque na inovação do tratamento deste efluente são de extrema importância, sendo os Processos Oxidativos Avançados (POAs), uma aplicação com potencial de estudo. Os POAs são métodos químicos que promovem oxidação de compostos orgânicos e têm despertado interesse, visto sua estabilidade fotoquímica, alta eficiência e natureza não-tóxica. Este estudo consistiu em realizar a degradação fotocatalítica de efluente lácteo usando ZnO com a zeólita do tipo NaA, a fim de melhorar as condições de lançamento desses efluentes. Para isso, realizou-se a caracterização físico-química do efluente *in natura*, fez-se a degradação fotocatalítica artificial com estudo de redução de DQO, análise estatística e de ecotoxicidade. Os parâmetros iniciais realizados na caracterização do efluente *in natura*, ficaram bem acima do exigido pela legislação confirmando a necessidade do tratamento. A porcentagem de redução de DQO para o efluente, após a aplicação do tratamento proposto, foi de 68,55%, estando na faixa permitida pela lei para lançamento de efluentes industriais. As análises de ecotoxicidade resultaram em redução da toxicidade do efluente, em que a concentração letal passou de 14,49% *in natura* para 68,12% após tratamento. Os resultados indicam eficiência no tratamento, para os parâmetros analisados e são potenciais para atendimento da legislação.

Palavras-chave: tratamento; fotocatalise heterogênea; DQO; ecotoxicidade.

## ABSTRACT

The dairy industries have increased their production in recent years, mainly with the growth of the population and the high nutritional value of their products. However, they generate a high volume of wastewater with a high organic concentration which, if discarded without treatment, can cause a huge damage to the environment. As a result, research focusing on innovation in the treatment of this effluent is extremely important, and Advanced Oxidative Processes (AOPs) an application whit study potential. AOPs are chemical methods that promote oxidation of organic compounds and have aroused interest, given their photochemical stability, high efficiency and non-toxic nature. This study consisted of performing the photocatalytic degradation of milk effluent using ZnO with the zeolite of the NaA type, in order to improve the conditions for the release of these effluents. For this, the physical-chemical characterization of the effluent in natura was carried out, the artificial photocatalytic degradation was carried out with a study to reduce COD, statistical analysis and ecotoxicity. The initial parameters performed in the characterization of the effluent in natura, were well above that required by the legislation, confirming the need for treatment. The COD reduction percentage for the dairy wastewater, after the application of the proposed treatment, was 68.55%, being in the range allowed by law for the wastewater disposal. The ecotoxicity analyzes resulted in a reduction of effluent toxicity, in which the lethal concentration went from 14.49% in natura to 68.12% after treatment. The results indicate efficiency in the treatment, for the analyzed parameters and are potential to achieve the.

Keywords: treatment; heterogeneous photocatalysis; COD; ecotoxicity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma limpeza CIP .....	16
Figura 2 - Uso da água no Brasil e total sem considerar a evaporação dos reservatórios.....	18
Figura 3 - Métodos mais usados tradicionalmente nas indústrias lácteas .....	22
Figura 4 - Representação de um semicondutor .....	25
Figura 5 - Estrutura cristalina do ZnO .....	26
Figura 6 - Amostra efluente .....	29
Figura 7 - Unidade de fotocatalise composta pela lâmpada de mercúrio (1), reator fotoquímico com efluente de laticínio (2), agitador magnético (3) e ventoinhas (4).....	38
Figura 8 - Porcentagem de mortalidade de Artemia salina Leach em função da concentração do efluente de laticínio .....	49
Figura 9 - Ensaio versus resíduos .....	53
Figura 10 - Superfície de resposta (a) em função do pH do efluente e da % de impregnação na redução de DQO.....	54
Figura 11 - Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo para a resposta de remoção da DQO .....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais produtores de leite no mundo (milhões de toneladas por bilhões de litros).....	13
Tabela 2 - Ranking dos maiores produtores nacionais no ano de 2018 .....	14
Tabela 3 - Parâmetros das condições de lançamento de efluente .....	20
Tabela 4 - Testes realizados com variação de impregnação do catalisador na zeólita e de pH .....	39
Tabela 5 - Diluições das amostras para os bioensaios de ecotoxicidade com <i>Artemia salina Leach</i> .....	41
Tabela 6 - Matriz do Planejamento Fatorial 2 <sup>2</sup> com valores codificados e reais das variáveis de estudo .....	41
Tabela 7 - Caracterização do efluente in natura e dados padrões de lançamentos de efluentes.....	43
Tabela 8 - Resultado de DQO do efluente após fotocátalise no tempo final de 5h .....	46
Tabela 9 - Comparação dos resultados de caracterização de efluente antes e após o tratamento J e os padrões de lançamento de efluentes .....	46
Tabela 10 - Porcentagem de redução de DQO para cada tempo de exposição no reator fotocatalítico .....	47
Tabela 11 - Resultados de DQO e pH conquistados pelo método tradicional em laticínio.....	48
Tabela 12 - Porcentagem de mortalidade de <i>Artemia salina Leach</i> em função da concentração do efluente de laticínio em cada triplicata do tratamento J .....	49
Tabela 13 - Regressões lineares, com equações da reta e LC50.....	50
Tabela 14 - Estimativa dos efeitos para a redução de DQO .....	51
Tabela 15 - Variâncias experimentais, variância de um efeito, erro de um efeito e erro experimental .....	52
Tabela 16 - Coeficientes de regressão do Planejamento Fatorial para a redução de DQO.....	52
Tabela 17 - Análise de variância para a redução de DQO.....	53
Tabela 18 - Matriz do Planejamento Fatorial 2 <sup>2</sup> com valores codificados e reais das variáveis de estudo, redução de DQO experimental, prevista pelo modelo codificado e desvios para o Planejamento Fatorial 2 <sup>2</sup> .....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CI	Carbono inorgânico
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CONAMA	Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FIEMG	Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MMA	Ministério do Meio Ambiente
POAS	Processos Oxidativos Avançados
PPM	Pesquisa da Pecuária Municipal
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
ZnO	Óxido de Zinco
NaA	Zeólita A sintetizada na forma sódica, com cátion de Sódio (Na)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>Indústria láctea</b> .....	<b>13</b>
3.1.1	Evolução da produção leiteira .....	13
3.1.2	Resíduos na Indústria de Laticínios.....	15
<b>3.2</b>	<b>Efluente de laticínio e os impactos ambientais</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3</b>	<b>Leis ambientais</b> .....	<b>19</b>
<b>3.4</b>	<b>Tratamentos de efluentes nas indústrias lácteas</b> .....	<b>21</b>
3.4.1	Processos Oxidativos Avançados .....	24
3.4.2	Fotocatálise heterogênea .....	25
3.4.3	Zeólitas.....	27
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Amostragem</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização físico-química do efluente</b> .....	<b>30</b>
4.2.1	Análise de pH .....	30
4.2.2	Cor aparente .....	30
4.2.3	Turbidez .....	30
4.2.4	Cloretos .....	31
4.2.5	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	31
4.2.6	Demanda Bioquímica de Oxigênio .....	32
4.2.7	Sólidos Suspensos Totais, Suspensos Fixos e Suspensos Voláteis (SST, SSF e SSV).....	33
4.2.8	Óleos e Graxas Totais.....	34
4.2.9	Nitrogênio Amoniacal e Orgânico .....	35
4.2.10	Fósforo Total .....	36
4.2.11	Materiais Sedimentáveis .....	37
4.2.12	Carbono Orgânico Total (COT) .....	37
<b>4.3</b>	<b>Tratamento dos efluentes sob fotocatálise</b> .....	<b>37</b>
4.3.1	Unidade de fotocatálise .....	38
<b>4.4</b>	<b>Degradação fotocatalítica artificial</b> .....	<b>38</b>

4.4.1	Efeito do pH e porcentagem de impregnação de ZnO e NaA .....	39
<b>4.5</b>	<b>Atividade fotocatalítica .....</b>	<b>39</b>
4.5.1	Redução da DQO .....	40
4.5.2	Ecotoxicidade dos efluentes usando <i>Artemia salina Leach</i> .....	40
4.5.3	Análise Estatística .....	41
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do efluente .....</b>	<b>43</b>
<b>5.2</b>	<b>Degradação fotocatalítica artificial do efluente .....</b>	<b>45</b>
5.2.1	Redução da DQO para o efluente <i>in natura</i> .....	45
5.2.2	Ecotoxicidade dos efluentes usando <i>Artemia salina Leach</i> .....	49
5.2.3	Análise Estatística .....	51
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>57</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os despejos industriais também conhecidos como efluentes industriais, são resultantes das operações e processos fabris e o seu lançamento sem o devido tratamento pode acarretar impactos prejudiciais à água, ar e ecossistema de forma geral (ALMEIDA; GROSSI, 2014; TENEDINI, 2016).

Um dos segmentos industriais que possui grande volume de efluente gerado é a indústria de laticínios (DA SILVA; DE SIQUEIRA; NOGUEIRA, 2018). A atividade láctea apesar da sua vasta contribuição econômica e social, apresenta elevada geração de resíduos líquidos. Saraiva *et al.* (2009) ao avaliarem os resíduos gerados por uma indústria de laticínios de pequeno porte, constaram que para cada litro de leite processado eram gerados cerca de 3,5 L de efluente.

O efluente gerado na indústria de laticínios tem como característica principal uma elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (variando entre 600 a 60.000 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) e demanda química de oxigênio (DQO) (que oscila entre 797 e 80.000 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), além de altos níveis de sólidos totais (545 – 15.720 mg L<sup>-1</sup>), gorduras (100 – 4680 mg L<sup>-1</sup>), e nutrientes (como fósforo, variando entre 6 e 500 mg L<sup>-1</sup>) (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013; SAMANAMUD, 2011).

Com o intuito de minimizar os impactos ambientais, as legislações e fiscalizações estão cada vez mais restritivas (TENEDINI, 2016). Assim, a gestão ambiental de laticínios está em constante procura de métodos de tratamento de águas residuais com o objetivo de garantir a preservação do meio ambiente, assim como obter novos materiais que atendam, economicamente e eficientemente essa demanda (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Os métodos utilizados para tratamento tradicionais dos efluentes dos laticínios, como tratamento biológico e físico, muitas vezes não são suficientes, impossibilitando o descarte direto do mesmo (FAVARETTO *et al.*, 2015). Por isso, estudos e pesquisas têm buscado métodos alternativos de tratamento que possam garantir a eficiência do processo (FAGUNDES; VEIGA; DE SOUZA, 2020).

Uma nova tecnologia que vem ganhando destaque como alternativa para minimização dos problemas ambientais quanto ao tratamento de efluentes são os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Nessas técnicas acontece a degradação mais efetiva dos poluentes e compostos orgânicos pelo uso de espécies altamente

oxidantes (BRITO; SILVA, 2012; CIRINO; ROCHA; SILVA, 2020; DIAS *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2017).

Dentre os POAS, os processos de fotocatalise heterogênea mostram-se um método de tratamento de efluentes eficiente (SILVA, 2016). Esse processo consiste na foto-oxidação a partir de irradiação de luz em materiais semicondutores sem a necessidade de solventes químicos tóxicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SALAZAR; FILHO, 2010).

A literatura menciona trabalhos usando como catalisadores semicondutores, dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), entre outros (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Um dos catalisadores mais utilizados é o  $\text{TiO}_2$ , o qual apresenta eficácia na degradação de compostos orgânicos e eliminação de micro-organismos sem gerar lodo residual (MURCIA *et al.*, 2018). Contudo o  $\text{ZnO}$  pode ser um substituto promissor pela energia de banda proibida<sup>1</sup> semelhante, baixa toxicidade, além de menor custo, abundância na natureza, estrutura cristalina estável e superior fotoatividade por irradiação no visível (SAPKOTA *et al.*, 2011; STAROWICZ; STYPUŁA, 2008; UDOM *et al.*, 2014).

Além dos catalisadores, os processos de fotocatalise utilizam zeólitas, as quais atuam como peneiras moleculares e apresentam como vantagens uma excelente capacidade de adsorção (na remoção de metais de águas e efluentes industriais), vasta área superficial, estabilidade térmica e são usadas como trocadores iônicos (BRITES NOBREGA, 2015; FUNGARO; SILVA, 2002; RIGO *et al.*, 2009).

Diante do exposto, a proposta deste trabalho reside na aplicação do catalisador Óxido de Zinco associado a utilização de zeólita NaA para degradação fotocatalítica de efluente de laticínio, visando reduzir a carga poluidora deste resíduo.

---

<sup>1</sup> Diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução de um semicondutor

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar os catalisadores híbridos Óxido de Zinco/Zeólita (ZnO/NaA) na degradação fotocatalítica de efluente de laticínio, através de remoção da DQO e redução da toxicidade do efluente.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Realizar a caracterização físico-química do efluente lácteo;
- Avaliar se as variáveis pH e tempo de reação exercem efeitos no tratamento fotocatalítico sob irradiação artificial;
- Testar diferentes porcentagens de impregnação (5, 10 e 15 %) do ZnO na zeólita (NaA), para eficiência de remoção da DQO;
- Avaliar a ecotoxicidade do efluente antes e após o tratamento com a melhor porcentagem de impregnação de catalisador na zeólita;
- Avaliar se o efluente tratado por fotocátalise apresentou melhores resultados quando comparado com o método tradicional de tratamento do efluente do laticínio.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Indústria láctea

##### 3.1.1 Evolução da produção leiteira

Nos últimos 50 anos, a produção primária de produtos de origem animal, segundo dados da FAO, apresentou crescimento superior ao nível demográfico, o que permite a oferta desses alimentos. A produção de leite e para os próximos anos, a perspectiva é que tenha um contínuo crescimento (FERNANDES; MINHOTO, 2019).

A Tabela 1 apresenta os dez principais produtores de leite bovino medido em milhões de toneladas por bilhões de litros, nos anos de 2016 (ano mais recente) comparando com produção de 2000 e 2010 (FAO, 2020).

**Tabela 1 - Principais produtores de leite no mundo (milhões de toneladas por bilhões de litros)**

País	2000		2010		2016	
	Produção	%	Produção	%	Produção	%
Estados Unidos	75,93	15,2	87,49	13,7	96,36	13,8
Índia	32,97	6,6	54,90	8,6	77,42	11,1
China	16,91	3,4	71,85	11,2	73,93	10,6
Brasil	20,38	4,1	30,72	4,8	33,62	4,8
Alemanha	28,33	5,7	29,62	4,6	32,67	4,7
Rússia	31,96	6,4	31,59	4,9	30,50	4,4
França	23,17	4,6	23,30	3,6	24,48	3,5
Nova Zelândia	12,24	2,5	17,01	2,7	21,67	3,1
Turquia	8,73	1,7	12,42	1,9	16,79	2,4
Reino Unido	14,49	2,9	14,07	2,2	14,95	2,1
Outros países	234,30	46,9	266,13	41,6	273,92	39,3

Fonte: FAO (2020)

O Brasil ocupa a quarta posição mundial na produção de leite, estimando-se em 33,6 milhões de toneladas por bilhões de litros. Nota-se um crescimento e avanço considerável de produção ao longo de 16 anos.

Historicamente, a pecuária leiteira surgiu em 1532 quando Martim Afonso de Souza ancorou em São Vicente e desembarcou os primeiros 32 bovinos europeus. A

primeira ordenha de uma vaca aconteceu em uma fazenda no Recife em 1641, sendo o primeiro registro da atividade no Brasil, segundo relatos do historiador João Castanho Dias (VILELA *et al.*, 2017).

A produção de leite tem crescido sistematicamente, mesmo passando por situações adversas como: ambientes de intervenções do governo via planos econômicos, preços controlados, importações e desregulamentação da economia (VILELA *et al.*, 2017). Estima-se para o ano de 2025 uma produção de 47,5 milhões de toneladas de leite (VILELA *et al.*, 2017), semelhante ao apresentado pela literatura sobre o assunto (BRASIL, 2015; VILELA; RESENDE, 2014). O aumento da demanda dos produtos lácteos no país, fez o setor leiteiro ter importante papel na ordem econômica e social do agronegócio brasileiro (VILELA; RESENDE, 2014).

Segundo dados da FIEMG (Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais) do ano de 2017, o Estado de Minas Gerais é a maior bacia leiteira do Brasil. O setor de lácteos em Minas Gerais representa 33% do valor bruto da produção alimentícia, 5,5% da indústria de transformação e 5% da indústria como um todo, superando a média do país (BARBOSA *et al.*, 2019).

O Estado do Paraná, conforme pesquisa da Pecuária Municipal (PPM) do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), ocupa a segunda posição de produtor de leite do Brasil, com uma produção no ano de 2018 de 4,4 bilhões de litros. Segundo dados do penúltimo trimestre de 2019, o líder nacional é Minas Gerais com produção de 8,9 bilhões de litros em 2018, seguido do Paraná (4,4 bilhões de litros) e em terceiro lugar o Estado do Rio Grande do Sul (4,2 bilhões de litros), conforme Tabela 2 (MEZZADRI, 2020).

<b>Ranking</b>	<b>Estado</b>	<b>Bilhões de Litros</b>
1	Minas Gerais	8,9
2	Paraná	4,4
3	Rio Grande do Sul	4,2
4	Goiás	3,0
5	Santa Catarina	2,9

**Fonte: Adaptado de IBGE (2018) por Mezzadri (2020)**

A região sudoeste do Paraná é a maior produtora de leite em volume do Estado, alcançando em 2017, uma produção de 1,0 bilhão de litros, com um crescimento de 98% em relação ao ano de 2007 (MEZZADRI, 2020).

A evolução da cadeia leiteira no Paraná e principalmente na região sudoeste se deve pela valorização da atividade e apoio de programas do governo, como o Leite das Crianças, leite sudoeste, entre outras ações (MEZZADRI, 2019). A região sudoeste conta com 321.747 cabeças de vacas ordenhadas e uma produtividade de 3406 litros por vaca por ano (ALIANÇA LÁCTEA SUL BRASIL, 2020).

As propriedades da região sudoeste são pequenas e contam com aproximadamente 10 hectares, sendo a bovinocultura leiteira uma das principais atividades desenvolvidas pelas famílias e muitas vezes a única fonte de renda. Para aumentar a produção o acompanhamento de técnicos é realizado, a fim de garantir as condições ideais de manejo, nutrição e sanidade (EMATER, 2019).

### 3.1.2 Resíduos na Indústria de Laticínios

A indústria leiteira representa um setor de grande importância para a economia e sociedade, sendo um segmento industrial bem diversificado no âmbito nacional, encontrando-se empresas de diferentes portes (JERONIMO *et al.*, 2012). Entretanto, as questões referentes ao ambiente merecem cuidado e atenção especial, pelos impactos significativos que a produção e consumo intenso causam aos ecossistemas (BOSCO, 2013).

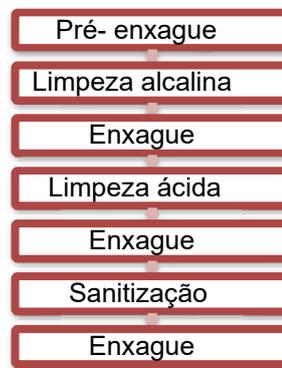
O processamento dos produtos lácteos envolve diversas substâncias como carboidratos, sais minerais, vitaminas e água (POKRYWIECKI *et al.*, 2013). Os constituintes dos efluentes de laticínios são principalmente leite diluído, soro de queijo, materiais sólidos flutuantes, detergentes, lubrificantes, desinfetantes, areia, açúcar, essências e condimentos diversos, diluídos na água de lavagem de tudo que compõe uma indústria láctea, equipamentos, tubulações, pisos e demais instalações da indústria (SILVA, 2011).

Conforme Brião (2000), o volume de efluente em uma indústria láctea varia conforme a produção, ou seja, depende do processo e do produto. Em média, estima-se que seja gerado um litro de efluente para cada litro de leite produzido, representando uma emissão de 24 bilhões de litros de água residual em nível de

produção nacional (BRIÃO, 2000; FAVARETTO *et al.*, 2015; UEDA; MAGANHINI, 2013).

O principal método de higienização nas indústrias de laticínios é a limpeza CIP (Cleaning In Place). Esse processo permite a limpeza do sistema sem desmontagem, incluindo um jato de pulverização (IMMING, 2013). O objetivo é remover todos os resíduos orgânicos e minerais aderidos às superfícies (BRUM; JÚNIOR; BENEDETTI, 2009). Este processo pode ser entendido conforme o Fluxograma 1.

**Figura 1 - Fluxograma limpeza CIP**



**Fonte: Adaptado Brum; Junior; Benedetti (2009)**

O soro, gerado na fabricação de produtos da indústria láctea, em muitos casos é descartado junto com os demais efluentes, enquanto deveria ser conduzido separadamente, devido ao seu valor nutritivo e elevada carga orgânica (REGHELIM; RIGHI, 2018; SILVA, 2011).

Quando o soro é incorporado aos efluentes líquidos de um laticínio, ele deixa de ser considerado por suas qualidades químicas e nutricionais e passa a ser analisado apenas por seu potencial poluidor em função do seu volume e carga orgânica (SILVA, 2010).

O resíduo de soro é aproximadamente 100 vezes mais poluente que o esgoto doméstico. Quando não tratados adequadamente, esse efluente pode causar alteração da qualidade dos corpos receptores de água causando grandes prejuízos (POKRYWIECKI *et al.*, 2013).

A produção de soro mundialmente é cerca de 145 milhões de toneladas ao ano, e o seu conteúdo é rico em Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Assim, formas de recuperação de produtos de grande valor como proteína e lactose, são

estudadas com o objetivo principal de reduzir os impactos ao meio ambiente (ALVES, *et al.*, 2014; GANJU; GOGATE, 2017).

Com o objetivo de fazer com que as empresas usem de forma correta os recursos ambientais, as legislações estão cada vez mais restritivas (TENEDINI, 2016). Por isso, é muito importante que análises físico-químicas sejam realizadas a fim de conhecer os efluentes gerados e caracterizá-los para poder propor uma maneira sustentável e econômica de tratamento, atendendo as leis ambientais e sanitárias em vigência (SILVA; EYNG, 2013).

### **3.2 Efluente de laticínio e os impactos ambientais**

Principalmente após a Revolução Industrial, atrelado ao crescimento populacional, o consumo de alimentos também teve aumento e o rápido avanço econômico global resultou em uma crise ambiental (POURAN; RAMAN; WAN DAUD, 2014). Um dos grandes problemas que a sociedade enfrenta se refere as consequências da contaminação ambiental para todo o ecossistema, (SHAHADAT *et al.*, 2015).

As indústrias são grandes produtores de resíduos em todas as áreas e segmentos, os quais possuem diferentes componentes que podem ser orgânicos e inorgânicos, que contém compostos tóxicos e poluentes, além de possuírem resistência aos sistemas de tratamento (FLORÊNCIO; MALPASS, 2014). O descarte dos efluentes industriais ou águas residuais ao meio ambiente de modo incorreto provoca preocupação da população e pode ocasionar possíveis sanções legais (ARAÚJO *et al.*, 2016).

A água é outro recurso fundamental para o funcionamento das indústrias e que segundo informações da Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), por dados da FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação), a agricultura e as indústrias são os maiores consumidores de água, através do desenvolvimento de suas atividades (ZAMBUDIO, 2018).

Segundo Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico, o uso da água cresce ao longo dos anos significativamente e a média do ano de 2019 é que a cada segundo, são usados dois milhões e oitenta e três mil litros de água no Brasil. Analisando-se por setor, 85% da utilização da água está na agricultura irrigada, abastecimento urbano e indústria (ANA, 2019), como pode ser verificado na Figura 1.

**Figura 2 - Uso da água no Brasil e total sem considerar a evaporação dos reservatórios**



Fonte: ANA (2019)

O setor de laticínios se destaca pelo alto consumo de água durante os processos de higienização dos equipamentos e utensílios de produção, bem como na própria produção, além disso pela grande geração de resíduos e lançamento de efluentes nas águas (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). As principais consequências do lançamento de efluentes de laticínios nos cursos d'água são:

- Aumento da matéria orgânica: provoca o desenvolvimento de vários tipos de micro-organismos que consomem oxigênio e podem promover a situação de anaerobiose;
- Alteração do pH;
- Presença de sólidos em suspensão: o aumento da turbidez da água provoca a suspensão de sólidos;
- Eutrofização: com a presença de nitrogênio e fósforo, as cianobactérias e algas podem se proliferar em excesso (MOTA; VON SPERLING, 2009; PRADO; CABANELLAS, 2008).

Além disso, normalmente as indústrias lácteas maiores realizam a recirculação e o reaproveitamento das águas de refrigeração e do condensado das caldeiras, contudo os laticínios menores, dificilmente conseguem realizar esse reaproveitamento (SILVA, 2011).

Os laticínios contribuem de forma significativa com a poluição pela elevada geração de resíduos sólidos, líquidos e emissões atmosféricas passíveis de impactar

o meio ambiente. Como a maioria dos laticínios em funcionamento na região Sudoeste do Paraná são de pequeno e médio porte em alguns casos não possuem condições para implementar e operar sistemas de tratamento de efluentes, a possibilidade de ocorrer contaminação ambiental é elevada (SILVA, 2011; SILVA, 2010).

### **3.3 Leis ambientais**

A legislação ambiental é rígida e exige que independentemente do tamanho e potencial poluidor da indústria, todas elas precisam realizar o tratamento dos efluentes e dispor adequadamente seus resíduos. A forma mais racional e viável de fazer o controle ambiental é minimizar a geração dos resíduos pelo controle dos processos e buscar alternativas de reciclagem e reuso para os resíduos gerados reduzindo ao máximo os custos com tratamento e disposição final (BUSS; HENKES, 2015; SILVA, 2011).

Toda a legislação ambiental é complexa, mesmo aquela que só se aplica à indústria. Todos os Estados do Brasil possuem especificidades quanto ao tratamento de efluentes, por isso, é imprescindível conhecer os padrões de lançamento dos efluentes para o lugar em que se está localizado (BRASIL, 2008). A primeira condicionante para um projeto de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) industriais é a legislação. Assim, algumas vezes devido às diferenças das legislações, copiar ou imitar uma ETE de sucesso em um Estado é inviabilizado em outro Estado, visto que, em um lugar pode atender a legislação por completo e em outro não (GIORDANO, 2004).

São Leis, Decretos e Resoluções que regem normas e padrões sobre o lançamento de efluentes em recursos hídricos no Brasil (TENEDINI, 2016). A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de nº 357 de 17 de março de 2005, complementada e alterada pela resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 é a que trata das classificações dos corpos de água e das diretrizes ambientais para enquadramento dos mesmos e também estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Enquanto a resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos de água receptores (FUGITA, 2018).

Segundo o Artigo 16 desta resolução, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam

às condições e padrões previstos neste artigo conforme Tabela 3, resguardadas outras exigências cabíveis (TEIXEIRA, 2011).

<b>Tabela 3 - Parâmetros das condições de lançamento de efluente</b>	
<b>Parâmetros</b>	<b>Valores permitidos</b>
	<b>Conama nº 430</b>
pH	5,0 a 9,0
Temperatura	Inferior a 40°C
Materiais sedimentáveis	Até 1 mL L <sup>-1</sup>
DBO	Remoção mínima de 60%
Óleos Minerais	Até 20 mg L <sup>-1</sup>
Óleos Vegetais e Gorduras animais	Até 50 mg L <sup>-1</sup>

**Fonte: TEIXEIRA (2011)**

Os parâmetros apresentados na Tabela 3 se referem a dados obtidos a partir de análises físico-químicas dos efluentes, os quais indicam características relacionadas com os projetos, operações e desempenhos de ETES, junto às exigências da legislação (JORDÃO; PESSOA, 2011). Além dessas análises há ainda os testes de toxicidade com organismos aquáticos vivos que também é parâmetro para lançamento de efluente. Os organismos em condições adversas dessas substâncias fornecem dados quantitativos e qualitativos dos efeitos. Institutos ambientais, indústrias, laboratórios, entre outros locais relacionados com preservação do meio ambiente, utilizam esse tipo de análise como tomada de decisão no uso e manutenção dos recursos (DEZOTTI, 2008; MAGALHÃES; FILHO, 2008).

O Art. 18. do CONAMA nº 430/2011 refere-se que o efluente não deve causar ou ter potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (BERTOLETTI, 2008).

As análises de ecotoxicidade são muito importantes para avaliação da água e carga de efluentes (MAGALHÃES; FILHO, 2008; SILVA; POMPÊO; PAIVA, 2015). Essas análises são realizadas com organismos-teste que podem ser: microalgas, microcrustáceos, equinoides, poliquetas, oligoquetas, peixes e bactérias (MAGALHÃES; FILHO, 2008) e esses organismos precisam apresentar algumas características, como:

- Sensibilidade a contaminantes;

- Uniformidade e estabilidade genética;
- Importância ambiental no tema de estudo;
- Facilidade de cultivo;
- Adaptabilidade a laboratórios (RONCO, 2004).

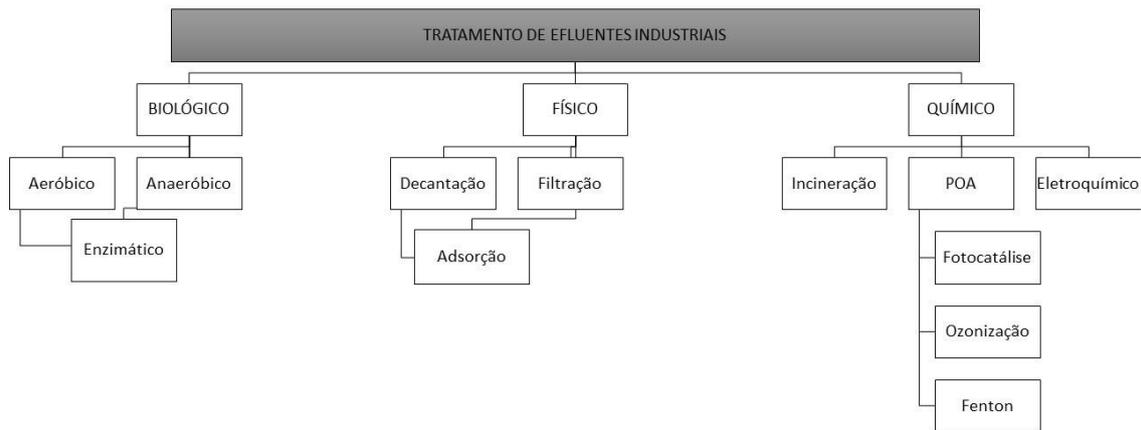
Um microcrustáceo bastante usado nos testes de ecotoxicidade é a *Artemia salina* Leach. Ela possui um ciclo de vida curto (VINATEA, 1994), e quando aplicada o teste de toxicidade é rápido, econômico (necessitando pouca quantidade de amostra) e com elevada eficiência (PIMENTEL *et al.*, 2011).

Assim, os testes de toxicidade são ferramentas que permitem avaliar a qualidade das águas e a carga poluidora dos efluentes (COSTA *et al.*, 2008). É importante compreender e analisar as formas de tratamento de efluentes de laticínio para que este seja viável ambientalmente e economicamente (BARBOSA *et al.*, 2019).

### **3.4 Tratamentos de efluentes nas indústrias lácteas**

Grande parte das indústrias lácteas são de pequeno e médio porte, onde as condições para implementação de sistemas de tratamento ainda são difíceis (SILVA, 2011; SILVA, 2010). É importante que as empresas tentem minimizar a quantidade de efluentes, sejam eles líquidos ou sólidos, além das emissões atmosféricas e buscar alternativas de reutilizar os resíduos, diminuindo os gastos com o tratamento (SILVA, 2011).

Os tratamentos variam, sendo utilizando-se filtros e membranas (MONDAL; WICKRAMASINGHE, 2008), processos químicos avançados (CARROCCI, 2009; PEIXOTO *et al.*, 2008; SALAZAR; FILHO, 2010), tratamentos biológicos (BANU *et al.*, 2008; TAWFIK; SOBHEY; BADAWY, 2008). A maioria das empresas tratam os resíduos com processos físicos e/ou físico químicos e/ou processos biológicos (FABRIS, 2016). A Figura 2 mostra de modo geral os métodos mais usuais no tratamento de efluentes.

**Figura 3 - Métodos mais usados tradicionalmente nas indústrias lácteas**

Fonte: CARROCCI (2009)

Os processos baseados em sistemas biológicos para degradação de matéria orgânica são uma das opções mais promissoras, e são realizados a partir do metabolismo de oxidação e mecanismos de produção de células. Normalmente são aplicados quando envolve grande quantidade de matéria orgânica com facilidade de biodegradação (NAIME; GARCIA, 2005). Contudo, alguns fatores como, restrita faixa de pH, variações de carga orgânica e outras características físico-químicas do efluente podem fazer com que ocorra a decantação e compactação lentamente. Apesar disso, quando combinados a outros processos apresentam grande potencial (SALAZAR; FILHO, 2010).

Um dos processos biológicos é o aeróbico, o qual usa bactérias e fungos que necessitam de oxigênio molecular. Os efluentes são submetidos a consórcios de organismos por vários dias em lagoas aeradas. Porém, parâmetros como cor e toxicidade não são eficientemente reduzidos (SAMANAMUD, 2011). O sistema de lodos ativados precisa ser acompanhado por meio de análises físico-químicas e biológicas, a fim de garantir a boa eficiência e visão técnica na qualidade da água tratada (AZZOLINI; FABRO, 2013).

Já o processo anaeróbio de tratamento é analisado como solução barata e confiável, pois os custos de implantação e manutenção são viáveis. Com essa digestão, obtém-se o subproduto energético gás metano, e um dos sistemas de tratamento utilizados é o reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) (CAMPOS *et al.*, 2004). Contudo, esse processo resulta em efluente com constituintes residuais (SOUSA; HAANDEL; ROGÉRIO, 2000), necessitando de um pós-tratamento

(CIRINO; ROCHA; SILVA, 2020). Um sistema tradicional de tratamento de efluente pode ser verificado na Fluxograma 2.

**Fluxograma 2 – Sistema tradicional de tratamento de efluente**



**Fonte: Adaptado de Silva (2010)**

Os processos físicos são caracterizados por separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação e cristalização), transferência de fase (adsorção, extração de solventes) e separação molecular (ultrafiltração, osmose reversa, etc.) (MONDAL; WICKRAMASINGHE, 2008). Nesses processos, os contaminantes são transferidos para uma nova fase, e não são eliminados ou degradados, e, assim, embora o volume diminua, o problema ainda está presente (OLIVEIRA, 2009).

Outro tratamento é o eletroquímico que se baseia na aplicação de um potencial que oxida ou reduz substratos de interesse (ERIC, 1998) e o principal reagente é o elétron, não necessitando de outros compostos químicos que podem ser tóxicos (BOUDENNE; CERCLIER, 1999). A limitação dessa técnica está na baixa eficiência de remoção de carga orgânica e o longo tempo de tratamento (SAMANAMUD, 2011).

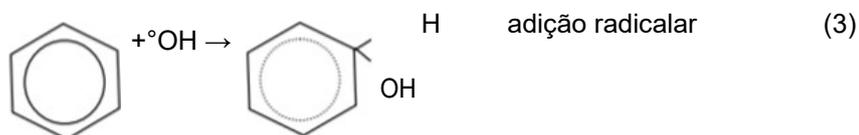
Entretanto, muitas vezes devido à natureza resistente de alguns efluentes, os tratamentos convencionais não são eficazes a remoção completa ou degradação de todos os compostos contidos na solução (KUSIC; KOPRIVANAC; SRSAN, 2006). É por isso, que os tratamentos químicos têm se mostrado importantes e aplicáveis, com o intuito de apresentar maior eficiência no tratamento de efluentes testados e estudados nas últimas décadas (SAMANAMUD, 2011).

### 3.4.1 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAS) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), além da enorme aplicabilidade em sistemas ambientais (RIBEIRO *et al.*, 2015).

Muitas técnicas tem sido testadas nas últimas décadas e os POAS são os processos mais eficazes e servem como alternativas no tratamento de compostos orgânicos de maior resistência a tratamentos convencionais. Esses processos são baseados na formação de radicais hidroxila (HO), agentes altamente oxidantes ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ), que podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como  $\text{CO}_2$  e água (HIRVONEN; TUHKANEN; KALLIOKOSKI, 1996; MALATO *et al.*, 2002, 2007; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; POULOPOULOS; ARVANITAKIS; PHILIPPOPOULOS, 2006; RIBEIRO, 2009; VINODGOPAL *et al.*, 1998).

Com base na decomposição catalítica na presença de metais ou óxidos semicondutores ou por irradiação com luz ultravioleta (UV), a fonte mais usual dos radicais hidroxilas é  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A geração desses radicais pode acontecer por três diferentes rotas, as quais são apresentadas nas Equações 1, 2 e 3 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SALGADO *et al.*, 2009).



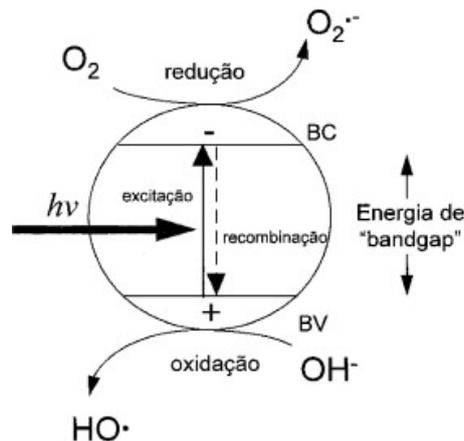
Os POAS dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton

ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

### 3.4.2 Fotocatálise heterogênea

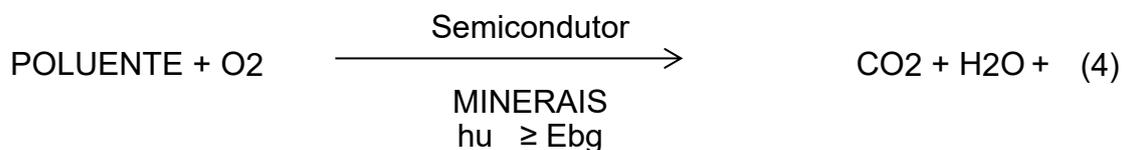
A fotocatalise heterogênea é um POA muito importante frente as alternativas de degradação de poluentes. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor que é o catalisador, por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) e a região entre elas chama-se bandgap ou hiato de energia (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SAMANAMUD, 2011). O esquema é apresentado na Figura 3.

**Figura 4 - Representação de um semicondutor**



Fonte: NOGUEIRA; JARDIM (1998)

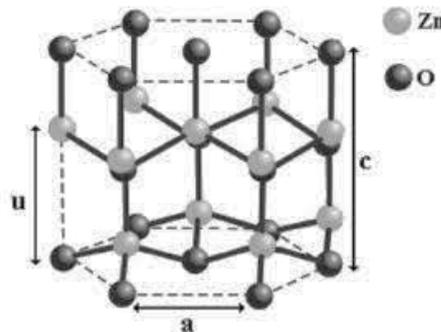
Dentre as maneiras de se gerar o radical responsável pelas reações de fotodegradação está o uso de semicondutores fotoativados. Nesse processo ocorre a fotodegradação de um composto orgânico, a partir de semicondutores, quando ocorre a oxidação completa, podendo ser representado pela Equação 4 (HOFFMANN, 1998; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. Estudos estão pesquisando formas de possível degradação completa de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de catalisadores iluminados com luz solar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Os semicondutores mais usados são  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , os quais podem ser sensibilizadores de processos de oxidação e redução, através do apoio de luz (REUTERGARDH; IANGPHASUK, 1997; WANG *et al.*, 1998; WILCOXON; THURSTON; MARTIN, 1999). O uso de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) fotoirradiado é visto como inovação tecnológica (SAMANAMUD, 2011). É um pó branco acinzentado, sem cheiro e com gosto amargo (LIDE, 1991). O  $\text{ZnO}$  apresenta morfologia versátil e uma estrutura cristalina hexagonal na forma de Wurzita, aberta e modificável, como apresenta a Figura 4.

**Figura 5 - Estrutura cristalina do ZnO**



**Fonte: MARANA, SAMBRANO E SOUZA (2010)**

O  $\text{ZnO}$  pertence à família de semicondutores (3,37 e V) e é considerado um material extraordinário por suas propriedades interessantes. Com isso possui variadas funções, como, por exemplo, sensores de gás, nanolasers, ciências biomédicas como agente anticâncer e fotocatalise (OLIVEIRA *et al.*, 2019).

As maiores vantagens do catalisador  $\text{ZnO}$  é que é um semicondutor eficiente, com baixo custo, não é tóxico, fotossensível e tem maior potencial para operar na região visível. Esta última vantagem está associada a absorção de maior porção do espectro UV comparando-se com outras estruturas de óxidos metálicos (como  $\text{TiO}_2$ ), apresentando maior eficiência quântica (MAHMOUD; FOUAD, 2015; SAMANAMUD, 2011).

O ZnO é adequado como fotocatalisador para a degradação de poluentes orgânicos na água e efluentes devido à sua alta sensibilidade fotográfica (KANJWAL *et al.*, 2016). Os estudos mostram que o ZnO é semelhante ao TiO<sub>2</sub>, porém quando se usam partículas nanométricas, são mais eficientes (DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2004).

Quando o ZnO é usado na degradação fotocatalítica de matéria orgânica em solução, o processo é iniciado com foto-excitação do semicondutor, seguida pela formação de um bandgap na superfície do catalisador (SAMANAMUD, 2011).

A degradação fotocatalítica do efluente leiteiro foi estudada utilizando nanofibras de óxido de zinco (ZnO NFs), óxido de níquel (NiO NFs) e nanofibras de zinco-óxido de níquel (ZnO-NiO NFs). Após 3 horas de tratamento as NiO NFs apresentaram degradação máxima de 70%, enquanto que para as ZnO NFs foi 75%. Já os compostos ZnO-NiO NFs aumentam significativamente a eficiência do tratamento para 80% de degradação máxima após 3 horas, devido a fotoatividade do material sob irradiação com luz visível, demonstrando que a morfologia nanofibrosa aumenta a atividade superficial deste catalisador a temperatura ambiente (KANJWAL *et al.*, 2016).

### 3.4.3 Zeólitas

As zeólitas (peneiras moleculares) são aluminossilicatos cristalinos constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros de Tetraóxido de Silício (SiO<sub>4</sub>) e Tetraóxido de Alumínio (AlO<sub>4</sub>). Possuem estruturas únicas, poros e canais uniformes, área superficial elevada, estabilidade térmica, acidez interna (permitindo que atue como catalisador em muitas reações) e excelente capacidade de adsorção (BRITES NOBREGA, 2015).

As estruturas das zeólitas são compostas de cavidades de cátions grandes e moléculas de água, que se movem e realizam troca iônica. Elas são usadas como adsorvedor apresentando viabilidade econômica por ser de baixo custo, além de alternativa a precipitação química para remoção de metais de águas e efluentes industriais (FUNGARO; SILVA, 2002).

As grandes vantagens da aplicação de zeólitas em processos de catálise está no fato de apresentar vasta área superficial, capacidade de adsorção, centros ácidos, tamanho dos canais e cavidades e sua seletividade de forma. Assim, são usadas

como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes (RIGO *et al.*, 2009). Além disso, as zeólitas podem ser naturais ou sintetizadas a partir de resíduos ou matéria-prima natural; podem ser regeneradas com NaCl (Cloreto de Sódio); o metal pode ser recuperado; apresenta estabilidade térmica e resistência à radiação (PERGHER *et al.*, 2005). Alguns autores discutem a influência do suporte sobre o desempenho do catalisador devido à alteração na atividade. Neste caso, ocorre um efeito sinérgico entre o suporte e o catalisador (SOBANA; MURUGANANDAM; SWAMINATHAN, 2008). Sendo assim, existe um interesse no desenvolvimento de novos catalisadores suportados, que são altamente eficientes em processos fotocatalíticos.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Amostragem

O presente estudo foi realizado nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Dois Vizinhos, especificamente no Laboratório de Polímeros - LAPOL. O efluente empregado no processo foi concedido por uma empresa de laticínios, de médio porte localizada na cidade de Dois Vizinhos - PR.

O efluente passa por algumas etapas de tratamento no laticínio, realizada por empresa terceirizada, sendo:

1. Gradeamento: separa os sólidos grosseiros;
2. Caixa de gordura: separa gorduras, óleos e graxas;
3. Primeira lagoa: responsável pela etapa anaeróbia do sistema;
4. Segunda lagoa: responsável pela etapa aeróbia;
5. Terceira lagoa: polimento final;
6. Calha parshal: medidor de vazão.

As amostras foram coletadas no efluente in natura, ou seja, antes da entrada da lagoa 01, sendo que este efluente não recebeu nenhum tipo de tratamento.

Para a realização dos experimentos, coletou-se uma única amostragem, de volume total de 15 L, as quais foram armazenadas em garrafas PET de 500 mL conforme Figura 5 e estocadas em freezer a - 4 °C.

**Figura 6 - Amostra efluente**



**Fonte: Autoria própria (2019)**

Para cada experimento realizado, a quantidade de amostra exigida foi separada no mesmo dia, visando evitar as alterações físico-químicas.

## 4.2 Caracterização físico-química do efluente

Os parâmetros analisados para o efluente foram: análises de pH, cor, turbidez, cloreto, DQO, DBO, fósforo, nitrogênio amoniacal e orgânico, sólidos totais, fixos e voláteis, óleos e graxas totais e carbono orgânico total. Todas as análises seguiram a metodologia utilizada pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (CHAIR; AWWA; APHA, 2017), exceto carbono orgânico total que foi seguida metodologia descrita por Salazar e Filho (2010).

### 4.2.1 Análise de pH

Para as medidas de pH das amostras utilizou-se um Potenciômetro de bancada - pHmetro (Aparelho Instruterm pH 2600). Primeiramente realizou-se a calibração do equipamento e em seguida foram adicionados aproximadamente 70 mL da amostra em temperatura ambiente e realizada as leituras. As análises foram realizadas após congelamento da amostra.

### 4.2.2 Cor aparente

Aproximadamente 2 mL de amostras a temperatura ambiente foram inseridos em uma cubeta de vidro para leitura em espectrofotômetro modelo UV/vis marca Macherey-Nagel em comprimento de onda de 456 nm. Os resultados foram expressos em  $\mu\text{H}$  (mg Pt Co-L) utilizando a curva de calibração na faixa de 5,0 a 500,0 de padrão (MRC Sigma Aldrich Color 500 pt-Co), na qual obteve-se  $R^2$  de 0,9999 e equação da reta, expressa na Equação 5:

$$\text{Absorbância} = 0,001 \times \text{Padrão} - 0,001 \quad (5)$$

### 4.2.3 Turbidez

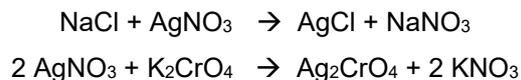
A turbidez foi aferida utilizando o equipamento IUE-FQ 03. Primeiramente foi realizado a calibração e verificação conforme procedimento descrito na instrução de

uso do equipamento, apresentando-se os resultados em Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU).

#### 4.2.4 Cloretos

As amostras foram homogeneizadas diretamente no frasco de armazenamento e após transferiu-se com o auxílio de uma proveta de 100 mL para um erlenmeyer de 250 mL.

Antes do processo de titulação foi necessário verificar o pH da amostra, sendo que neste procedimento deve estar entre 7 e 10. Após, foram adicionados 1 mL de cromato de potássio a 5%, e as amostras foram tituladas com solução de nitrato de prata 0,0141N até o ponto de viragem amarelo rosado consistente. As reações químicas que ocorrem são apresentadas abaixo, seguidas das Equações 6 e 7 referentes aos cálculos.



Os cálculos foram realizados de acordo com as equações 6 e 7.

$$\text{Cl}^- \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(V_1 - V_0) \times N \times f \times 35450}{A} \quad (6)$$

$$\text{NaCl} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left( \frac{V_1 - V_0 \times 0,0141 \times f \times 35450}{A} \right) \times 1,65 \quad (7)$$

Em que:

$V_1$  = volume de nitrato de prata 0,0141 N gasto na titulação da amostra (mL);

$V_0$  = volume de nitrato de prata 0,0141 N gasto na titulação do branco (água destilada e reagentes normais Nitrato de Prata e Cromato de Potássio) (mL);

$f$  = fator de correção do nitrato de prata 0,0141 N;

$A$  = alíquota da amostra (mL).

#### 4.2.5 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada pelo método colorimétrico descrito na seção 5220 D por APHA (1999).

Em um tubo de ensaio foram adicionados 2,5 mL de amostra, 1,5 mL da solução digestora, composta por dicromato de potássio, água, ácido sulfúrico concentrado e sulfato de mercúrio e 3,5 mL de ácido sulfúrico com sulfato de prata. Os tubos foram fechados, agitados e inseridos no bloco digestor por 2 horas a 148°C. Após, foram retirados e deixados esfriar até temperatura ambiente. As amostras foram lidas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 600 nm.

Para o caso de a concentração ser superior a 1000 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> a diluição da amostra é necessária, a qual é feita antes da etapa de digestão (amostra com coloração esverdeada, preta ou marrom). Após a etapa de digestão, se a absorbância da amostra for superior ao último ponto da curva, deve-se realizar uma nova diluição.

As faixas analisadas foram de 2 a 40 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> e de 50 a 1000 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, obtendo-se R<sup>2</sup> de -0,9996 e 0,9990, respectivamente e as equações da reta, são expressas nas Equações 8 e 9.

$$\text{Absorbância} = -0,025 \times \text{Padrão} - 0,009 \quad (8)$$

$$\text{Absorbância} = 0,0005 \times \text{Padrão} - 0,0107 \quad (9)$$

#### 4.2.6 Demanda Bioquímica de Oxigênio

Para a realização dessa análise foi necessário preparar o branco e a semente de controle. No caso do branco, utilizou-se 2 frascos Winkler, e em um destes foram adicionados 1 mL de azida e 1 mL de sulfato manganoso. Esperou-se decantar o precipitado e adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. O frasco foi fechado e deixou-se a solução ficar uniforme e dissolver por completo o precipitado. Após, transferiu-se 200 mL de amostra para um erlenmeyer e titulou-se o iodo com solução padronizada de tiosulfato de sódio até obter cor amarelo-pálido. Acrescentou-se gotas de solução de amido e continuou-se a titulação até desaparecer a cor azul. O outro frasco foi incubado em estufa DBO por 5 dias a 20°C ± 1°C e após fez-se o mesmo procedimento feito com o outro frasco. O resultado do branco deve ser menor que 2,0 mg L<sup>-1</sup>.

Para o controle o procedimento foi o mesmo do branco, porém iniciando com a adição de 10 mL de solução denominada semente sobrenadante, a qual possui em sua composição microorganismos que garantam o consumo de oxigênio e matéria orgânica e completou-se com água de diluição.

No caso da amostra foram necessários 6 frascos Winkler para a realização do ensaio. Adicionou-se nos frascos aos pares o volume de amostra determinado na DQO, 10 mL da solução semente e completou-se com água de diluição. Em um frasco de cada diluição adicionou-se 1 mL de azida e 1 mL de sulfato manganoso, deixou-se decantar o precipitado e acrescentou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e fechou-se o frasco deixando até completa dissolução do precipitado. Transferiu-se 200 mL para um erlenmeyer e titulou-se o iodo com solução padronizada de tiosulfato de sódio até cor amarelo-pálida e acrescentou-se gotas de solução de amido e fez-se a titulação até desaparecimento da cor azul. O outro frasco de cada diluição foi incubado por 5 dias a  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e após fez-se o mesmo procedimento do outro frasco. Foi realizado o cálculo dos resultados a partir do volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação (valor de oxigênio dissolvido da amostra). A DBO será a diluição que tiver consumido oxigênio entre 40 e 70% da DQO.

#### 4.2.7 Sólidos Suspensos Totais, Suspensos Fixos e Suspensos Voláteis (SST, SSF e SSV)

Esse método é baseado na determinação gravimétrica dos compostos da amostra. Inicialmente secou-se cadinho poroso em estufa de secagem em temperatura de  $104 \pm 1^{\circ}\text{C}$  por 1 h. Colocou-se imediatamente em dessecador para estabilizar a temperatura em ambiente e após pesou-se a cápsula de porcelana antes de usar após inserção do filtro.

A amostra foi misturada em frasco por inversão e preparou-se o kitassato com funil de Buchner. Transferiu-se 100 mL de amostra com auxílio de proveta, retendo-se as partículas sólidas no filtro do cadinho e lavou-se as paredes da proveta com água destilada para realizar a filtragem. O cadinho foi seco em estufa  $104 \pm 1^{\circ}\text{C}$  por 1 h e depois colocado em dessecador até temperatura ambiente e depois foi pesado. Esse ciclo de secagem, resfriar em dessecador e pesar foi realizado até obter peso constante.

Para a análise de sólidos suspensos fixos, depois da etapa anterior de secagem e pesagem o cadinho foi colocado em mufla  $550 \pm 25^\circ\text{C}$  por 1 h. Inseriu em dessecador até temperatura ambiente e pesou-se a cápsula antes de usar. Para obter resultado da análise de sólidos suspensos voláteis, foi realizado o procedimento de suspensos totais e fixos.

As Equações 10, 11 e 12 apresentam os cálculos para obter a quantidade de SST, SSF e SSV, respectivamente.

$$SST \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left( \frac{p_1 - p_0}{V} \right) \times 1000000 \quad (10)$$

$$SSF \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left( \frac{p_2 - p_0}{V} \right) \times 1000000 \quad (11)$$

$$SSV \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left( SST \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) - SSF \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \right) \quad (12)$$

Em que:

$P_0$  = massa inicial do cadinho (mg);

$P_1$  = massa do cadinho + resíduo seco da estufa (mg);

$P_2$  = massa do cadinho + resíduo depois da mufla (mg);

$V$  = volume da amostra (mL).

#### 4.2.8 Óleos e Graxas Totais

Preparou-se kitassato com papel filtro e conectou-se a bomba de vácuo. Passou-se 100 mL de solução filtrante de terra diatomácea ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ) composta por terra diatomácea e água destilada e adicionou-se mais água para adaptação do papel filtro. Depois lavou-se a camada formada com água até apresentar-se límpido e o vácuo permaneceu ligado até esgotar a água. Filtrou-se aproximadamente 100 mL de amostra acidificada sobre o papel e enxaguou-se com água destilada, passando pelo filtro até esgotar.

Com o auxílio de uma pinça e bastão, o filtrado foi enrolado e colocado em cartucho de extração. Com um pedaço de algodão com hexano limpou-se a proveta e o funil até remover todos os resíduos da amostra e colocou-se no cartucho. Cobriu-se

todo o conteúdo do cartucho com algodão. Inseriu-se em estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  por 30 min para que todo o solvente do algodão fosse evaporado.

Preparou-se balão de extração com pérolas de vidro e secou-se em estufa por 2 h em temperatura de  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ , esfriou-se em dessecador até temperatura ambiente, e pesou-se. Ao balão foram adicionados 100 mL de hexano e acoplou-se o balão com o cartucho contendo a amostra, no aparelho de Soxhlet para a realização da extração que teve duração de aproximadamente 4 h, fazendo-se 20 ciclos por h.

Depois de concluir os ciclos, todo o solvente foi evaporado em manta a  $65^\circ\text{C}$  e o balão foi colocado em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h. Após, esfriou-se em dessecador por 30 min e pesou. Esse procedimento foi repetido até peso constante.

#### 4.2.9 Nitrogênio Amoniacal e Orgânico

O método baseia-se na reação da amônia com hipoclorito catalisada por nitroprussiato de sódio que desenvolve coloração de intensidade azulada.

Foi utilizado para o teste de Nitrogênio amoniacal:

- Kit para análise de amônia/nitrogênio amoniacal para concentrações entre 0,01 e 2,5 mg L<sup>-1</sup>;
- Solução de Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,1 N: 3 mL de Ácido Sulfúrico concentrado em balão volumétrico com 1000 mL de água destilada inserida aos poucos;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1 N: 0,4 g de Hidróxido de Sódio em balão de 100 mL completado com água destilada aos poucos.

Foi realizada curva de calibração na faixa de 0,01 a 2,5 mg L<sup>-1</sup> e obteve-se R<sup>2</sup> igual a 0,999 e equação da reta apresentada na Equação 13:

$$\text{Absorbância} = 0,623 \times \text{padrão} - 0,004 \quad (13)$$

A amostra branca dos reagentes foi preparada para leitura em espectrofotômetro UV e realizou-se as medidas de absorbância em comprimento de onda de 690 nm e criou-se a curva de calibração, determinando a concentração com a equação da reta obtida.

O procedimento para o nitrogênio amoniacal foi realizado em balão volumétrico de 25 mL, com 20 mL de amostra. Verificou-se o pH da amostra, o qual precisava estar entre 7 e 10 (foi ajustado com Ácido Sulfúrico 0,1 N ou Hidróxido de Sódio 0,1 N). Adicionou-se 1 mL do reagente R1 e misturou-se. O balão foi completado até menisco com água destilada e misturado. Em seguida, adicionou-se 1 NANOFIX R2 e misturou-se. Fez-se o mesmo procedimento da curva de calibração, aguardando 15 min e leu-se em espectrofotômetro. Para obtenção do resultado foi necessário substituir na equação da reta obtida pela curva.

Para o nitrogênio orgânico, com a remoção da amônia, o nitrogênio foi convertido em sulfato de amônio por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e catalisador sulfato mercúrio. O produto foi tratado com solução de tiosulfato de sódio e a amônia resultante foi destilada.

#### 4.2.10 Fósforo Total

Primeiramente fez-se a curva de calibração para duas faixas. A primeira de 0,25 a 5,00 mg L<sup>-1</sup> e a segunda de 1,0 a 20,0 mg L<sup>-1</sup> de fosfato, onde encontrou-se R<sup>2</sup> igual à 0,9994 e 0,9995, respectivamente. As equações da reta são apresentadas nas Equações 14 e 15.

$$\text{Absorbância} = 0,181 \times \text{Padrão} - 0,030 \quad (14)$$

$$\text{Absorbância} = 0,0378 \times \text{Padrão} - 0,0336 \quad (15)$$

Pipetou-se 6 mL da amostra em tubo de ensaio de 14 mm de diâmetro. Adicionou-se uma porção (aproximadamente 1 colher laranja) do reagente de decomposição Nanox Metal®, tampou-se o tubo e agitou-se cuidadosamente. O tubo foi inserido no bloco digestor por 30 min a 120°C. Depois, foi resfriado e agitado levemente.

Após, verificou-se a presença de peróxido na amostra com o auxílio de fita de teste para peróxido (na presença de peróxido o tubo volta ao bloco digestor por mais tempo).

Em seguida, adicionou-se 3 porções (colheres) do reagente de neutralização do kit Nanox Metal®. Tampou-se e agitou-se com cuidado, depois, mediu-se o pH da

amostra (entre 1 e 13). Depois da amostra decomposta adicionou-se 4 mL da amostra digerida e 4 mL de água destilada em balão volumétrico de 10 mL. Adicionou-se 0,4 mL do reagente R1 e 0,4 mL do reagente R2 e completou-se o volume do balão com água destilada e misturou-se. Aguardou-se um tempo de aproximadamente 10 min e verteu-se em cubeta de 50 mm de caminho óptico para medição. Uma amostra branca dos reagentes foi preparada para leitura e espectrofotômetro UV-Vis e foi realizada a medida da absorvância no comprimento de onda de 690 nm.

#### 4.2.11 Materiais Sedimentáveis

A amostra foi colocada em cone Imhoff graduado e deixada em repouso por 45 min. O material sedimentável é medido através da quantidade decantada.

#### 4.2.12 Carbono Orgânico Total (COT)

Foram realizadas as medidas de carbono orgânico total em um analisador de carbono orgânico total. Para o carbono orgânico preparou-se curva de calibração com padrão de biftalato de potássio, cobrindo a faixa de 0 a 500 mg L<sup>-1</sup>. Para o carbono inorgânico (CI) a curva foi preparada com um padrão misto de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na faixa compreendida entre 0 e 500 mg L<sup>-1</sup>.

Preparou-se as amostras com 1 mL de efluente que foi filtrado em membrana (0,45 µm) e diluída com 25 mL com água destilada. Depois de homogeneizar, colocou-se a amostra em câmara em alta temperatura (680°C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Para o carbono inorgânico (CI), foi colocada outra alíquota da amostra no equipamento, em outra câmara de reação com adição de Ácido Clorídrico. O carbono orgânico (CO<sub>2</sub>) foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e determinou-se o COT pela diferença entre CT e CI, segundo a Equação 16.

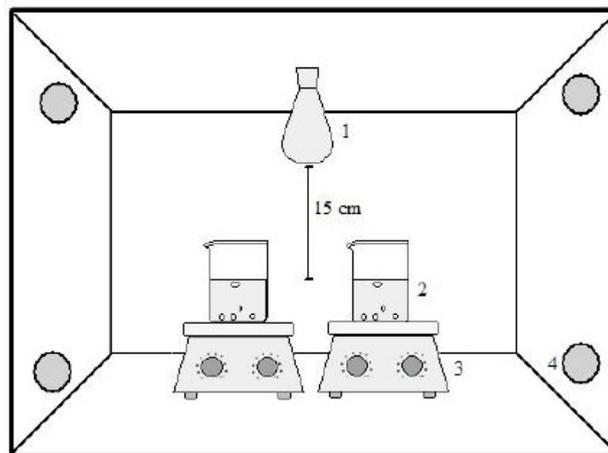
$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (16)$$

### 4.3 Tratamento dos efluentes sob fotocatalise

#### 4.3.1 Unidade de fotocatalise

A unidade de fotocatalise é constituída de uma caixa de madeira com medidas de 80 x 80 x 50 cm (largura, altura e profundidade) contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo de 250 W (PHILIPS HPL – N) fixada na parte superior da caixa a 15 cm das amostras. Nas paredes laterais, foram inseridas quatro ventoinhas para que o efeito do calor produzido pela lâmpada durante as irradiações fosse menor. A Figura 6 apresenta a unidade de irradiação artificial onde foram alocados os dois reatores tipo batelada, de vidro de borossilicato com 600 mL de capacidade cada um sobre os agitadores magnéticos.

**Figura 7 - Unidade de fotocatalise composta pela lâmpada de mercúrio (1), reator fotoquímico com efluente de laticínio (2), agitador magnético (3) e ventoinhas (4)**



Fonte: DE SOUZA (2014)

Segundo de Souza (2014) a unidade foi caracterizada quanto ao espectro de emissão da lâmpada de mercúrio (sem bulbo) com base em espectrômetro portátil VS140-Linear Array Spectrometer- HORIBA JOBIN YVON e pelo espectro de absorção do vidro de borossilicato usado como reator fotoquímico, obtido em um espectrofotômetro Cary 50.

#### 4.4 Degradação fotocatalítica artificial

Avaliou-se as reações de fotodegradação artificial através do efeito do pH (3,0 e natural (6,60)) e da porcentagem de impregnação do ZnO na zeólita NaA. Foram utilizadas 400 mL de amostra do efluente de laticínio, para cada tratamento e antes

de iniciar as reações de fotodegradação, as amostras foram agitadas com agitador magnético por 30 min no escuro para que fosse possível estabelecer o equilíbrio adsorção-dessorção, do catalisador, foi iniciado a irradiação.

Na irradiação, manteve-se temperatura em aproximadamente 20°C e as fotoreações foram de aproximadamente 300 min. As amostras foram armazenadas a -4°C Para posterior análise. As análises foram realizadas em triplicata e para o melhor tratamento obtido foi realizada a reação em triplicata.

#### 4.4.1 Efeito do pH e porcentagem de impregnação de ZnO e NaA

Conforme Garcia et al., (2009) realizou-se avaliação do pH com 400 mL de amostras de efluente de laticínio, com concentração de 0,20 g L<sup>-1</sup> dos catalisadores e tempo de irradiação de 300 min. Avaliou-se o pH natural do efluente que variou entre de 6,60 a 6,80 e o pH igual a 3,0 que foi ajustado pela adição de HCl e NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

As porcentagens de impregnação do catalisador na zeólita estudadas foram de: 5, 10 e 15%. A Tabela 4 apresenta as variações de concentração de catalisador estudados conforme o pH natural (6,6) e pH igual a 3,0.

**Tabela 4 - Testes realizados com variação de impregnação do catalisador na zeólita e de pH**

Tratamento	Catalisador	pH
A	ZnO*	3,0
B	ZnO	6,6
C	Zeólita – NaA**	3,0
D	Zeólita - NaA	6,6
E	5% ZnO na Zeólita	3,0
F	5% ZnO na Zeólita	6,6
G	10% ZnO na Zeólita	3,0
H	10% ZnO na Zeólita	6,6
I	15% ZnO na Zeólita	3,0
J	15% ZnO na Zeólita	6,6

\*ZnO puro, sem impregnação na Zeólita

\*\* Zeólita pura, sem impregnação de catalisador

**Fonte: Autoria própria (2020)**

#### 4.5 Atividade fotocatalítica

Avaliou-se a eficiência da fotodegradação e do catalisador e zeólita estudados a partir da atividade fotocatalítica, com base na: redução de DQO e da ecotoxicidade com bioensaios com *Artemia salina* Leach. A redução de DQO é um fator de grande importância, tendo em vista que indica a oxidação da matéria orgânica, o que afirma a degradação dos contaminantes. E, a ecotoxicidade assegura que houve redução da toxicidade.

#### 4.5.1 Redução da DQO

A determinação da porcentagem da redução de DQO foi realizada com o valor de DQO da amostra de efluente *in natura*, utilizando a Equação 17.

$$\%Redução\ de\ DQO = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100 \quad (17)$$

Em que:

DQO<sub>inicial</sub>: concentração de (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) da amostra *in natura* sem tratamento;

DQO<sub>final</sub>: concentração de (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) da amostra tratada por fotocatalise.

#### 4.5.2 Ecotoxicidade dos efluentes usando *Artemia salina* Leach

Segundo metodologia de Garcia et al., (2013), realizou-se os bioensaios de ecotoxicidade com *Artemia salina* Leach. Os testes foram realizados em triplicata durante 5 dias, com os melhores resultados obtidos para a redução de DQO. Fez-se um controle negativo, apenas com solução salina, e um controle positivo com dicromato de potássio na concentração 1,0 g L<sup>-1</sup>.

Inicialmente, preparou-se 2 L solução salina (23,0 g L<sup>-1</sup> de NaCl em água destilada) e ajustou-se o pH entre 8,0 e 9,0 através de solução de NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>). Esta solução foi mantida sob aeração por 24 horas. Após esse período os cistos de *Artemia salina* Leach foram adicionados a solução salina e deixados sob iluminação e aeração constante por 48 h. Depois da eclosão, colocou-se 10 náuplios de *Artemia salina* Leach em cada tubo de ensaio conforme diluições apresentadas na Tabela 5 e estes foram mantidos com iluminação constante por mais 24 h.

**Tabela 5 - Diluições das amostras para os bioensaios de ecotoxicidade com *Artemia salina* Leach**

Volume (mL)	Porcentagem do Efluente (%)					
	0	15	35	50	75	100
Efluente	0	0,3	0,7	1,0	1,5	2,0
Solução Salina	2,0	1,7	1,3	1,0	0,5	0

Fonte: Aatoria própria (2020)

No último dia, foi avaliada a mortalidade dos náuplios para cada diluição obtendo valores médios de mortalidade, podendo construir curvas de toxicidade (Mortalidade vs. Diluição do efluente). Além disso, determinou-se a concentração letal das amostras (CL50) (concentração necessária para matar 50% dos náuplios) através do ajuste linear das curvas de toxicidade.

#### 4.5.3 Análise Estatística

Aplicou-se um Planejamento Fatorial 2<sup>2</sup> em triplicata, totalizando 12 ensaios, conforme matriz apresentada na Tabela 6. Os valores de pH (3 e 6,60) foram avaliados em função das porcentagens de impregnação do catalisador na zeólita (5 e 15%). O planejamento fatorial é útil quando vários fatores são avaliados simultaneamente, calculando-se os efeitos principais e de interações entre os fatores com um reduzido número de experimentos.

**Tabela 6 - Matriz do Planejamento Fatorial 2<sup>2</sup> com valores codificados e reais das variáveis de estudo**

Variável	Código	-1	+1
pH	x1	3	6,60
% Impregnação	x2	5	15

Fonte: Aatoria própria (2020)

Com os resultados obtidos pelo Planejamento Fatorial 2<sup>2</sup>, avaliou-se a influência do pH e das porcentagens de impregnação do catalisador na zeólita em função da redução de DQO, através da análise de variância (ANOVA) no intervalo de 95% de confiança. A ANOVA foi utilizada para verificar a significâncias das variáveis independentes na fotodegradação. Posteriormente, através do teste F, foi avaliada a significância dos coeficientes de regressão, sendo obtido um modelo matemático, estatisticamente válido, utilizado para prever a redução de DQO no efluente. Através

do modelo matemático, foi plotado o gráfico de superfície de resposta obtido para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

As matrizes de dados codificadas, os cálculos dos coeficientes de regressão, o modelo matemático para representação dos dados experimentais, ANOVA, erros de ajuste (Equação 18) e os erros relativos (Equação 19), gráfico de valores previstos versus valores observados, gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno foram construídos utilizando o software Excel.

$$\text{Erro de ajuste} = Y - \hat{Y} \quad (18)$$

$$\text{Erro relativo} = ((Y - \hat{Y})/Y) * 100 \quad (19)$$

Em que:

Y: resposta experimental

$\hat{Y}$ : resposta prevista pelo modelo

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do efluente

A Tabela 7 apresenta os resultados das caracterizações físico-químicas do efluente *in natura* de laticínio e os valores permitidos de cada parâmetro para lançamento deste efluente em corpos hídricos.

**Tabela 7 - Caracterização do efluente in natura e dados padrões de lançamentos de efluentes**

Parâmetros	Amostra	Padrões de Lançamento de Efluentes
pH	6,30	5,0 – 9,0
Turbidez (NTU)	250,00	-
Cor Aparente ( $\mu\text{H}$ )	235,00	-
DBO5 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	711,53	Remoção mínima 60%
DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	1317,50	-
SST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	354,00	-
SSF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	113,00	-
SSV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	241,00	-
Nitrogênio orgânico ( $\text{mg L}^{-1}$ )	14,00	-
Nitrogênio Amoniacal ( $\text{mg L}^{-1}$ )	24,00	20
Fósforo Total (P) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	8,33	-
Materiais sedimentáveis ( $\text{mL L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) 1)	10	Até 1,0
Cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	625,00	-
Óleos e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ )	75,00	50
COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3815,70	-

Segundo Resolução CONAMA N°430/2011 sobre padrões de lançamento de efluentes (MMM, 2011).

O pH do efluente analisando foi de 6,3 estando na faixa de lançamento de efluente. O pH é uma variável importante e deve estar na faixa compreendida de 5 a 9 para o melhor desempenho dos micro-organismos que realizam a fermentação anaeróbia que diminui a demanda bioquímica de oxigênio (PEREIRA; CAMPOS; MOTERANI, 2009).

Em relação a turbidez, o seu efeito quando elevada pode reduzir as taxas de fotossíntese e causar desequilíbrios na cadeia alimentar e provocar danos em todo o ecossistema aquático (BRAGA *et al.*, 2005). A cor pela estética, junto com a turbidez, torna a água imprópria para consumir ou para ser usada por outras indústrias (DE MACEDO, 2007).

As demandas químicas (DQO) e bioquímica (DBO) de oxigênio apresentaram valores bem acima do permitido pelos parâmetros de lançamento de efluentes líquidos, e estes são dados de identificação de degradação da matéria orgânica.

Relacionando os valores de DBO/DQO, obteve-se o valor de 0,540 para o efluente. Valores próximos a 0,5, indicam que há presença de compostos que podem ser degradados (SAMANAMUD, 2011).

Referente aos sólidos totais o valor obtido foi de 354 mg L<sup>-1</sup>, estando abaixo do valor permitido (500 mg L<sup>-1</sup>). Os sólidos podem carregar compostos tóxicos que prejudicam a reprodução de animais aquáticos (BRAGA et al., 2005). Em relação ao nitrogênio orgânico e amoniacal, a resolução prevê limite apenas para o amoniacal, sendo que o valor obtido acima do valor permitido. Embora o nitrogênio seja fundamental para o crescimento e desenvolvimento de muitos microrganismos, quando em excesso pode provocar a eutrofização (por exemplo, pelo desenvolvimento em excesso de microalgas) (BRAGA et al., 2005).

O fósforo, assim como o nitrogênio, quando em excesso em um efluente também pode provocar a eutrofização. Segundo Von Sperling (2005), os efluentes sanitários apresentam em média concentração de fósforo de 8,1 mg L<sup>-1</sup> e em trabalho desenvolvido por Mendonça et al., (2012) as concentrações para as águas brutas de laticínios apresentam valores semelhantes, sendo que no efluente em estudo obteve um valor de 8,33 mg L<sup>-1</sup>.

Os materiais sedimentáveis obteve-se valor acima do permitido (até 1 mL L<sup>-1</sup>), sendo 10 mL L<sup>-1</sup> para o efluente. A concentração de cloreto foi de 625 mg L<sup>-1</sup> para a amostra. Segundo resolução do CONAMA o valor permitido é de 250 mg L<sup>-1</sup>, dessa forma, o valor estava acima do estipulado pela legislação. A presença de cloreto influencia na DQO e são indicadores diretos de poluição, visto que, não são encontrados na natureza e ambientes aquáticos (DE MACEDO, 2007).

Para os óleos e graxas, a legislação permite até 50 mg L<sup>-1</sup>, logo, para a amostra de efluente, o valor estava acima do permitido, 75 mg L<sup>-1</sup>. No caso da análise de carbono orgânico total obteve-se o valor de 3815 mg L<sup>-1</sup> para amostra. Comparando-se com o trabalho realizado por Costa et al., (2016) o qual obteve valor de 1233.33 mg L<sup>-1</sup> para efluente de indústria de laticínio nota-se que o valor obtido estava elevado.

Após a caracterização físico-química verifica-se que o efluente, trata-se de um efluente altamente contaminado com alta carga orgânica e que está acima dos valores

permitidos pela legislação e precisa de tratamento antes de ser lançado ao meio ambiente. Assim, avaliando-se principalmente DQO, DBO e óleos e graxas, torna-se possível avaliar o efluente pela fotocatalise, alternativa não convencional, com alta eficiência e que geram espécies com elevado poder oxidante, oxidando grande variedade de compostos orgânicos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons orgânicos (DIAS *et al.*, 2018).

## 5.2 Degradação fotocatalítica artificial do efluente

Após a reação de fotocatalise, com o efluente degradado foi analisado a redução de DQO e com o melhor resultado, ou seja, com a condição de máxima porcentagem de redução foi possível realizar a análise de ecotoxicidade usando o microcrustáceo *Artemia salina* Leach.

### 5.2.1 Redução da DQO para o efluente *in natura*

De acordo com os resultados observados na Tabela 8 nota-se que os valores de redução variaram conforme o pH e a porcentagem de impregnação do catalisador na zeólita. O melhor resultado é referente ao tratamento realizado com 15% de ZnO em pH natural (Tratamento j), com uma redução de 67,77% de DQO e 424,67 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Conforme estudo de Samanamud (2011), com a realização de POA e sistema biológico (lodo ativado), utilizando o mesmo catalisador deste trabalho (ZnO), porém fotoirradiado por luz solar, obteve-se redução de DQO de 87,4% para efluentes de laticínio. Nota-se que a redução foi de aproximadamente 20% maior que a obtida para esse estudo, aplicando os dois tipos de tratamento, o POA e biológico.

A Tabela 8 apresenta os resultados de DQO do efluente após degradação fotocatalítica no tempo de 5h, variando a porcentagem de impregnação de catalisador na Zeólita e o pH do efluente. Os valores estão em numeral (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) e em porcentagem (%).

**Tabela 8 - Resultado de DQO do efluente após fotocatalise no tempo final de 5h**

Tratamento	Catalisador	pH	DQO (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	Redução DQO (%)
A	ZnO*	3,0	586,33 ± 0,00	55,50
B	ZnO	6,6	583,00 ± 4,71	55,75
C	Zeólita – NaA**	3,0	646,33 ± 4,71	50,94
D	Zeólita - NaA	6,6	576,33 ± 9,43	56,26
E	5% ZnO na Zeólita	3,0	618,00 ± 7,07	53,09
F	5% ZnO na Zeólita	6,6	596,33 ± 9,43	54,74
G	10% ZnO na Zeólita	3,0	618,00 ± 7,07	53,09
H	10% ZnO na Zeólita	6,6	589,67 ± 9,43	55,24
I	15% ZnO na Zeólita	3,0	639,67 ± 4,71	51,45
J	15% ZnO na Zeólita	6,6	424,67 ± 7,07	67,77

\* Catalisador puro, sem impregnação na Zeólita

\*\* Zeólita pura, sem impregnação de catalisador

**Fonte: Autoria própria (2020)**

Para a melhor condição obtida nesse estudo (Tratamento J) foram realizadas análises, do efluente já tratado, de Turbidez, DQO, COT e pH sendo que os resultados obtidos estão escritos na Tabela 9.

**Tabela 9 - Comparação dos resultados de caracterização de efluente antes e após o tratamento J e os padrões de lançamento de efluentes**

Parâmetro	Antes tratamento	Após tratamento	Padrões de Lançamento de Efluentes
Turbidez (NTU)	250,00	79,33 ± 1,15	-
DQO (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	1317,50	424,67 ± 7,07	-
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	3815,70	1580,20 ± 182,68	-
pH	6,30	7,46 ± 0,01	5,00 – 9,00

**Fonte: Autoria própria (2020)**

Nota-se que os valores de turbidez, DQO e COT diminuíram com o tratamento fotocatalítico, enquanto que o pH aumentou. Todos esses parâmetros são fundamentais no tratamento de efluentes. A redução da turbidez indica que houve diminuição de sólidos em suspensão, ocorrendo maior passagem de luz solar e com isso os microrganismos fotossintetizantes serão beneficiados (BORGES; COSTA; GONTIJO, 2019). O pH na atividade fotocatalítica é um dos pontos mais importantes, visto que, influencia na adsorção e dissociação do composto (efluente) (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; SALAZAR, 2009).

Para a análise de COT, nota-se redução de 58,59%, o que indica uma boa remoção de carbono orgânico total presente nas águas. A remoção de COT indica remoção de microcontaminantes orgânicos (DANTAS *et al.*, 2014). Salazar (2009), obteve remoção de 38,31% aplicando POA como pré-tratamento de efluente de laticínio em um tempo de 3 horas, usando TiO<sub>2</sub>.

Com o intuito de analisar o comportamento do efluente frente a porcentagem de redução de DQO e a repetibilidade das reações, foi realizada a reação fotocatalítica, do melhor tratamento (15% ZnO e pH 6,6) em triplicata analisando a DQO após ½, 1, 2, 3, 4 e 5 h de reação. Os resultados estão expostos na Tabela 10.

**Tabela 10 - Porcentagem de redução de DQO para cada tempo de exposição no reator fotocatalítico**

Tempo de exposição (h)	Redução DQO (%)			
	1	2	3	Média
0,5	28,49	28,23	28,49	28,41
1	37,90	37,63	37,37	37,63
2	48,12	47,5815%	48,12	47,94
3	15,54	55,91	56,18	42,55
4	64,52	64,78	64,19	64,50
5	68,28	68,55	68,82	68,55

**Fonte: Autoria própria (2020)**

Observando os resultados da Tabela 8 e 10 das porcentagens de redução de DQO nota-se que se chegou em 67,77 e 68,55, respectivamente. Isso indica e confirma que a triplicata foi representativa para este tratamento e a eficiência do tratamento fotocatalítico para efluente lácteo.

Entre o tempo no intervalo de 4 a 5 horas observa-se uma diminuição na porcentagem de inibição de DQO indicando que a reação pode estar entrando em equilíbrio nesse tempo.

Comparando-se os resultados conquistados com os realizados pelo método tradicional no laticínio em julho a setembro de 2019, tem-se o acompanhamento analítico e visual do sistema. Pelo acompanhamento analítico tem-se os resultados de DQO e de pH, os quais são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11 - Resultados de DQO e pH conquistados pelo método tradicional em laticínio**

Parâmetro	<i>In Natura</i>	Saída da 1ª lagoa	Saída da 2ª lagoa	Saída da 3ª lagoa (final)	Parâmetro Legal (IAP)	Remoção de DQO (%)
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	8595	3590	2298	1848	≤ 200	78,50
	10175	2000	1335	570	≤ 200	94,40
	11630	1590	800	600	≤ 200	94,84
pH	-	7,10	8,10	8,20	Entre 5 – 9	-
	-	7,00	7,90	8,10	Entre 5 – 9	-
	-	7,40	8,60	8,70	Entre 5 – 9	-

Fonte: Autoria própria (2020)

Segundo Resolução CONAMA n° 430/2011 as condições e padrões para lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora devem estar com pH entre 5 e 9 (TEIXEIRA, 2011). Para a DQO, o valor permitido conforme Resolução CEMA 070/09, para laticínios é de 200 mg L<sup>-1</sup> (PARANÁ, 2009).

Nota-se que os valores de pH tanto para o tratamento fotocatalítico (7,46) quanto o tradicional (8,00) já realizado no laticínio aumentou após tratamento. O pH é um dos parâmetros mais importantes da atividade fotocatalítica, influenciando na adsorção e dissociação do substrato (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; SALAZAR, 2009).

Quanto aos valores de redução de DQO nota-se a necessidade de tratamento complementar, e um desses tratamentos é o fotocatalítico, o qual se mostrou com elevada eficiência de redução (tempo de exposição de 5 h, 68,55% de redução) durante a execução do trabalho. Salazar (2009), em seu trabalho com fotocatalise heterogênea usando dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), para tratamento de efluente lácteo, com um tempo de reação de 180 min (3 h), pH de 5, obteve-se redução de 54,77 ± 1,66 %. De Abreu *et al.*, (2013), conquistaram remoção de DQO com eficiência de 80% com processo oxidativo avançado usando fotólise UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ZnO no tratamento de efluentes de laticínios.

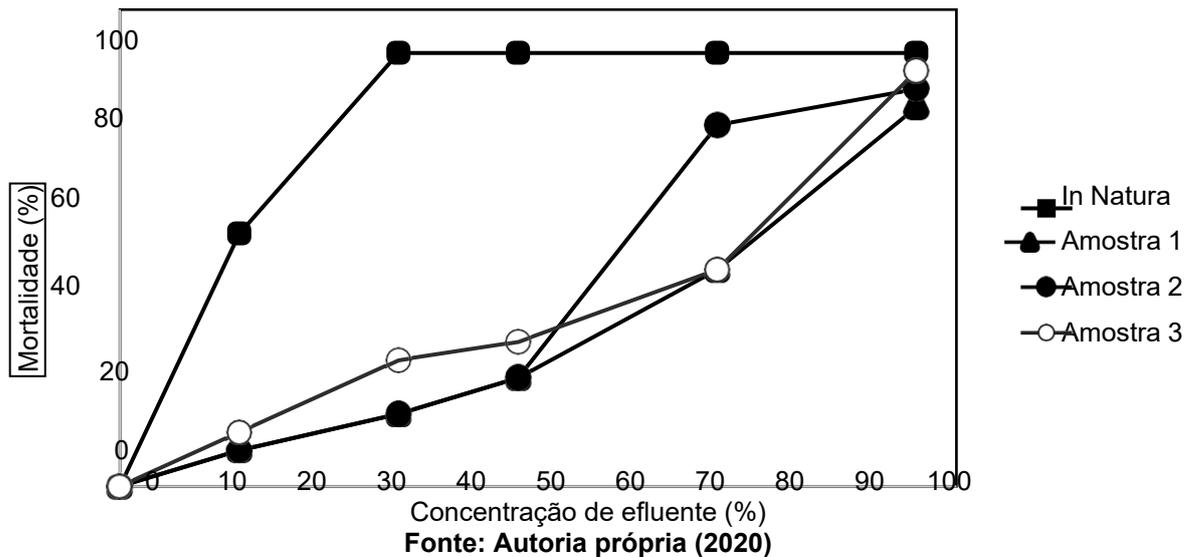
Quanto ao catalisador ZnO, nota-se que foi muito eficiente, visto o percentual de redução obtido (68,55%). No trabalho desenvolvido por Salazar (2009) em efluentes lácteos com fotoirradiação solar com placa de TiO<sub>2</sub> e tempo de 3 h obteve-se redução de DQO de 55%. Resultados inferiores foram obtidos por Carrocci (2009) com fotoirradiação solar com placa TiO<sub>2</sub> no pré-tratamento de vinhaça de destilaria de álcool, chegando a uma redução de 45,4%.

### 5.2.2 Ecotoxicidade dos efluentes usando *Artemia salina* Leach

Com o melhor resultado (tratamento J) do tratamento fotocatalítico, em termos de redução de DQO, realizou-se testes de toxicidade aguda através de bioensaios com *Artemia salina* Leach. Os testes foram realizados em triplicata para o efluente tratado (Amostras 1, 2 e 3).

A Figura 8 apresenta as curvas de toxicidade para o efluente *in natura* e para o efluente após tratamento fotocatalítico com o catalisador ZnO/NaA (Amostras 1, 2 e 3). Os valores de mortalidade (%) de náuplios de *Artemia salina* Leach, são dados em função da concentração de efluente (% v/v ou m/m) e também estão expressos na Tabela 12.

**Figura 8 - Porcentagem de mortalidade de *Artemia salina* Leach em função da concentração do efluente de laticínio**



**Tabela 12 - Porcentagem de mortalidade de *Artemia salina* Leach em função da concentração do efluente de laticínio em cada triplicata do tratamento J**

[ ] de efluente (%v/v ou m/m)	% de mortalidade de <i>Artemia salina</i> Leach				
	<i>In Natura</i>	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	58,33	8,33	8,33	12,50	9,72
35	100,00	16,67	16,67	29,17	20,84
50	100,00	25,00	25,00	33,33	27,78
75	100,00	50,00	83,33	50,00	61,61
100	100,00	87,50	91,67	95,83	91,67

Fonte: Autoria própria (2020)

Nota-se que em concentração de efluente zero, ou seja, somente com solução salina, a mortalidade foi de 0% para todas as amostras e que para o efluente *in natura*, a partir de 35% de efluente, a mortalidade foi de 100%. Para as três amostras o resultado foi bem próximo, sendo que em 75% de efluente, chegou-se em 50% de mortalidade de náuplios de *Artemia salina Leach*.

A partir da regressão linear das curvas de toxicidade determinou-se o LC50 para o tratamento *in natura* e para o efluente após tratamento fotocatalítico em triplicata (Amostras 1, 2 e 3), os quais são apresentados na Tabela 13. O LC50 indica a concentração letal em porcentagem de efluente que provoca morte de 50% de náuplios em 24 horas de contato. Quando se tem um LC50 muito baixo significa que o efluente é muito tóxico e para os casos de LC50 alto indica toxicidade reduzida, visto que, maior quantidade de efluente é necessária para provocar a morte de 50% de náuplios.

**Tabela 13 - Regressões lineares, com equações da reta e LC50**

	Equação da reta	LC50 (%)
<i>In Natura</i>	$y = 0,8418 \cdot x + 37,806$	14,49
Amostra 1	$y = 0,8413 \cdot x - 7,3097$	68,12
Amostra 2	$y = 1,0132 \cdot x - 8,936$	58,17
Amostra 3	$y = 0,8732 \cdot x - 3,2153$	60,94

**Fonte: Autoria própria (2020)**

Nota-se que para o efluente *in natura* o valor de LC50 é muito baixo (14,49%), indicando alta toxicidade do efluente, pois é necessária essa concentração de efluente para provocar a morte de metade dos náuplios presentes na amostra. Enquanto que, para as três amostras que foram realizados os testes, os valores ficaram próximos uns dos outros e houve aumento da concentração letal, indicando que a toxicidade do efluente foi reduzida com o tratamento fotocatalítico e este foi eficiente, chegando ao melhor índice com o valor de 68,12%.

O trabalho de Machado (2011) no tratamento de efluente lácteo, com base em estações de tratamento compostas por tanques de tratamento físico-químico e tratamento biológico, obteve LC50 para efluente *in natura* de 12,37% e após tratado o valor foi para 40,87%. Neste trabalho, somente com o tratamento fotocatalítico chegou-se em índice de 14,49 para 68,12%.

O estudo realizado por De Souza (2014), avaliando a toxicidade aguda com *Artemia salina Leach* em efluente têxtil *in natura* (sem tratamento), atingiu-se

concentração letal (LC50) igual a 27,59%. Assim, é possível comparar a toxicidade de efluente têxtil com o efluente de laticínio, ambos in natura, e vê-se que o efluente lácteo é praticamente duas vezes mais tóxico.

### 5.2.3 Análise Estatística

Para a análise estatística do Planejamento Fatorial 22 considerou-se significativos os parâmetros com p-valores menores que 5% ( $p < 0,05$ ). A Tabela 14 que apresenta os efeitos dos fatores sobre a redução de DQO, indica que o pH e a impregnação são estatisticamente significativas a 5% de significância. O pH exerceu um efeito de 19,4% na redução de DQO, enquanto a impregnação possui efeito de 32,2% na somatória dos efeitos e o efeito de 2ª ordem da interação entre as variáveis 1 e 2 exerce 48,3% sobre a somatória de todos os efeitos.

**Tabela 14 - Estimativa dos efeitos para a redução de DQO**

Fator	Efeito	Efeito <sup>2</sup>	Efeito (%)
x1	5.70	32.46	19.4
x2	7.34	53.83	32.2
x1 x2	8.98	80.69	48.3
Soma		166.98	100

X1: pH; x2: impregnação (%)

**Fonte: Autoria própria (2020)**

Também foram calculadas as variâncias experimentais (média ponderada das variâncias calculadas), variância de um efeito, erro de um efeito e erro experimental (a partir da raiz quadrada da variância experimental) a partir dos 4 experimentos em triplicata, os quais estão apresentados na Tabela 15. Como cada um dos efeitos foi calculado com 2 graus de liberdade (GL) nesse planejamento, o total de GL para esse planejamento é 8 GL para os 4 experimentos, assim pôde-se estimar o valor do erro de um efeito com um valor crítico de t com 8 GL.

**Tabela 15 - Variâncias experimentais, variância de um efeito, erro de um efeito e erro experimental**

Parâmetro	Resultado
Variância experimental	0.035
Erro experimental	0.187
Variância de 1 efeito	0.012
Erro de 1 efeito	0.108
Valor de t 8GL a 95%	2.306
Valor t crítico	0.249

**Fonte: Autoria própria (2020)**

Os resultados dos parâmetros apresentados na Tabela 15, mostram que a variância experimental e o erro experimental foram baixos, e que os efeitos que possuem valores em módulo inferior a 0,249, seriam desprezíveis. Com base nos valores dos efeitos apresentados na Tabela 15, concluiu-se que todos os efeitos são significativos e devem ser levados em consideração.

A Tabela 16 descreve os coeficientes do modelo de regressão e respectivo desvio padrão. Para a confirmação da significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada na resposta realizou-se uma análise de variância (ANOVA) conforme ilustrado na Tabela 17, que consiste em uma análise com mais propriedade do efeito das variáveis de entrada sobre a remoção de DQO. O teste F foi altamente significativo, sendo o modelo de primeira ordem adequado para descrever os resultados através da superfície de resposta. F calculado para a regressão é altamente significativo, sendo 270,6 vezes maior que o F tabelado, indicando que não há falta de ajuste para o modelo proposto (Equação 20).

**Tabela 16 - Coeficientes de regressão do Planejamento Fatorial para a redução de DQO**

Fatores	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(3)	p-valor
<b>Média</b>	56.76	0.112	505.03	<0,0001
<b>x1</b>	2.85	0.112	25.34	<0,0001
<b>x2</b>	4.49	0.112	39.96	<0,0001
<b>x1 x2</b>	3.67	0.112	32.64	<0,0001

X1: pH; x2: impregnação (%)

**Fonte: Autoria própria (2020)**

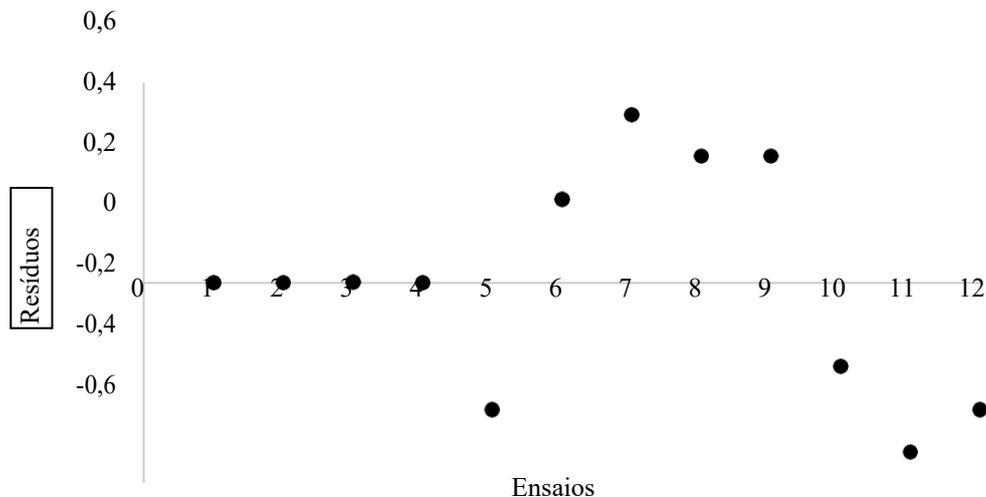
**Tabela 17 - Análise de variância para a redução de DQO**

Fatores	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalculado
Regressão	500.94	3	166.98	1101.57
Resíduos	1.21	8	0.15	
Total	502.15	11		

% variação explicada ( $R^2$ ) = 99.76 %; F3; 8; 0,05 = 4,07.

Fonte: Autoria própria (2020)

Outra condição exigida pelo modelo estatístico utilizado na Análise de Variância é que os erros de ajustamento sejam independentes e normalmente distribuídos. Tais verificações podem ser feitas através do gráfico dos ensaios versus resíduos, conforme apresentado na Figura 9. Com isso, pode-se considerar que as pressuposições do modelo são satisfeitas.

**Figura 9 - Ensaios versus resíduos**

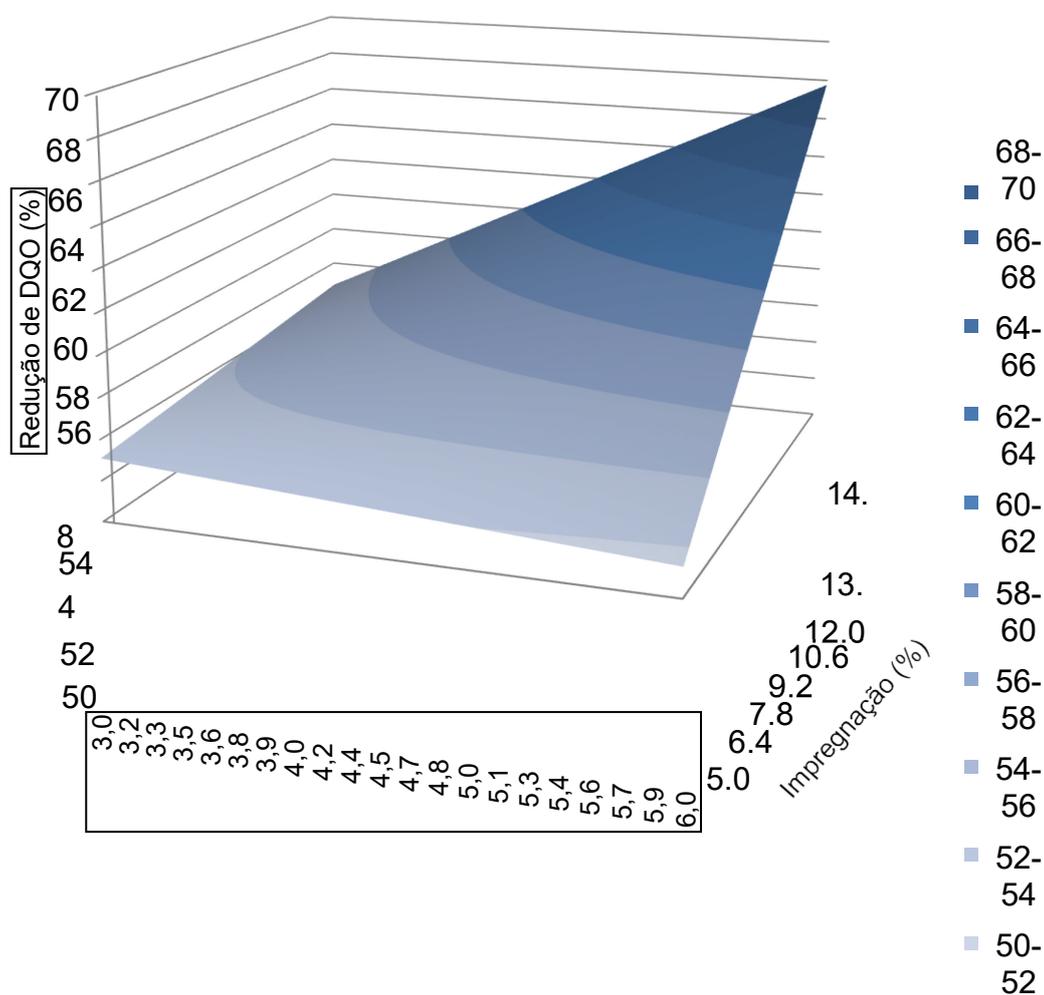
Fonte: Autoria própria (2020)

Com o tratamento estatístico o modelo de primeira ordem, o qual expressa a influência das variáveis independentes para a resposta remoção de DQO é apresentando, baseando-se nos coeficientes de regressão e na análise de resíduos. A Equação 20 representa o modelo completo, uma vez que todas as variáveis foram estatisticamente significativas, sendo  $x_1$  o pH e  $x_2$  a porcentagem de impregnação.

$$\text{Redução da DQO (\%)} = 56,76 + 2,85x_1 + 4,49x_2 + 3,67x_1x_2 \quad (20)$$

Com base nos resultados apresentados na Tabela 17, o modelo (Equação 20) pode ser considerado válido e se ajusta bem aos dados experimentais, visto que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é de 99,76% e o  $F_{cal}$  é pelo menos 3 vezes maior que o  $F_{tab}$ . Assim, ajustando os dados obtidos experimentalmente, o modelo pode ser usado para fins preditivos. Dessa forma, satisfaz-se os requisitos para a construção da superfície de resposta (Figura 10), relacionando as duas variáveis de entrada (pH e porcentagem de impregnação) com a remoção de DQO.

**Figura 10 - Superfície de resposta (a) em função do pH do efluente e da % de impregnação na redução de DQO**



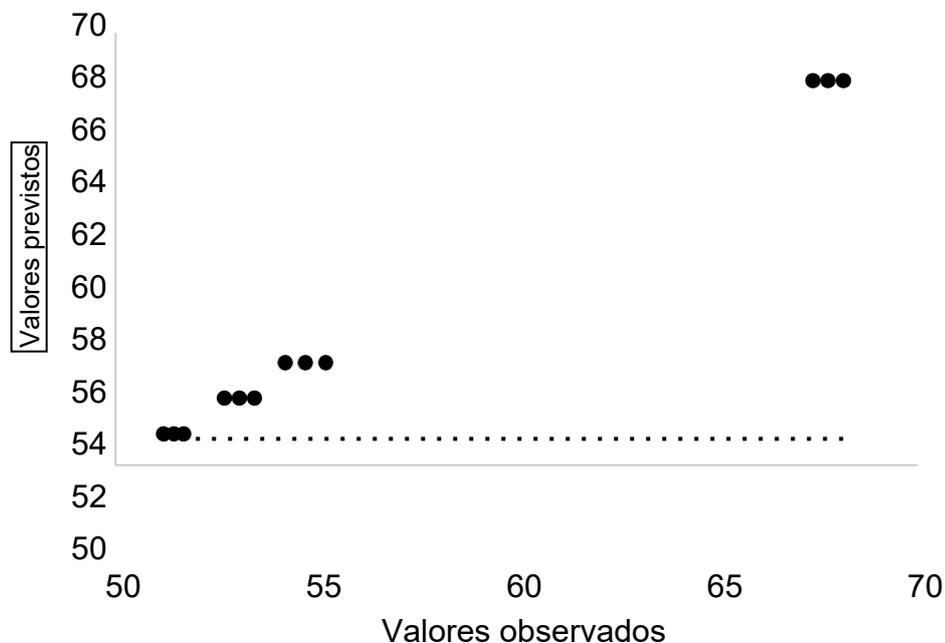
pH  
**Fonte: Autoria própria (2020)**

A partir da Figura 10, gráfico de superfície de resposta gerado pelo modelo, obtém-se as condições de pH e porcentagem de impregnação para a redução de DQO, ou seja, duas variáveis independentes afetaram a resposta.

Entre a porcentagem de impregnação e a redução de DQO percebe-se uma correlação positiva, visto que, quanto maior a porcentagem de impregnação, maior é a redução da DQO do efluente. O pH exerceu efeito menos significativo na resposta, mas verificou-se que em condições próximas à neutralidade também favorecem a redução de DQO. A análise estatística permitiu constatar que há interação entre as variáveis independentes sobre a resposta.

A relação entre os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo associados com a remoção da DQO (%) estão apresentados na Figura 11. Nota-se que os valores possuem boa concordância entre eles como era esperado pelo resultado da ANOVA.

**Figura 11 - Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo para a resposta de remoção da DQO**



**Fonte: Autoria própria (2020)**

A Tabela 18 apresenta os valores experimentais, os previstos pelo modelo codificado, que foram validados pela ANOVA, bem como os erros de ajuste e os erros relativos para cada ensaio do Planejamento Fatorial 2<sup>2</sup>, quantificando a porcentagem do valor experimental menos o previsto pelo modelo em relação ao experimental. Pode-se observar que os erros relativos foram baixos para todos os ensaios, sendo todos inferiores a 1% em módulo.

**Tabela 18 - Matriz do Planejamento Fatorial 2<sup>2</sup> com valores codificados e reais das variáveis de estudo, redução de DQO experimental, prevista pelo modelo codificado e desvios para o Planejamento Fatorial 2<sup>2</sup>**

Ensaio	pH – X1	Impregnação (%) – X2	Redução de DQO experimental	Redução de DQO prevista	Erro de ajuste	Erro relativo (%)
1	-1 (3,0)	-1 (5)	53.09	53.09	0.00	0.00
2	1 (6,6)	-1 (5)	51.45	51.45	0.00	0.00
3	-1 (3,0)	1 (15)	54.74	54.74	0.00	0.01
4	1 (6,6)	1 (15)	67.77	67.77	0.00	0.00
5	-1 (3,0)	-1 (5)	52.71	53.09	-0.38	-0.72
6	1 (6,6)	-1 (5)	51.70	51.45	0.25	0.48
7	-1 (3,0)	1 (15)	55.24	54.74	0.50	0.91
8	1 (6,6)	1 (15)	68.15	67.77	0.38	0.56
9	-1 (3,0)	-1 (5)	53.47	53.09	0.38	0.71
10	1 (6,6)	-1 (5)	51.20	51.45	-0.25	-0.49
11	-1 (3,0)	1 (15)	54.23	54.74	-0.51	-0.93
12	1 (6,6)	1 (15)	67.39	67.77	-0.38	-0.56

**Fonte: Autoria própria (2020)**

Conforme os resultados obtidos, a maior eficiência de redução de DQO, usando ZnO, foi obtida com pH igual a 6,6. Pela análise estatística, conclui-se que pH próximo do natural favorece a redução de DQO e que maiores porcentagens de impregnação de catalisador na zeólita resultam em maior redução de DQO, chegando a 68,55% de remoção com 0,200 g L<sup>-1</sup> em 5 horas.

## 6 CONCLUSÃO

A caracterização físico-química do efluente mostra a necessidade de um tratamento eficiente, visto que valores como pH, turbidez, DQO e COT que são parâmetros fundamentais para tratamento de efluentes industriais estavam acima do permitido pela legislação. Além disso, notou-se que, pela alta carga orgânica, que a fotocatalise é um tratamento complementar, que pode ser aplicado como um polimento final do efluente após o tratamento biológico, visto que, é um processo que gera espécies com alto poder oxidante, permitindo oxidar grande variedade de compostos orgânicos.

A degradação fotocatalítica do efluente *in natura* alterou de maneira positiva as variáveis, turbidez, DQO e COT. O pH teve um pequeno aumento, mas permaneceu dentro da faixa permitida, e está associado com o processo de adsorção. A turbidez, DQO e COT reduziram seus valores após tratamento fotocatalítico, indicando a eficiência do método.

Com a análise estatística foi possível verificar que os valores experimentais de pH e porcentagem de impregnação da zeólita no catalisador tiveram boa relação com os valores previstos pelo modelo. Pelo modelo de primeira ordem gerado, as variáveis foram estatisticamente significativas, é válido e se ajusta bem aos dados experimentais ( $R^2$  igual a 99,76%;  $F_{cal} 3x > F_{tab}$ ). Com o gráfico de superfície de resposta, nota-se que o pH próximo do natural (6,6) favorece a redução de DQO e maiores porcentagens de impregnação de catalisador na zeólita resultam em maior redução de DQO.

Dessa forma, o tratamento fotocatalítico usando ZnO como catalisador e NaA como zeólita na condição de pH de 6,6 e porcentagem de impregnação de ZnO na NaA de 15% em um tempo de 5 horas foi eficiente na remoção de matéria orgânica e redução de toxicidade do efluente lácteo. Assim, esse tratamento poderia ser empregado como tratamento auxiliar ao que já se tem no setor lácteo, pois apresenta grandes potenciais de aplicação para tratamento de águas residuárias do setor laticinista.

## REFERÊNCIAS

- ALIANÇA LÁCTEA SUL BRASIL. **Aliança Láctea Sul Brasil**. Disponível em: <<http://www.aliancalactea.org.br/dados-da-regiao/parana/>>. Acesso em: 12 ago. 2020.
- ALMEIDA, E. J. M. DE; GROSSI, L. J. **Estudo do processo de tratamento de água da indústria de laticínio** Universidade Federal de Alfenas, 2014.
- ALVES, M. P. *et al.* Soro De Leite: Tecnologias Para O Processamento De Coprodutos. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 69, n. 3, p. 212, 2014.
- ANA. **Estudo da ANA aponta perspectiva de aumento do uso de água no Brasil até 2030**. Disponível em: <<https://www.ana.gov.br/noticias/estudo-da-ana-aponta-perspectiva-de-aumento-do-uso-de-agua-no-brasil-ate-2030#:~:text=Webinars-,Estudo da ANA aponta perspectiva de aumento do,água no Brasil até 2030&text=A cada segundo são utilizados,2.083 metros cúbicos>>. Acesso em: 12 ago. 2020.
- ARAÚJO, K. S. DE *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.
- AZZOLINI, J. C.; FABRO, L. F. Monitoramento da eficiência do sistema de tratamento de efluentes de um laticínio da região meio-oeste de santa catarina. **Unoesc & Ciência - ACET**, v. 4, n. 1, p. 43–60, 2013.
- BARBOSA, B. B. C. DE C. *et al.* A Inovação Ambiental em Laticínios Segundo seus Gestores: Um Estudo na Região do Alto Paranaíba-MG. **Revista de Administração, Sociedade e Inovação**, v. 5, n. 3, p. 38–54, 2019.
- BERTOLETTI, E. **Controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no estado de São Paulo**. 2. ed. São Paulo: CETESB, 2008.
- BORGES, T. N.; COSTA, R. M.; GONTIJO, H. M. Caracterização do efluente de uma indústria de laticínios: proposta de tratamento. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 1, p. e5081742, 2019.
- BOSCO, W. D. **Programa de produção mais limpa em uma indústria de laticínios de médio porte**. Florianópolis: [s.n.]. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/124925>>.
- BOUDENNE, J. L.; CERCLIER, O. Performance of carbon black-slurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 494– 504, 1999.
- BRAGA, B. *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo: [s.n.].

BRASIL. **Legislação Ambiental Básica**. UNESCO ed. Brasília: [s.n.].

BRASIL. **Projeções Do Agronegócio Brasil 2014/15 a 2024/25 Projeções de Longo Prazo** Brasília DF Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, , 2015.

BRIÃO, V. B. **Estudo de prevenção à poluição em uma indústria de laticínios**. [s.l.] Universidade Estadual de Maringá, 2000.

BRITES NOBREGA, F. DE F. **Síntese de fotocatalisadores suportados em zeólita do tipo NaX utilizando Nb, Zn e Fe para tratamento de efluentes por processo oxidativo avançado**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado E Sua Aplicação Ambiental. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, p. 36– 47, 2012.

BRUM, L. F. W.; JÚNIOR, L. C. O. S.; BENEDETTI, S. **Reaproveitamento de 1 Água de Processo e Resíduos da Indústria de Laticínios** International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo: [s.n.].

BUSS, D. A.; HENKES, J. A. Estudo Dos Impactos Ambientais Causados Por Laticínios Com Foco No Reaproveitamento Dos Resíduos Gerados. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 3, n. 2, p. 384–395, 2015.

CAMPOS, C. M. M. *et al.* Avaliação da eficiência do reator UASB tratando efluente de laticínio sob diferentes cargas orgânicas. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 6, p. 1376–1384, 2004.

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.

CARROCCI, J. S. **Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO<sub>2</sub> Fotoirradiada por Luz Solar como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico**. [s.l.] Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2009.

CARVALHO, F.; PRAZERES, A. R.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. **Science of the Total Environment**, v. 445–446, p. 385–396, 2013.

CHAIR; AWWA; APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington: American Public Health Association, 2017.

CIRINO, M. M. M.; ROCHA, L. M.; SILVA, M. R. A. DA. Tratamento de efluentes aplicando combinações de processos convencionais e processos oxidativos avançados. **Revista Augustus**, v. 24, n. 1981–1896, p. 24–37, 2020.

COSTA, C. R. *et al.* A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

- COSTA, J. V *et al.* Redução da carga orgânica do efluente de laticínios usando o processo feton. **V Congresso Estadual de Iniciação Científica e Tecnológica do IF Goiano**, p. 1–2, 2016.
- DA SILVA, R. R.; DE SIQUEIRA, E. Q.; NOGUEIRA, I. DE S. Environmental impacts of dairy effluent on waterway in the pomba river basin. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 2, p. 217–228, 2018.
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2–3, p. 317– 322, 2004.
- DANTAS, A. B. *et al.* **Eficiência de remoção de carbono orgânico total em Eta De Ciclo Completo No Tratamento De Água Superficial Contaminada – Estudo De Caso**. São Carlos - SP: [s.n.].
- DE ABREU, P. *et al.* Desempenho do processo oxidativo fotocatalítico (uv/h<sub>2</sub>o<sub>2</sub>/zno) no tratamento e esterilização de efluentes de laticínio. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 35, n. 1, p. 75–81, 2013.
- DE MACEDO, J. A. B. **Águas e Águas**. 3. ed. Juiz de Fora: [s.n.].
- DE SOUZA, R. P. **Fotodegradação Artificial e Solar de Efluente Têxtil: Avaliação da Atividade Fotocatalítica dos Catalisadores TiO<sub>2</sub>, ZnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. [s.l.] Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.
- DIAS, F. F. *et al.* Tratamento de efluente da indústria de laticínios aplicando processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV). **Revista GEAMA - Ciências Ambientais e Biotecnologia**, v. 4, n. 3, p. 010–015, 2018.
- EMATER. **Região Sudoeste promove trabalhos em Bem-Estar Animal para bovinocultura**. Disponível em: <<http://www.emater.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=5626>>. Acesso em: 12 ago. 2020.
- ERIC, J. R. **Eletech Research**. [s.l: s.n.].
- FABRIS, S. C. **Estudo da toxicidade e biodegradabilidade de diferentes efluentes reais de uma agroindústria**. [s.l.] Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016.
- FAGUNDES, C. M. C.; VEIGA, L. B. E.; DE SOUZA, S. L. Q. Produção Mais Limpa em uma indústria de laticínios: boas práticas de gestão ambiental. **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro**, v. 1, p. 45–63, 2020.

FAO. **FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION**. Disponível em: <<http://www.fao.org/home/en/>>. Acesso em: 23 maio. 2020.

FAVARETTO, D. P. C. *et al.* Análise Técnica Do Processo De Tratamento De Efluentes De Empresa De Laticínios Da Região De Passo Fundo/Rs. **Revista CIATEC-UPF**, v. 7, n. 2, p. 18, 2015.

FERNANDES, L.; MINHOTO, M. A produção primária e a quantidade de oferta alimentar de carne, ovos e leite a nível mundial. **Actas Iberoamericanas de Conservación Animal**, v. 13, p. 60–70, 2019.

FLORÊNCIO, T. DE M.; MALPASS, G. R. P. A Brief Explanation about Environmental Licenses in Brazil. **The Nexus - American Chemical Society**, 2014.

FUGITA, S. **Fundamentos do controle de poluição das águas**, 2018. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. DA. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1081–1085, 2002.

GANJU, S.; GOGATE, P. R. A review on approaches for efficient recovery of whey proteins from dairy industry effluents. **Journal of Food Engineering**, v. 215, p. 84–96, 2017.

GARCIA, J. C. *et al.* Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. **Solar Energy**, v. 83, n. 3, p. 316–322, 2009.

GARCIA, J. C. *et al.* Toxicity assessment of textile effluents treated by advanced oxidative process (UV/TiO<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in the species *Artemia salina* L. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 3, p. 2179–2187, 2013.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Disponível em: <<http://xa.yimg.com/kq/groups/24138517/1421219182/name/Apostila+-+Tratamento+de+efluentes+industriais.pdf>>. Acesso em: 22 maio. 2020.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 6, p. 67–73, 1996.

HOFFMANN, J. P. Wastewater treatment with suspended and nonsuspended algae. **Journal of Phycology**, v. 34, n. 5, p. 757–763, 1998.

IMMING, J. O. **Higienização na Indústria de Alimentos**. Porto Alegre/RS: [s.n.]. Disponível em: <<http://ir.obihiro.ac.jp/dspace/handle/10322/3933>>.

JERONIMO, C. E. *et al.* Qualidade Ambiental E Sanitária Das Indústrias De Laticínios Do Município De Mossoró-Rn. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 7, n. 7, p. 1349–1356, 2012.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 6. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

KANJWAL, M. A. *et al.* Hybrid matrices of ZnO nanofibers with silicone for high water flux photocatalytic degradation of dairy effluent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 181, p. 495–500, 2016.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, n. 2–3, p. 195–202, 2006.

LIDE, D. R. Physical constants of inorganic compounds. In: RATON, B. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 71. ed. [s.l.] FL: CRC Press, 1991. p. 4/116-4/118.

MACHADO, V. V. B. **Análise ecotoxicológica e química da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de laticínios em Goiás**. [s.l.] Universidade Federal de Goiás, 2011.

MAGALHÃES, D. DE P.; FILHO, A. DA S. F. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. In: **Oecol. Bras.** [s.l.: s.n.]. v. 12p. 355–381.

MAHMOUD, S. A.; FOUAD, O. A. Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 136, p. 38–43, 2015.

MALATO, S. *et al.* Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1–15, 2002.

MALATO, S. *et al.* Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. **Catalysis Today**, v. 122, n. 1–2, p. 137–149, 2007.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Constantes Elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 810–815, 2010.

MENDONÇA, H. V. DE *et al.* Remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuárias de laticínios por sistemas alagados construídos operando em bateladas. **Revista Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Sciencegua**, v. 7, n. 2, p. 75–87, 2012.

MEZZADRI, F. P. Bovinocultura de leite - prognóstico ano 2017/2018. **Departamento de Economia Rural. Relatório Técnico**, v. 41, p. 3313–4102, 2019.

MEZZADRI, F. P. **Pecuária de leite** Departamento de Economia Rural - DERAL Governo do Estado do Paraná, 2020.

(MMM). **Resolução N 430, de 13 de maio de 2011** Brasília Ministério do Meio Ambiente Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011.

MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, S. R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 1, p. 162–170, 2008.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. **Esgoto Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção** PROSAB - Programa de Pesquisa em Saneamento Básico Rio de Janeiro, 2009.

MURCIA, J. J. *et al.* Study of the effectiveness of the flocculation-photocatalysis in the treatment of wastewater coming from dairy industries. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 358, p. 256–264, 2018.

NAIME, R.; GARCIA, A. C. Utilização de enraizadas no tratamento de efluentes agroindustriais. **Estudos tecnológicos**, v. 1, p. 9–20, 2005.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Processos Oxidativos Avançados - Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. [s.l: s.n.]. v. 01

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

OLIVEIRA, A. G. *et al.* Decontamination and disinfection of wastewater by photocatalysis under UV/visible light using nano-catalysts based on Ca-doped ZnO. **Journal of Environmental Management**, v. 240, n. March, p. 485–493, 2019.

OLIVEIRA, I. DOS S. **Integração do tratamento microbiológico co células imobilizadas e tecnologias emergentes (processos oxidativos avançados) para o tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

PARANÁ. **CEMA 070/09**, 2009. Disponível em: <[http://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/listarAtosAno.do?action=abrirAnexo&nomeArquivoAnexado=anexo151792\\_37606.pdf](http://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/listarAtosAno.do?action=abrirAnexo&nomeArquivoAnexado=anexo151792_37606.pdf)>

PEIXOTO, A. L. DE C. *et al.* Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de fenton, por meio de modelo matematico empírico gerado com planejamento fatorial completo. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1641–1647, 2008.

PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; MOTERANI, F. Efeitos do pH, acidez e alcalinidade na microbiota de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando efluentes de suinocultura. **Revista Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 4, n. 3, p. 445–458, 2009.

PERGHER, S. B. C. *et al.* Remoção de Cu<sup>+2</sup> de soluções aquosas em zeólita NaX: efeito da granulometria. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 397–401, 2005.

PIMENTEL, M. P. *et al.* O Uso de *Artemia* sp. como Organismo-Teste para Avaliação da Toxicidade das Águas Residuárias do Beneficiamento da Castanha de Caju Antes e Após Tratamento em Reator Biológico Experimental. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 6, n. 1, p. 15–22, 2011.

POKRYWIECKI, T. S. *et al.* Evaluation of treatment process of dairy effluent. **Revista Acadêmica Ciência Agrária Ambiental**, v. 11, p. 155–161, 2013.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 64–68, 2006.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.

PRADO, M. C. DO; CABANELLAS, C. F. G. **Eficiência Do Sistema Alagado Construído No Ultrafiltração E Filtro Biológico Jornada Científica e VI FIPA do CEFET Bambuí Bambuí**. Bambuí: [s.n.].

RAJESH BANU, J. *et al.* Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. **Solar Energy**, v. 82, n. 9, p. 812–819, 2008.

REGHELIM, M.; RIGHI, E. Reaproveitamento de Resíduo: Alternativas para o Soro do Queijo Residue Reuse: Alternatives to Cheese Serum. 2018.

REUTERGARDH, L. B.; IANGPHASUK, M. **Chemosphere**. [s.l.: s.n.].

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

RIBEIRO, K. Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton. p. 185, 2009.

RIGO, R. T. *et al.* A new procedure for a zeolite synthesis from natural clays. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 21–25, 2009.

RONCO, A. E. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de águas**. [s.l.: s.n.].

SALAZAR, R. F. DOS S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

SALAZAR, R. F. S.; FILHO, H. J. I. Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UVsolar) para o pré-tratamento de afluente lácteo. **Augm Domus**, v. 1, n. 0, p. 27–44, 2010.

SALGADO, B. C. B. *et al.* Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 1–8, 2009.

SAMANAMUD, G. R. L. **Estudo da Aplicação de ZnO Fotoirradiado com Luz Solar no Tratamento de Efluentes de Laticínios**. [s.l.] Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2011.

SAPKOTA, A. *et al.* Zinc oxide nanorod mediated visible light photoinactivation of model microbes in water. **Nanotechnology**, v. 22, n. 21, p. 215703, 2011.

SARAIVA, C. B. *et al.* Consumo de água e geração de efluentes em uma indústria de laticínios. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 64, n. 367/368, p. 10–18, 2009.

SHAHADAT, M. *et al.* Titanium-based nanocomposite materials: A review of recent advances and perspectives. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 126, p. 121–137, 2015.

SILVA, D. J. P. **Resíduos Na Indústria De Laticínios Série Sistema de Gestão Ambiental**, 2011.

SILVA, A. C. F. M. DA. Tratamento de resíduos líquidos de laticínios em reator anaeróbio compartimentado seguido de leitos cultivados. **Feagri**, p. 166, 2010.

SILVA, D. C. V. R. DA; POMPÊO, M.; PAIVA, T. C. B. DE. A ecotoxicologia no Contexto atual no Brasil. **Ecologia de reservatórios e interfaces**, p. 340–353, 2015.

SILVA, E. S. DA. **Utilização Da Fotocatálise Solar Heterogênea No Tratamento De Efluentes Industriais**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2016.

SILVA, F. K.; EYNG, J. O tratamento de águas residuais de indústria de laticínios: um estudo comparativo entre os métodos de tratamento com biofiltro e com o sistema convencional de lagoas. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 1, n. 2, p. 4–22, 2013.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>. Testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 85–89, 2010.

SOBANA, N.; MURUGANANDAM, M.; SWAMINATHAN, M. Characterization of AC-ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 2, p. 262–268, 2008.

SOUSA, J. T. DE; HAANDEL, A. C. VAN; ROGÉRIO, P. Pós-Tratamento De

Efluente De Reator Uasb Utilizando Sistemas “Wetlands” Construídos Post Treatment of the Effluent From a Uasb Reactor Using Constructed “Wetlands” Systems. **Engenharia Agrícola**, p. 87–91, 2000.

SPERLING, V. **Princípios de tratamento biológico de águas residuárias: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: [s.n.].

STAROWICZ, M.; STYPUŁA, B. Electrochemical synthesis of ZnO nanoparticles. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 6, p. 869–872, 2008.

TAWFIK, A.; SOBHEY, M.; BADAWEY, M. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS system). **Desalination**, v. 227, n. 1–3, p. 167–177, 2008.

TEIXEIRA, I. **Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>>. Acesso em: 22 maio. 2020.

TENEDINI, M. V. Avaliação Da Eficiência Do Tratamento Biológico, Tipo Lodo Ativado, De Uma Indústria De Laticínio. p. 92, 2016.

UDOM, I. *et al.* A simple photolytic reactor employing Ag-doped ZnO nanowires for water purification. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 258–263, 2014.

UEDA, A. C.; MAGANHINI, M. B. **Gestão De Recursos Hídricos – Estudo De Caso: “Laticínio Do Colégio Agrícola Estadual Manoel Ribas”**. Salvador/BA: [s.n.].

VILELA, D. *et al.* The evolution of milk in Brazil in five decades A evolução do leite no Brasil em cinco décadas 1. **Revista de Política Agrícola**, v. Ano XXVI, n. 1, p. 5–24, 2017.

VILELA, D.; RESENDE, J. C. Cenário Para a Produção De Leite No Brasil Na Próxima Década. **II Seminário dos Centros Mesorregionais de Excelência em Tecnologia do Leite**, p. 1–18, 2014.

VINATEA, J. **Artemia - um ser vivo excepcional**. Disponível em: <<https://panoramadaaquicultura.com.br/artemia-um-ser-vivo-excepcional/>>. Acesso em: 14 fev. 2020.

VINODGOPAL, K. *et al.* Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol black B. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3646–3650, 1998.

WANG, T. *et al.* The effect of properties of semiconductor oxide thin films on photocatalytic decomposition of dyeing waste water. **Thin Solid Films**, v. 334, n. 1–2, p. 103–108, 1998.

WILCOXON, J. P.; THURSTON, T. R.; MARTIN, J. E. Applications of metal and semiconductor nanoclusters as thermal and photo-catalysts. **Nanostructured Materials**, v. 12, n. 5, p. 993–997, 1999.

ZAMBUDIO, S. **Alimentação também é fonte de desperdício de água, diz pesquisador.** Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32792440/alimentacao-tambem-e-fonte-de-desperdicio-de-agua-diz-pesquisador>>. Acesso em: 22 maio. 2020.