UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Aplicação da metodologia de Planejamento de Experimentos no tratamento de efluente de laticínios na reação do tipo-Fenton heterogênea

Thaís Grazielle Vieira do Nascimento

Ouro Branco – MG

2017

THAÍS GRAZIELLE VIEIRA DO NASCIMENTO

Aplicação da metodologia de Planejamento de Experimentos no tratamento de efluente de laticínios na reação do tipo-Fenton heterogênea

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de São João del-Rei como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Romano Nucci

Ouro Branco – MG

Julho de 2017

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N244a

Nascimento, Thaís Grazielle Vieira do .
Aplicação da metodologia de Planejamento de Experimentos no tratamento de efluente de laticínios na reação do tipo-Fenton heterogênea / Thaís Grazielle Vieira do Nascimento ; orientador Edson Romano Nucci. -- Ouro Branco, 2017.
46 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2017.

1. Planejamento estatístico. 2. Tratamento de efluentes. 3. Reação do tipo-Fenton. 4. Minério de ferro (hematita). I. Nucci, Edson Romano, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Da definição encontrada no dicionário, **agradecer** significa demonstrar gratidão ou reconhecimento. Para tanto, só esta página e as palavras não bastariam. Por tanto, todo meu amor:

A Deus, autor e consumador de todo o saber! O Senhor da Vida que sempre demonstra tanto cuidado nos detalhes e na forma de me tomar, cada dia, mais para Si.

Ao meu pai Célio, que de seu modo simples e sábio, sempre me mostrou o valor dos estudos e, com sua determinação, a importância de encarar e vencer os desafios.

À minha amável mãe Sirley, que nunca mediu esforços para me ver feliz, que sabe fazer das coisas mais simples as mais belas e sinceras demonstrações do verdadeiro amor.

Aos companheiros de caminhada, meus queridos irmãos Gusthavo e Laura, minhas metades, com vocês eu aprendi a dividir, a sonhar e a sair de mim.

Ao orientador Prof. Edson Romano Nucci, com toda sua serenidade e cuidado, soube me trazer até aqui, com sua orientação, sabedoria e paciência.

Aos meus amigos conquistados no decorrer da vida, em especial aos que nesse tempo estiveram tão perto de mim, incentivando, aconselhando, orando, sendo sinais de eternidade na minha vida.

Ao GOU Peregrinos do Amor, lugar de grande transformação e milagres na minha história, a cada membro a minha desmedida afeição.

Ao Professor Jackson de Oliveira Pereira que, gentilmente, concedeu o uso das dependências do laboratório de Engenharia Civil.

A todos responsáveis pelos laboratórios onde desenvolvi a pesquisa, em especial à Alessandra por toda acolhida e sua companhia.

Aos professores do PPGEQ, colaboradores e colegas de turma.

A todos que, com boa intenção, colaboraram para a realização e conclusão desta etapa.

"Ensinai-nos a bem contar os nossos dias, para alcançarmos o saber do coração.
Venha a nós a bondade do Senhor nosso Deus: consolida a obra de nossas mãos."

Salmos 89, 12; 17

RESUMO

Com o aumento das atividades industriais, há de forma direta, um aumento na geração de resíduos e em vista dessa realidade, cresce a necessidade do controle e tratamento dos mesmos, almejando o desenvolvimento sustentável. As indústrias de laticínios são importantes produtoras e, também, geradoras de resíduos – efluentes líquidos, que por sua vez, possuem elevada carga orgânica, sendo considerados materiais altamente poluidores. Diante disso, estudos vêm sendo elaborados visando o tratamento desses rejeitos de forma eficiente e economicamente viável. Dentre eles, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são uma das principais tendências em tratamento de efluentes, em especial o emprego da reação de Fenton. Esta reação acontece por meio do ataque do radical hidroxila (H_2O_2) à matéria orgânica na presença de sais de ferro, que atuam como catalisadores. Essa tem sido aplicada em sua forma homogênea, porém apresenta uma desvantagem: a geração de lama. Uma alternativa viável às desvantagens do emprego desta forma é a reação em fase heterogênea que possibilita reutilizar o material em outras reações. Esses sistemas utilizam como fonte de ferro catalisadores sólidos, que, em combinação com peróxido de hidrogênio, promovem a oxidação da matéria orgânica. Neste trabalho, foi analisada a aplicação do minério de ferro, a hematita (Fe_2O_3), como catalisador na reação de Fenton. Os experimentos para estudo deste sistema foram realizados em batelada, de acordo com um planejamento fatorial estatístico (2^3), que avaliou a influência de três variáveis (pH, concentração inicial de hematita e de peróxido de hidrogênio). A eficiência deste processo foi comparada ao processo homogêneo. Por meio da análise estatística, verificou-se que, nenhuma das variáveis escolhidas como independentes teve significância na resposta obtida nos experimentos dentro dos valores dos limites das variáveis citadas em estudo. Para o planejamento, as condições mais favoráveis para redução de DQO (em torno de 65,0%), após 90 minutos de reação foram: pH 3.0, [Hematita] 1,0 g/L e [H_2O_2] 50 g/L, (DQO inicial 52 g/L). Um delineamento composto central rotacional foi realizado mantendo a variável [Hematita] constante (1,0 g/L) e observou uma melhor redução da DQO (em torno de 80,0%), após 90 minutos de reação, nos valores de [H_2O_2] 40 g/L e pH 2,5, indicando um ponto melhor para o emprego deste tipo de reação para este efluente.

Palavras chaves: Tratamento de efluentes, planejamento estatístico, Fenton heterogêneo, hematita.

ABSTRACT

With the increase of industrial activities, there is a direct increase in the generation of waste and in view of this reality, the need for control and treatment of the same increases, aiming at sustainable development. The dairy industries are important producers and also waste generators - liquid effluents, which in turn, have high organic load and are considered highly polluting materials. Therefore, studies have been developed aiming at the treatment of these wastes in an efficient and economically viable way. Among them, the Advanced Oxidative Processes (AOPs) are one of the main trends in effluent treatment, especially the use of the Fenton reaction. This reaction occurs by attacking the hydroxyl radical (H_2O_2) on organic matter in the presence of iron salts, which act as catalysts. This has been applied in its homogeneous form, but presents a disadvantage: the generation of mud. A viable alternative to the disadvantages of using this way is the heterogeneous reaction in the phase that makes it possible to reuse the material in other reactions. These systems use solid catalysts as the source of iron, which, in combination with hydrogen peroxide, promote the oxidation of organic matter. In this work, the application of iron ore, hematite (Fe_2O_3), as catalyst in the Fenton reaction was analyzed. The experiments to study this system were performed in a batch, according to a statistical factorial design (2^3), which evaluated the influence of three variables (pH, initial concentration of hematite and hydrogen peroxide). The efficiency of this process was compared to the homogeneous process. Through the statistical analysis, it was verified that none of the variables chosen as independent had significance in the response obtained in the experiments within the limits values of the variables cited in the study. For the planning, the most favorable conditions for COD reduction (around 65,0%), after 90 minutes of reaction were: pH 3,0, [Hematite] 1,0 g/L and [H_2O_2] 50 g/L, (Initial COD 52 g/L). A central rotational composite design was performed maintaining the constant [Hematite] variable (1,0 g/L) and observed a better reduction of COD (around 80,0%), after 90 minutes of reaction, in the values of [H_2O_2] 40 g/L and pH 2,5, indicating a better point for the use of this type of reaction for this effluent.

Key words: Effluent treatment, statistical planning, heterogeneous Fenton, hematite.

Sumário

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVOS 3
2.1 Objetivo geral 3
2.2 Objetivos Específicos 3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1 Indústria do leite 4
3.2 Tratamento de efluentes 6
3.2.1 Reação de Fenton 11
3.2.2 Emprego do minério de ferro em processos de tratamento de efluentes e mediadores fenólicos 16
3.3 Planejamento de Experimentos 17
4 MATERIAL E MÉTODOS 20
4.1 Amostragem e preservação 20
4.2 Metodologia experimental 22
4.2.1 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados 22
4.3 Planejamento Fatorial 20
4.4 Metodologias analíticas 24
4.4.1 pH 24
4.4.2 Demanda Química de Oxigênio 24
4.4.3 Peróxido de hidrogênio residual 25
4.5 Caracterização do mineral 26
4.5.1 Difratometria de raios X (DRX) 26
4.5.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) 27
4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 28
5.1 Reação de Fenton homogênea 29
5.1.1 Planejamento Experimental Estatístico 30
5.2 Reação de Fenton heterogênea 32
5.2.1 Caracterização do material 32
5.2.2 Planejamento Fatorial Estatístico para reação Fenton Heterogênea 34
6 CONCLUSÃO 40
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 41
ANEXOS 47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais. (Fonte: SANTANA e REIS, 2014) **7**

Figura 2 – Esquema para reação de Fenton. 23

Figura 3 – Efluente de laticínio bruto. 28

Figura 4 – Gráfico de Pareto: estimativa dos efeitos significativos na degradação de efluente de laticínio via reação de Fenton homogênea após 60 minutos de reação. 31

Figura 5 – Difratograma de raios-X do minério de ferro. 33

Figura 6 – Adsorção do efluente sobre o minério de ferro. 34

Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura do minério de ferro: a) ampliação 200x; b) ampliação 1000x. 34

Figura 8 – Curva de contorno para redução de DQO via reação do tipo-Fenton heterogênea. 38

Figura 9 – Superfície de resposta para redução de DQO via reação do tipo-Fenton heterogênea. 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de parâmetros físico-químicos típicos de efluentes de laticínios (soro de ricota) (Fonte: Adaptado de Loures (2011) e Bald e colaboradores (2014)) 5

Tabela 2 – Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes (Fonte: SALAZAR, 2009) 9

Tabela 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (Fonte: ARAÚJO, 2008) 9

Tabela 4 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 21

Tabela 5 – Níveis e condições para a execução dos ensaios 21

Tabela 6 – Resultados experimentais para a reação homogênea para 60 e 90 minutos de reação 30

Tabela 7 – ANOVA para DQO 30 minutos para reação homogênea 30

Tabela 8 – ANOVA para DQO 60 minutos para reação homogênea 31

Tabela 9 – ANOVA para DQO 90 minutos para reação homogênea 32

Tabela 10 – Resultados experimentais para reação heterogênea para 60 e 90 minutos de reação 35

Tabela 11 – ANOVA para DQO 60 minutos para reação heterogênea 35

Tabela 12 – ANOVA para DQO 90 minutos para reação heterogênea 35

Tabela 13 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial para DCCR 36

Tabela 14 – Níveis e condições para a execução dos ensaios 36

Tabela 15 – Efeitos das variáveis independentes do planejamento fatorial – DCCR 37

Tabela 16 – ANOVA para DQO (90 minutos) para reação do tipo-Fenton heterogênea via DCCR 37

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	*Analysis of Variance*
BET	Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller
COT	Carbono Orgânico Total
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacionado
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DOE	*Design of Experiments*
DRX	Difração de Raios-X
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
Fe_2O_3	Hematita
FeOOH	Goetita
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
IEF	Instituto estadual de Florestas
IGAM	Instituto Mineiro de Gestão das Águas
O_3	Ozônio
•OH	Radical Hidroxila
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFSJ	Universidade Federal de São João del Rei
UV	Ultravioleta
$[H_2O_2]$	Concentração de peróxido de hidrogênio
[Hematita]	Concentração de hematita

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente exploração dos recursos naturais para usufruto do homem, cresce a preocupação e o cuidado com o meio ambiente em decorrência dos resíduos gerados durante o processamento da matéria-prima. As indústrias são responsáveis pelo descarte de águas residuais que podem causar danos ao meio ambiente, se descartadas de maneira incorreta, sem tratamento adequado (CAVALCANTI, 2009). Nesse contexto, surge a legislação ambiental, pois a utilização inadequada dos recursos pode trazer consequências irremediáveis.

A indústria alimentícia tem crescido em produção e em novas tecnologias, por isso necessita se adequar à legislação. Uma das indústrias de maior destaque neste ramo é a de laticínios que representa grande importância na economia do país. O Brasil é o quarto maior produtor de leite do mundo (FAO, 2015). O beneficiamento do leite exige o emprego de um elevado volume de água, onde é estimado que para cada litro de leite beneficiado são gerados 2,5 litros de efluente (NOGUEIRA, VILLA e SILVA, 2007).

Os efluentes líquidos gerados no beneficiamento do leite são constituídos de elevados teores de matéria orgânica e são fontes de contaminação de águas naturais. Devido à sua composição, esses efluentes para serem degradados apresentam uma elevada demanda química e bioquímica de oxigênio, por isso, necessitam tratamento para serem lançados nos corpos d'água sem que haja risco de comprometer o ecossistema aquático (ANDRADE, 2011).

O desenvolvimento de um processo de tratamento de efluentes busca aplicar uma tecnologia adequada visando atender às questões ambientais, com um investimento economicamente viável para tal procedimento. É um desafio, pois em muitos casos as tecnologias de tratamento não atendem à segunda exigência (FIOREZE *et al*, 2014).

Muitas técnicas podem ser empregadas para o tratamento deste tipo de efluente, dentre estas métodos físicos, químicos e biológicos, envolvendo processos e operações unitárias (CAVALCANTI, 2009). Geralmente, estas podem ser combinadas, como por exemplo, o tratamento físico e o tratamento biológico convencional. Nesta perspectiva, estudos sobre novas tecnologias vem sendo desenvolvidos com intuito de aprimorar, de forma econômica e eficaz, este tipo de tratamento (ANDRADE, 2011; AZEVEDO, 2011; LOURES, 2011).

Diante desta realidade, uma das técnicas que tem sido propostas para este tipo de tratamento é o emprego dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), pois este tipo de processo tem sido amplamente estudado para atuar na destruição de compostos orgânicos de difícil degradação (LOURES, 2011). O tratamento é baseado na geração de radicais hidroxila (•OH) obtidos por meio de oxidantes enérgicos para transformar os compostos recalcitrantes em substâncias biologicamente degradáveis, ou então, que possam ser eliminadas, de fato, por processos físico-químicos convencionais (CAVALCANTI, 2009).

Os POAs são constituídos de várias técnicas, as mais conhecidas são as que envolvem utilização de ozônio e peróxido de hidrogênio e/ou a combinação destes (O_3/H_2O_2 ou O_3/H_2O_2/UV), a fotocatálise e o reagente de Fenton (mistura de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio). Sendo esta última técnica uma das mais aplicadas, devido à facilidade de operação (ARAÚJO, 2008).

Esse tipo de reação vem sendo estudada para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis e, nos últimos anos, também para efluentes de diferentes naturezas, como os da indústria de laticínios (LOURES, 2011; AZEVEDO, 2011). Porém, a reação convencional de Fenton é realizada de forma homogênea, formando grande quantidade de lama ao fim do tratamento, se tornando um inconveniente no processo (SANTANA, 2016).

De acordo com a literatura, uma alternativa viável é o emprego do peróxido de hidrogênio juntamente com um sólido contendo ferro para a degradação de compostos orgânicos, tal técnica é conhecida como reação de Fenton heterogênea. Os sais de ferro atuam como catalisadores que podem estar suportados em outro material ou estar na forma de óxidos pouco solúveis, como o minério de ferro, encontrado em abundância na natureza (ARAÚJO, 2008; MARQUES *et al*., 2016).

O emprego de minerais de ferro nos processos de tratamento de efluentes tem se revelado como um grande atrativo, devido ao baixo custo deste tipo de material, elevada disponibilidade e por sua satisfatória eficiência para tal empreendimento (PEREIRA, 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o emprego do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em combinação com a hematita natural (Fe_2O_3), presente no minério de ferro, para degradação da matéria orgânica do efluente bruto de laticínios, proveniente da produção de ricota, por meio do Processo Oxidativo Avançado, através da reação de Fenton heterogênea.

2.2 Objetivos Específicos

- Utilizar a metodologia de Planejamento Experimental 2^3 para determinar a influência das variáveis concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de hematita e pH na variável resposta Demanda Química de Oxigênio;
- Determinar a melhor relação entre as varáveis independentes na variável resposta;
- Propor a melhor condição do processo Fenton heterogêneo dentre as condições investigadas;
- Caracterizar a hematita e verificar sua capacidade de ser empregada como catalisador no processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria do leite

O leite, bem como seus derivados, possui grande valor nutritivo na dieta alimentar humana, em especial na alimentação infantil. Em todo o mundo, está entre os mais importantes produtos agropecuários e possui grande relevância econômica, sendo responsável por significativa geração de renda e empregos (IBGE, 2015). Segundo a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), no ano de 2015 a produção no Brasil de leite foi estimada em 34 bilhões de litros, tornando o país o quarto maior produtor mundial.

A indústria leiteira vem se desenvolvendo no Brasil desde o ano de 1929, em consequência da crise mundial que afetou diretamente as importações (ANDRADE, 2011). Já na década de 50, o presidente Getúlio Vargas estimulou a busca pela qualidade no setor da produção leiteira no país e esta vigora até os dias atuais (MAIA *et al.*, 2013). Com o passar do tempo, a demanda por leite e seus derivados foi crescendo devido a diversos fatores, tais como: aumento da população, crescimento de renda, redução de preços relativos, facilidade de transporte e comércio, dentre outros (SALAZAR, 2009). Consequentemente, com o aumento da demanda destes produtos este ramo da indústria se ampliou no país e o setor leiteiro tem tido um importante papel na ordem econômica e social do agronegócio brasileiro, com uma participação ativa no PIB da pecuária (IBGE, 2015).

A indústria de laticínios é bastante heterogênea quanto aos produtos gerados, às tecnologias empregadas e ao porte, visto que existem desde pequenos laticínios particulares até multinacionais e grandes cooperativas (MACHADO *et al.*, 2002). Cerca de 60% dos laticínios existentes no Brasil possuem capacidade de processamento menor que 10.000 litros de leite processados por dia e apenas 5,5% dos laticínios têm capacidade superior a 100.000 litros/dia. A região sudeste é a que contribui com maior porcentagem à produção nacional (35%), sendo Minas Gerais o maior produtor (IBGE, 2015).

Segundo Vourch e colaboradores (2008), a indústria de laticínios pode ser considerada, dentre as indústrias alimentícias, uma das mais poluentes, uma vez que para o processamento da matéria-prima, o leite, é empregado um grande consumo de água e, com isso, tem-se uma alta geração de efluentes líquidos. Esses efluentes se

caracterizam por apresentar elevada carga orgânica e de nutrientes, e, quando descartados de maneira incorreta, podem causar graves danos ambientais, como a alteração ecológica do meio onde são lançados, podendo causar a morte de peixes e biota local. A quantidade de efluente gerado é dependente do tipo de processo empregado, dos produtos produzidos, da qualidade da água requerida e das práticas de gestão aplicadas. Segundo Nogueira e colaboradores (2007), em média, a produção de efluentes pode variar de acordo com a proporção, um litro de leite beneficiado pode gerar até 2,5 litros de efluentes.

No ano de 2017 a projeção do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é que até o ano de 2025 a produção leiteira no país cresça 27%, passando de 37.166 para 47.774 milhões de litros. Em vista disso, cada vez mais se torna necessário buscar novas e eficientes alternativas para o tratamento dos resíduos gerados neste setor, uma vez que muitas empresas são de pequeno porte e não dispõem sequer do tratamento mínimo para o descarte de seus efluentes.

A composição dos efluentes líquidos produzidos pelas indústrias de laticínios é bastante variável e consiste em leite e derivados diluídos, que são compostos principalmente por proteínas (dentre as quais se ressalta a caseína), carboidratos (principalmente a lactose), gorduras, sólidos suspensos, nitrogênio, fósforo e alguns compostos inorgânicos, como ilustra a Tabela 1 (BRITZ *et al.*, 2008).

Tabela 1 – Valores de parâmetros físico-químicos típicos de efluentes de laticínios (soro de ricota)

Parâmetros	Característica
Aspecto	Turvo
Cor verdadeira (Pt-Co)	431,9
Turbidez (NTU)	1033
pH	5,37
Odor	Irritante
DQO (mg O_2 mg L^{-1})	53.815
COT (mg L^{-1})	23.898
N Total (mg L^{-1})	669,00
Sólidos Totais (mg L^{-1})	5680
Sólidos Totais Fixos (mg L^{-1})	986
Sólidos Totais Voláteis (mg L^{-1})	4800

(Fonte: Adaptado de Loures (2011) e Bald e colaboradores (2014))

O soro de queijo é o principal subproduto obtido na fabricação de queijos, quando ocorre a precipitação da caseína, por adição de ácido ou de enzima. Este material é muitas vezes empregado na produção de outros produtos, como bebidas

lácteas, ou destinado à alimentação animal. Entretanto, os excedentes gerados são descartados juntamente com os demais efluentes da indústria laticinista e se lançados no ambiente sem devido tratamento, podem gerar graves danos aos corpos receptores (LOURES, 2011).

Porém, nem sempre o reaproveitamento do soro ocorre de forma satisfatória, por isso a disposição deste resíduo se torna um desafio, uma vez que os efluentes gerados da indústria de laticínios possuem um elevado teor de carga orgânica e se não são tratados adequadamente, quando descartados, podem gerar sérios danos ao meio ambiente, pois são uma fonte de poluição para as águas. Estima-se que este tipo de efluente pode chegar a ser até cem vezes mais poluente que o esgoto doméstico (SILVA, 2011).

3.2 Tratamento de efluentes

Os resíduos gerados nos processos industriais geralmente necessitam ser tratados com vistas à qualidade exigida para a disposição dos mesmos. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resoluções número 357, publicada em 17 de março de 2005, e número 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como, estabelece padrões de lançamento de efluentes e das outras providências. Dessa forma, as fontes geradoras de poluição ficam obrigadas a adotar tecnologias mais limpas, aplicar métodos de recuperação e reutilização de matérias sempre que possível, estimular reinserção de materiais no ciclo produtivo e dar destinação final adequada, incluindo transporte e tratamento a quaisquer tipo de poluentes (AZEVEDO, 2011).

No estado Minas Gerais, empreendimentos com potencial poluidor relevante são submetidos à Deliberação Normativa 74 de 2004 do Conselho de Política Ambiental (COPAM), que é um órgão normativo, colegiado, consultivo e deliberativo, subordinado à Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMAD), com apoio técnico da Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), Instituto Estadual de Florestas (IEF) e do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) (ANDRADE, 2011).

A Deliberação Normativa nº 01 de 05 de maio de 2008 do Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais estabelece normas e padrões para lançamento de efluentes

nas coleções de águas, de acordo com a classe atribuída ao curso d'água, tal como preconizam as Resoluções CONAMA 357/05 e a 397/08. A atividade laticinista é um tipo de empreendimento que, segundo a Deliberação Normativa COPAM 74/04, classifica indústrias de preparação do leite e fabricação de produtos de laticínios com o potencial poluidor *médio* para o ar, solo e água. Porém, se a capacidade instalada for de processar mais de 80.000 litros de leite por dia, o porte da empresa é considerado *grande* e os aspectos relacionados às medidas de controle e minimização da poluição serão mais exigentes para a obtenção da licença ambiental (AZEVEDO, 2011).

Na indústria de laticínios o tratamento convencional de efluentes envolve o uso de tratamento primário para remoção de sólidos, óleos e gorduras presentes no efluente, tratamento secundário para remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) e, em alguns poucos casos, tratamento terciário, como polimento. Na etapa de pré-tratamento destes efluentes, usualmente é empregado gradeamento para remoção de sólidos grosseiros, tais como resíduos de embalagens, pequenos fragmentos de pedras e coágulos de leite (SILVA, 2011).

O tratamento de efluentes pode ser realizado por meio de operações físicas, químicas e/ou biológicas, dependendo da natureza em que se encontra resíduo. A Figura 1 ilustra um esquema das principais classes de tratamento de efluentes e suas especificações.

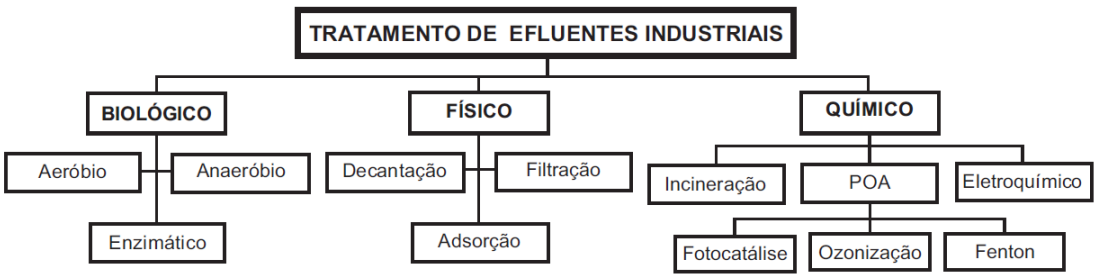


Figura 1 - Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais. (Fonte: SANTANA e REIS, 2014).

De maneira geral, o tratamento físico promove a depuração dos efluentes, contudo, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase e muitas vezes o problema continua existindo. As principais operações envolvidas nesta categoria são separação de fases (sedimentação,

decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação e cristalização), transferência de fases (adsorção, *air-stripping*, extração por solventes) e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise) (ANDRADE, 2011).

O tratamento de efluentes de origem biológica é o mais desenvolvido como intervenção na indústria laticinista, pois permite tratar grandes volumes de efluente, com baixos custos. Esse tipo de tratamento é baseado na transformação dos compostos poluidores, em função dos micro-organismos empregados. Os conhecidos processos aeróbios utilizam micro-organismos que demandam oxigênio molecular para reagir e formar CO_2 e H_2O e os processos anaeróbios empregam-se bactérias, que levam à formação de CO_2 e CH_4 na ausência de oxigênio molecular. Porém, são deficientes para determinadas composições de efluentes, não sendo capazes de remover substâncias recalcitrantes, além de possuírem a desvantagem de exigir grandes espaços para emprego destas instalações e alta demanda de tempo para o aproveitamento deste tipo de recurso (REY *et al.*, 2008).

Os tratamentos químicos englobam outras técnicas para degradação da matéria presente nos efluentes, as quais algumas implicam a transformação química definitiva. Variam desde processos convencionais, como incineração, até mais elaborados como processos eletroquímicos. Nesse cenário, uma classe de tratamentos que vem sendo amplamente estudada, são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (SANTANA e REIS, 2014).

Pela definição os POAs são processos que possuem uma grande capacidade de produzir radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$), como descrito na Equação 1. Devido ao seu alto potencial padrão de redução, este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O e íons inorgânicos proveniente de heteroátomos (ARAÚJO, 2008).

$$\bullet OH + e^- + H^+ \rightarrow H_2O \qquad E° = 2{,}730V \qquad (1)$$

Muitos são os reagentes químicos que possuem elevado potencial de redução e podem ser empregados como agentes oxidantes, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes

Agente oxidante	Potencial padrão de redução (V)
Flúor, F_2	+3,03
Radical hidroxila, •OH	+2,81
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Permanganato, MnO_4^-	+1,67
Hipoclorito, ClO_4^-	+1,43
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

(Fonte: SALAZAR, 2009)

A vantagem fundamental desse tipo de tratamento é se tratar de um processo destrutivo, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente uma única vez, ao invés de sofrerem apenas uma mudança de fase como nos processos físicos. O radical hidroxila é pouco seletivo, dessa maneira possui a capacidade de degradar uma gama de moléculas de diferentes tipos. Esses radicais são obtidos de diferentes fontes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3) combinados ou não com irradiação ultravioleta (UV), na presença de sais de Ferro II ou III combinados ou não com radiação, fotocatálise com TiO_2 ou fotólise com água com radiação UV, como ilustra a Tabela 3 (LOURES, 2011).

Tabela 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	**COM RADIAÇÃO**
	O_3/Ultravioleta (UV) H_2O_2/UV H_2O_2/ O_3/UV UV/VIS H_2O_2/ Fe^{2+}/UV (Foto-Fenton)
	SEM IRRADIAÇÃO
	O_3/H_2O_2 H_2O_2/ Fe^{2+} ou Fe^{3+} (Reação de Fenton)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	**COM IRRADIAÇÃO**
	TiO_2/O_3/UV TiO_2/H_2O_2/UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	Fenton heterogêneo Eletro-Fenton

(Fonte: ARAÚJO, 2008)

Geralmente, os POAs podem ser empregados separadamente ou em combinação com outros tratamentos. A aplicação de forma isolada pode ser utilizada para a degradação de substâncias de águas contaminadas, como é o caso, por exemplo, de águas poluídas com compostos organohalogenados (hidrocarbonetos clorados) e defensivos agrícolas. No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, o emprego dos POAs comumente é realizado em combinação com um tratamento prévio ou posterior visando, em geral, apenas à transformação oxidativa dos componentes em substâncias biologicamente degradáveis ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais, ou seja, uma oxidação parcial (AZEVEDO, 2011).

As reações envolvidas nos POAs ocorrem devido ao ataque do radical hidroxila à matéria orgânica, estas podem ocorrer através de três mecanismos distintos:

1) A reação entre o radical hidroxila e a matéria orgânica ocorre por abstração de hidrogênio a partir de ligações C-H, promovendo a formação de radicais R•;

2) Reação de transferência de elétrons, caracterizado principalmente pela conversão de radicais hidroxila a hidróxido (HO^-);

3) Por fim, uma outra possibilidade de mecanismo de ataque do radical ($^{\bullet}OH$) à matéria orgânica é a adição radicalar. Nesse caso, o radical hidroxila $^{\bullet}OH$ participa em reações de adição a sistemas insaturados, conduzindo à formação de radicais orgânicos. Os radicais secundários formados durante essas reações podem novamente reagir com radicais ($^{\bullet}OH$) ou com outros compostos, seguindo uma série de reações em cadeia (ARAÚJO, 2008).

Os processos oxidativos avançados apresentam uma série de vantagens:

- Conseguem alcançar a mineralização completa dos contaminantes;
- Podem ser utilizados na destruição de compostos refratários resistentes a outros tratamentos, sobretudo o tratamento biológico;
- Permitem a conversão de compostos recalcitrantes e contaminantes refratários em produtos degradáveis e biodegradáveis;
- Podem ser empregados juntamente a outros processos como pré ou pós-tratamento;
- Possuem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação;

- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamento alternativo, como a desinfecção;
- Em comparação aos processos oxidativos convencionais (incineração) para efluentes líquidos, em muitos casos os POAs consomem menos energia, devido a esses tratamentos apresentarem muitas limitações, tanto de custo quanto de qualidade;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

Como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem sem aplicados de qualquer maneira, pois também apresentam desvantagens, como:

- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes;
- Podem sofrer alteração em função do pH, como afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas e as posições das bandas de condução e valência (LOURES, 2011).

Nas últimas décadas vem crescendo a necessidade e, consequentemente, o empenho pelo estudo e aplicação destes processos no tratamento de efluentes. Com isso, tem crescido o interesse da comunidade científica por estudos envolvendo peróxido de hidrogênio em combinação com catalisadores e ozônio com UV, assim como a Reação de Fenton (AMORIM *et al*, 2009; MITRE *et al*, 2012; FIOREZE *et al*, 2014).

3.2.1 Reação de Fenton

Em 1894, H.J.H Fenton constatou que íons ferrosos (Fe^{2+}), na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico (HUANG *et al.*, 1993). A partir desta descoberta, deu-se início ao estudo contínuo do processo mais conhecido como reação de Fenton. Porém, somente a partir da década de 60 do século passado, tal processo passou a ser aplicado como um Processo Oxidativo Avançado para a destruição de compostos orgânicos recalcitrantes, como exemplo, no tratamento de efluentes têxteis (ARAÚJO, 2008).

O mecanismo geral que envolve o processo Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas, que utilizam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores, para decompor o peróxido de hidrogênio e produzir radicais hidroxila. No processo reativo de Fenton, o íon ferroso inicia e catalisa a decomposição do H_2O_2, resultando na geração de radicais hidroxilas, que agem oxidando os poluentes orgânicos, causando decomposição química, como descrito nas Equações 2 e 3.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH \qquad k = 3{,}2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1} \tag{2}$$

$$RH + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O \tag{3}$$

Outras reações ocorrem durante o desenvolvimento do processo Fenton. O radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) gerado ainda pode oxidar outro íon ferroso, além de também reagir com o peróxido de hidrogênio. Nestes casos, o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio estão agindo como agentes “sequestrantes” de radicais hidroxila (Equações 4 e 5):

$$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \tag{4}$$

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \tag{5}$$

A oxidação da matéria orgânica pode ocorrer diretamente pela ação do peróxido de hidrogênio (Equação 3):

$$RH + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O \tag{3}$$

Bigda (1995), citado por Araújo (2008), afirma que o processo de oxidação empregando reagente de Fenton se caracteriza, principalmente, por quatro etapas:

1º - ajuste de pH: a faixa de pH ideal é entre 3 e 4, para reação de Fenton homogênea. Para valores de pH elevados ocorre a precipitação de Fe^{3+}.

2º - Reação de oxidação: processada em um reator não-pressurizado e com agitação. É feita a adição de íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio.

3º - Neutralização e coagulação: deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar hidróxido de ferro.

4º - Precipitação: o hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução. A vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação.

As principais vantagens da utilização da reação de Fenton é a sua inespecificidade, podendo ser utilizados para degradar substratos de qualquer natureza química (FIOREZE *et al.*, 2014). Porém, as principais desvantagens da aplicação deste tipo de reação são os elevados custos e a geração de lama, que atua como penalizadora na avaliação de custos, pois de acordo com as pesquisas que vem sendo desenvolvidas, devido a esta característica torna-se necessário acrescentar uma etapa de tratamento para o resíduo sólido gerado e uma disposição controlada do mesmo (SANTANA e REIS, 2014).

O emprego da radiação UV pode melhorar, ou não, a eficiência do processo Fenton, quando auxilia na redução da formação de complexos férricos. Na reação conhecida como foto-Fenton, a luz UV reduz Fe^{3+} a Fe^{2+}, o que aumenta a decomposição de H_2O_2 e a produção de radicais $^{\bullet}OH$ e fotolisa compostos orgânicos complexados com esse cátion. Nos sistemas irradiados, a formação de complexos é reduzida, favorecendo assim o processo de oxidação. Sob irradiação UV, Fe^{3+} é continuamente reduzido a Fe^{2+} (OLIVEIRA, 2013).

Uma outra alternativa à reação de Fenton homogênea é a reação de Fenton heterogênea. Para sistemas heterogêneos é empregado um catalisador sólido, neste caso, o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos. A reação química ocorre na interface entre as duas fases e a velocidade da reação é proporcional à área respectiva. A reação de Fenton heterogênea consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro. A fonte de ferro usado como catalisador para o processo Fenton pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além do ferro adsorvido em outros compostos como carvão e zeólitas (ARAÚJO, 2008).

O processo Fenton heterogêneo foi patenteado com o nome de IROX por Lin e Gurol (1998) e pode ser empregado pelo uso de um óxido mineral (com tamanho entre 10 µm a 5 mm), usualmente goetita (FeOOH) e um oxidante, usualmente o peróxido de hidrogênio. A goetita é geralmente empregada como catalisador em função de sua rápida reação com H_2O_2 (PARSONS, 2005), porém outros óxidos minerais também podem ser empregados.

De acordo com Lin e Gurol (1998), o mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador produzindo radicais $^{\bullet}OH$ e $HO_2^{\bullet}$, o mecanismo pode ser resumido como sucede as Equações 6 a 10.

$$\equiv Fe^{3+}OH + H_2O_2 \leftrightarrow (H_2O_2)_s \quad (6)$$

$$(H_2O_2)_s \rightarrow \equiv Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (7)$$

$$\equiv Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{3+}HO + \bullet OH \quad (8)$$

$$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow H^+ + O_2^{\bullet -} \quad (9)$$

$$\equiv Fe^{3+}OH + \frac{HO_2^{\bullet}}{O_2^{\bullet -}} = \equiv Fe^{2+} + \frac{H_2O}{HO^-} + O_2 \quad (10)$$

Kwan e Voelker (2003) também defenderam este mecanismo e afirmaram que não ocorre a dissolução do ferro em solução e as reações ocorrem via adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do material. Porém é necessário aplicar os reagentes na proporção certa, pois a taxa de produção de radicais hidroxila é proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio e à área superficial do óxido de ferro, ou seja, se há concentração de peróxido de hidrogênio em excesso, pode haver saturação da superfície do catalisador (KWAN e VOELKER, 2003, *apud* ARAÚJO, 2008).

Araújo (2008) estudou a aplicação de Fenton heterogêneo utilizando hematita, mineral de ferro (Fe_2O_3), como catalisador na reação de Fenton visando à degradação e descoloração do corante reativo Drimaren X-6BN. Nas condições mais favoráveis, após 120 minutos de reação e à temperatura de 25ºC, foi obtido 60% de redução da DQO e alcançada cerca de 99% de descoloração.

Para obter bons resultados na aplicação da reação de Fenton heterogênea, alguns parâmetros devem ser avaliados e controlados como pH, temperatura, natureza do substrato orgânico e concentração de ferro e H_2O_2. Esses aspectos determinam a eficiência global da reação, pois suas relações podem interferir tanto na produção quanto no consumo dos radicais hidroxila.

O pH é um fator que influencia diretamente o sistema Fenton, tanto na sua forma homogênea quanto heterogênea. O efeito do pH é um importante fator na reação de Fenton. Quando os íons Fe^{2+} catalisam o peróxido de hidrogênio, estes passam a

assumir a forma Fe^{3+} na solução. Em pH elevado, estes íons podem ser hidrolisados quando reagem com radicais hidroxilas presentes na solução, causando a perda da eficiência da reação. Na literatura, para o tratamento deste tipo de efluentes, foram empregados diferentes valores de pH para cada estudo (LOURES, 2011).

No estudo de Araújo (2008), esse efeito foi avaliado num intervalo de pH 2,5 a 3,5, onde para a dosagem de hematita estabelecida no estudo (20 g/L), o pH ideal para o tratamento foi 3,5. Panda e colaboradores (2011), investigaram o emprego da hematita, suportada em sílica mesoporosa (Fe_2O_3/SiO_2), na descolorização do corante alaranjado de metila usando a reação do tipo-Fenton heterogênea, e apresentaram que em pH 2,8 obteve-se o valor ótimo para a reação estudada.

Em valores elevados de pH, acima de 4, os íons ferrosos (Fe^{2+}) se convertem em íons férricos (Fe^{3+}), formando o composto hidróxido férrico $Fe(OH)_3$, que é capaz de coagular e precipitar não somente a matéria orgânica mas também outros sólidos restantes após o processo Fenton (SOUZA, 2015).

Além do pH, a taxa de oxidação é determinada diretamente pela quantidade de H_2O_2 presente no sistema. Peres e colaboradores (2004) verificaram que a porcentagem de degradação do poluente cresce com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio. Porém, existem casos que não confirmam tal observação, onde a alta concentração do reagente provocou, inclusive, redução da eficiência do processo, como apresentado por Lunar e colaboradores (2000) (LOURES, 2011).

Um parâmetro importante é a concentração de íons de ferro, pois de acordo com a literatura a dosagem incorreta deste material pode induzir ao insucesso do sistema de tratamento. Da mesma maneira que para a concentração de ferro, é importante o emprego da concentração ótima de peróxido de hidrogênio, buscando satisfazer as exigências operacionais do mecanismo do processo de tratamento, como também devido ao elevado custo deste material (AMORIM *et al*, 2009).

A dosagem de H_2O_2 deve variar de acordo com a concentração de íons Fe^{2+}, pois o excesso deste reagente diminui a eficiência de degradação. A altas concentrações de H_2O_2 pode existir uma competição entre o peróxido e os radicais hidroxila, fazendo com que diminua a eficiência do emprego do reagente no processo de tratamento (AZEVEDO, 2011).

O emprego da proporção mássica ótima dos reagentes de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) é fundamental para o bom funcionamento da reação. Uma vez que o emprego de concentrações maiores do que a faixa ótima não favorece a degradação, quando isto acontece, o excesso de íons Fe^{2+} pode atuar como agente "sequestrante" de radicais •OH. Esses radicais em excesso, podem rapidamente reagir com os íons Fe^{2+}, diminuindo a ação do radical hidroxila em promover a degradação do efluente. Isso ocorre devido à alta velocidade de interação entre o radical hidroxila e os íons Fe^{2+}, aproximadamente de 3,2 x 10^8 L $mol^{-1}s^{-1}$, esta reação é bem mais veloz que a velocidade da reação de Fenton (70 L $mol^{-1}s^{-1}$). Desse modo é importante estabelecer uma dosagem ótima de ferro e peróxido de hidrogênio no meio reacional, uma vez que o excesso de qualquer desses dois reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo (ARAÚJO, 2008).

A aplicação do ferro presente na hematita como catalisador, se dá na forma de íons férricos (Fe^{3+}), como ilustrou o mecanismo apresentado na seção anterior (Equação 6). As reações que empregam os íons de ferro neste estado de oxidação são conhecidas como reações tipo-Fenton.

Nas reações tipo-Fenton a utilização de Fe^{3+} pode ser mais conveniente, já que neste estado de oxidação o ferro é encontrado em maior abundância e possui menor custo. Quando é utilizado Fe^{3+} em detrimento ao Fe^{2+} e H_2O_2 em excesso, outros radicais com potencial de redução menor como hidroperoxila e ânion superóxido ($O^{2-\bullet}$) também são formados. A proporção na qual estes dois radicais são produzidos é determinada pelo pH, já que a protonação do ânion superóxido ocorre em meio ácido, cujo equilíbrio apresenta pKa de 4,88. A decomposição de H_2O_2 por Fe^{3+} gera a espécie reduzida Fe^{2+}, que também podem reagir com H_2O_2, além do radical hidroperoxila (AGUIAR *et al.*, 2007).

3.2.2 Emprego do minério de ferro em processos de tratamento de efluentes

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, de cuja composição participa com 4,5% em massa, superado apenas pelo oxigênio, silício e o alumínio (CARVALHO *et al.*, 2014).

Há na literatura trabalhos que relacionaram o uso de óxidos de ferro como catalisadores no processo Fenton heterogêneo: Goetita (ANDREOZZI *et al.*, 2002), ferridrita (KWAN, 2003), magnetita (OLIVEIRA *et al.*, 2002), hematita (ARAÚJO, 2008), hematita e goetita (PEREIRA, 2009) e até resíduos siderúrgicos (MARQUES *et al.*, 2016) foram empregados como catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos.

3.3 Planejamento de Experimentos

A crescente otimização e melhoramento dos produtos e processos minimiza custos e tempo, e potencializa a produtividade e qualidade dos produtos. Para tanto, uma ferramenta tem sido amplamente empregada, o planejamento de experimentos, mais conhecida como *DOE*, do inglês *Design of Experiments*. Esta é uma técnica de engenharia utilizada para definir os efeitos que determinadas variáveis tem sobre uma resposta de interesse. No cenário industrial, essa metodologia é de grande importância e tem ganhado cada vez mais espaço e atenção dos pesquisadores, uma vez que, mediante seu uso, são obtidos resultados mais confiáveis , com menores custos. Para o uso desta ferramenta é fundamental a integração de três condições: conhecimento do processo, conhecimento estatístico e o bom senso (BOX *et al.*, 2008).

O conhecimento prévio do processo é necessário para determinar os fatores e as respostas de interesse a serem analisadas, bem como a taxa de variação dos mesmos. Quando se executa um planejamento experimental é importante que sejam determinados os fatores e as respostas de interesse. Estes fatores podem ser quantitativos (pH, concentração, temperatura, pressão) ou qualitativos (tipo de equipamento, catalisador, operador, etc) (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

O planejamento consciente dos experimentos que devem ser realizados para determinar, e mesmo quantificar, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, é indispensável para que resultados confiáveis sejam obtidos e para que as análises estatísticas consistentes possam ser realizadas. Nesse contexto, o desenvolvimento de produtos e processos através de procedimentos de tentativa e erro, conforme registros do início do século passado foram, de fato, importantes naquele momento. No entanto, a forte competitividade, a difusão da tecnologia, bem como a

competência e a responsabilidade dos pesquisadores atuais inviabiliza tais procedimentos (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

A aplicação do planejamento experimental possui inúmeras vantagens, uma delas é a redução do número de experiências ou repetições e o melhoramento da qualidade da informação obtida por meio dos resultados. Isso denota uma sensível diminuição do trabalho e, consequentemente, do tempo e custo final. A análise realizada com base nos fatores é feita por meio dos fatores simultaneamente, ou seja, pode-se verificar e quantificar os efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse. Essa característica permite que seja otimizada mais de uma resposta ao mesmo tempo, além de ser possível, nestas análises, calcular e avaliar o erro experimental. O emprego da ferramenta de planejamento experimental depende da competência do profissional que faz seu uso, pois mais importante que os conhecimentos em estatística, é importante o conhecimento de sua área de atuação (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

A realização das técnicas de planejamento experimental requer a execução de uma grande quantidade de cálculos, o que torna necessário o uso de ferramentas computacionais de análise estatística que facilitem o desenvolvimento desta técnica. Para isto, existem softwares que realizam todas as análises estatísticas necessárias para o desenvolvimento do planejamento experimental, podendo-se citar: *Minitab Statistical Software, Software Statistica e Design Expert*. Estes *softwares* realizam tarefas de estatística básica, como testes de hipóteses e intervalos de confiança fazem cálculos de regressão linear e análise de variância, gráficos de superfície de resposta, planejamento fatorial, dentre outros (TAHARA, 2008).

O planejamento de experimentos é classificado de acordo com o número de fatores a serem analisados, podendo ser: planejamento com um único fator ou de fator simples e planejamento fatorial ou de múltiplos fatores. No planejamento com único fator, os fatores são variados um de cada vez e os demais permanecem constantes. Este tipo de metodologia possui como vantagem a facilidade de operação e análise dos efeitos, uma vez que, é analisado apenas um fator por vez. Porém, ele não leva em consideração a relação entre os fatores, o que pode gerar respostas que não representam a condição ótima, uma vez que a interação entre as variáveis independentes pode influenciar na variável resposta. Este método é demorado e

trabalhoso, pois é necessário um grande número de experimentos, principalmente, quando a quantidade de variáveis é extensa. O planejamento fatorial envolve combinações entre os níveis de dois ou mais fatores. Se todas as combinações possíveis, entre todos os níveis de cada fator, estão presentes, o esquema fatorial é dito completo. Em outros casos temos um fatorial incompleto (WANG e WAN, 2009).

Por meio do planejamento fatorial é possível observar e analisar a interação que existe entre os fatores em questão num determinado processo. Essa metodologia pode ser dividida em duas categorias: planejamento fatorial completo e planejamento fatorial fracionário. O número de corridas necessárias para um experimento fatorial completo com 2 níveis é 2^k, onde *k* é o número de fatores. À medida que o número de fatores em um ensaio fatorial com 2 níveis aumenta, o número de experiências necessárias para executar um planejamento fatorial completo aumenta rapidamente. Já o planejamento fatorial fracionado é um experimento no qual os investigadores executam somente um subconjunto ou "fração" das corridas do planejamento fatorial completo. Ensaios fatoriais fracionados são uma boa opção quando os recursos são limitados ou quando o número de fatores no processo é grande demais, pois usam menos corridas do que os testes fatoriais completos (MONTGOMERY, 2013).

A avaliação da significância estatística para um determinado efeito pode ser realizada via Distribuição de *Student* (Teste ‘t’). Onde o parâmetro analisado é pensado como o menor nível de significância (α) que levaria à rejeição da hipótese, H_0, na utilização do Teste de Hipótese, na avaliação de quais fatores ou interações são significativos. Neste estudo, a hipótese formulada (H_0) é verificar se há diferenças na degradação do efluente de laticínio, variando-se o pH e as concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e ferro/hematita. No caso da utilização do software *Statística* 7.0 o valor de α é pré-definido pelo usuário. Ou seja, valores de *p-valor* (nível descritivo do teste) maiores que α, indicam que os fatores ou a interação dos fatores avaliados no experimento não influenciam no resultado (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção é apresentada a metodologia experimental que foi utilizada para o desenvolvimento do estudo realizados nos laboratórios de Engenharia Química e Engenharia Civil (Saneamento e Hidráulica) da Universidade Federal de São João del Rei *campus* Alto Paraopeba.

4.1 Planejamento Fatorial

Levando em consideração todos os aspectos apresentados pela literatura a respeito da influência das variáveis envolvidas no processo Fenton, foi elaborado um planejamento fatorial, visando analisar os efeitos de três variáveis relevantes. Para cada experiência, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável foram avaliadas e analisada a interdependência entre as mesmas.

Para este estudo, foi inicialmente determinado o emprego do planejamento fatorial fracionado, que foi elaborado com dois níveis (-1) e (+1), com vistas a avaliar o efeito de três variáveis, com triplicata no ponto central (PC), sendo representado por 2^3 + 3PC totalizando 11 experimentos (Tabela 5). O expoente representa o número de fatores/variáveis e a base representa o número de níveis de cada variável observada nos ensaios.

O planejamento fatorial teve por base avaliar o efeito das variáveis independentes (concentração inicial de peróxido, concentração inicial de ferro/hematita e pH) na degradação da matéria orgânica do efluente, mensurada pela variável dependente da concentração de DQO.

A escolha destes parâmetros para a elaboração do planejamento e desenvolvimento do estudo é justificada pelo levantamento realizado na revisão bibliográfica e juntamente com as possibilidades de desenvolvimento da pesquisa nas dependências da universidade.

Na Tabela 4 são apresentados os valores correspondentes aos níveis das variáveis independentes na proposta para desenvolvimento e execução dos experimentos da reação de Fenton e a Tabela 5 apresenta as condições empregadas para cada teste.

Tabela 4 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial

Variáveis	**Níveis**		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
pH	2,5	3,0	3,5
[Fe^{2+}] ou [hematita] (g/L)	1,0	3,0	5,0
[H_2O_2] (g/L)	10	30	50

Tabela 5 – Níveis e condições para a execução dos ensaios

Ensaio	**pH**	**[Fe^{2+}] ou [hematita]**	**[H_2O_2]**
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9 (PC)	0	0	0
10 (PC)	0	0	0
11 (PC)	0	0	0

Os dados obtidos por meio dos experimentos foram analisados por meio do *software Statistica*® para Windows versão 7.0 produzido pela *Statsoft*.

4.2 Amostragem e preservação

O efluente empregado no processo foi concedido pela empresa de laticínios, de médio porte, Menininha do Campo, localizada no município de Conselheiro Lafaiete – MG. Foi retirado ao fim da linha de produção que alimenta a pequena estação de tratamento. Uma única amostragem foi realizada e coletados 30 L do efluente bruto, que foram armazenados em garrafas PET de 500 mL e estocadas em freezer a -4 °C. Para cada experimento realizado, a quantidade de amostra exigida era separada no mesmo dia, visando evitar as alterações físico-químicas na amostra.

4.3 Metodologia experimental

4.3.1 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados

Para o desenvolvimento do estudo foi utilizado o efluente lácteo, sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4.7H_2O$) P.A., minério de ferro contendo hematita (Fe_2O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2, 35% m/m). Para necessários ajustes de pH foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 mol/L e/ou solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol/L.

O processo de Fenton aplicado ao tratamento do efluente foi realizado de duas maneiras:

- Etapa 1 – Ensaio de degradação do efluente lácteo por meio da reação de Fenton homogênea;
- Etapa 2 – Ensaio de degradação do efluente lácteo por meio da reação de Fenton heterogênea utilizando hematita como catalisador.

4.3.1.1 Reação de Fenton homogênea

Os experimentos para a reação de Fenton homogênea foram realizados em béquer de vidro de 500 mL. Foram adicionados 250 mL de efluente, ajustado o pH de acordo com o planejamento, seguido da adição de quantidades pré-determinadas de sulfato ferroso, que variou de 1,0 – 5,0 g/L de Fe^{2+}. Para ocorrência do processo também foram adicionados, de forma contínua, com auxílio de uma bureta, volumes pré-estabelecidos de peróxido de hidrogênio com variação de 10 a 50 g/L. Essas diferentes dosagens de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio foram testadas, com intuito de verificar o emprego da melhor condição para a degradação da matéria orgânica presente no efluente. Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente (25 °C) sob agitação constante de 120 rpm, num intervalo de tempo de 90 minutos.

A cada 30 minutos foram retiradas alíquotas do meio reacional e a estas, foi adicionada solução de hidróxido de sódio para elevar o pH do meio para 8,0 – 9,0, visando à interrupção da reação e, consequentemente, a precipitação dos íons de ferro em solução. Em seguida cada alíquota foi filtrada em papel de filtro, de porosidade 14µm, e submetida às análises para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) e análise do peróxido residual. A Figura 2 ilustra a de montagem experimental para a reação de Fenton.

Figura 2 – Montagem para reação de Fenton. (Legenda: 1: Suporte com bureta; 2: Béquer; 3: Placa de agitação; 4: pHmetro).

4.3.1.2 Reação de Fenton heterogênea

Para as reações de Fenton na forma heterogênea foram realizados os experimentos, segundo os limites do planejamento fatorial (Tabelas 4 e 5), visando à avaliação dos efeitos das variáveis no sistema em questão.

À mesma maneira que as reações na fase homogênea, a reação de Fenton heterogênea foi realizada em béquer de vidro de 500 mL, empregando-se um volume de 250 mL de efluente, onde após o ajuste de pH, foram adicionadas quantidades pré-estabelecidas de hematita, que variou em massa de íons de Fe^{3+} 1,0 – 5,0 g/L. Para a ocorrência do processo também foram adicionados, de forma contínua, volumes pré-estabelecidos de peróxido de hidrogênio, com variação de 10 a 50 g/L, para a obtenção da concentração desejada. Assim como para a reação homogênea, todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente sob a agitação de 120 rpm, num intervalo de tempo de 90 minutos.

A cada 30 minutos foram retiradas alíquotas. A estas, foi adicionado hidróxido de sódio para elevar o pH do meio para 8,0 – 9,0 visando a interrupção da reação. Da mesma maneira que realizado para os experimentos na forma homogênea, após esta

etapa, cada alíquota foi filtrada e submetida às análises para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) e análise de peróxido residual.

4.4 Metodologias analíticas

4.4.1 pH

O pH do meio foi medido de forma direta por método potenciométrico utilizando um medidor de pH (Digimed), previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,01 e 6,86, conforme indicado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.4.2 Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) é um teste amplamente utilizado para avaliar a carga poluidora de efluentes domésticos e industriais, que é dada em termos de quantidade total de oxigênio necessária para a degradação da matéria orgânica a dióxido de carbono e água.

As análises de DQO do efluente puro e das amostras tratadas foram realizadas por meio do método colorimétrico de refluxo fechado, segundo metodologia padrão (APHA, 2005). Utilizou-se um bloco digestor Cienlab, para análise das amostras e a leitura da DQO foi efetuada em espectrofotômetro VIS 200G Gehaka, no comprimento de onda de 600 nm.

Na determinação da DQO, a amostra é oxidada por dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em meio ácido, mantida em aquecimento (150°C) por duas horas. A quantidade de dicromato colocada em contato com a amostra deve ser superior à quantidade necessária para a oxidação, para assegurar que toda a matéria orgânica será oxidada. O excesso de dicromato será medido ao final do processo de oxidação (Equação 11), permitindo determinar a quantidade consumida para a degradação da matéria orgânica e, indiretamente, a quantidade de oxigênio por análise colorimétrica, com o espectrofotômetro.

$$C_nH_aO_b + cCr_2O_7^{2-} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(excesso)} + 8cH^* \xrightarrow{CALOR} nCO_2 + a + 8c\,H_2O + 2cCr^{3+} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(excesso)} \quad (11)$$

A metodologia utilizada para o preparo das soluções e amostras é apresentada no Anexo A.

4.4.3 Peróxido de hidrogênio residual

A concentração residual de H_2O_2 pode interferir na quantificação da DQO, pois reage com o dicromato de potássio (Equação 12) em solução aquosa, aumentando a DQO. Desse modo, antes de analisar a DQO da amostra tratada foi preciso quantificar peróxido de hidrogênio residual a fim de obter sua contribuição à DQO e subtraí-la da DQO total.

$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O_2 + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3O_2 + 7H_2O \quad (12)$$

A concentração de peróxido de hidrogênio foi quantificada espectroscopicamente, utilizando a metodologia indicada por Nogueira *et al.* (2005), fundamentada na reação entre o peróxido residual, contido no meio, e solução de metavanadato de amônio (NH_4VO_3), em meio ácido, conforme ilustra a Equação 13.

$$VO_3^- + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3-} + 3H_2O \quad (13)$$

Nesta reação, há geração do cátion peroxivanadato, este apresenta absorção máxima em comprimento de onda de 450 nm. As leituras das absorbâncias foram realizadas no espectrofotômetro VIS 200G Gehaka. Uma curva de calibração foi elaborada a partir de soluções de peróxido de hidrogênio, observando uma faixa de trabalho entre 10 a 250 mg/L (Anexo B).

Para medir o peróxido de hidrogênio residual utilizou-se uma alíquota de 2 mL de amostra, adicionada em cubeta de vidro, em 2 mL de solução de metavanadato de amônio (preparada pela dissolução de 5,144 g de NH_4VO_3 em 19,2 mL de H_2SO_4 concentrado, com aquecimento, e, posteriormente, o volume foi completado para 1 L com água destilada).

4.5 Caracterização do mineral

O minério de ferro foi disponibilizado pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) localizada na cidade de Congonhas/MG. O material empregado no estudo foi submetido ao procedimento de análise granulométrica, onde foram selecionados para o uso as porções passadas na peneira de 200 mesh, correspondendo a granulometria de 75 µm. Posteriormente, o minério de ferro foi submetido à secagem em estufa a 105 °C durante 4 h. O material foi caracterizado por meio das técnicas de Difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção e dessorção de nitrogênio, a fim de conhecer as fases presentes no material e tamanho de partícula, morfologia do material e área superficial, respectivamente.

4.5.1 Difratometria de raios X (DRX)

O método se baseia na interação de ondas na frequência de raios-X (usualmente entre 0,70 e 2,30 Å) com os planos de repetição sistemática do retículo cristalino da amostra do material a ser analisado. Por meio desta análise, são obtidos difratogramas característicos que auxiliam na determinação estrutural do material (SANTANA, 2015).

O cálculo que permite determinar o tamanho dos cristais de uma amostra é dado pela equação de Scherrer (Equação 14):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \tag{14}$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, k é a constante dependente da geometria da partícula (para geometria esférica k = 0,94), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na análise, θ é o ângulo de difração e β é a largura à meia altura do pico de difração, medida em radianos (SCHMAL, 2011).

Pela técnica de difração de raios-X, é possível que amostra do material analisado possa ser quantificada via refinamento de Rietveld, onde a estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado (SANTOS, 2009).

A difração de raios-X foi empregada com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes no minério de ferro e quantificá-las. Essa análise foi realizada no

Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) no equipamento da marca Philips-PANalytical PW 1710, operado com radiação CuKα (λ = 1,54178Å). A velocidade goniômero aplicada foi de 0,06° s^{-1}, com varredura no intervalo de 3,0300° a 89,9700° (2θ).

4.5.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2)

Esta é uma técnica baseada na fisissorção de gases sobre sólidos é usada para conhecer as propriedades texturais de catalisadores, tais como área superficial e distribuição de tamanho de poros (SANTANA, 2015).

A análise foi gentilmente realizada no Laboratório de Análises Químicas e Hidrometalurgia do DEMET (UFMG) no equipamento da marca Quantachrome Nova 1200e. As amostras examinadas foram desgaseificadas, sob vácuo, em temperaturas próximas a 150°C por até 12h. A área específica e as isotermas de fisissorção das amostras foram determinadas por meio da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2).

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O preparo das amostras e a análise microscópica foi realizada no Centro de Microscopia da UFMG, no microscópio eletrônico de varredura JEOL6360LV. A atividade do MEV baseia-se em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a área superficial da amostra, de maneira pontual, transmitindo do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por meio de um sistema de bobinas de deflexão, o feixe é guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. A imagem gerada é resultado da interação do feixe incidente com a superfície da amostra, o sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os aspectos químicos mais relevantes para o desenvolvimento do presente estudo, inicialmente, foram feitos medidas de DQO e pH no efluente. A Figura 3 ilustra o aspecto do efluente bruto utilizado no estudo.

Figura 3 - Efluente de laticínio bruto.

Como ilustra a imagem, o efluente empregado no estudo é turvo e apresenta coloração branca. Em sua maioria, efluentes de laticínios são muito ricos em matéria orgânica, devido à grande quantidade de proteínas e graxas provenientes da presença do soro.

A concentração de DQO inicial do efluente em estudo foi analisada em triplicata e apresentou valor de 52,0 g/L e o pH 5,95, com variação da confiabilidade do pHmetro de ±0,1. Comparado com os parâmetros encontrados na literatura, nota-se que a composição deste tipo de efluente é bastante heterogênea, uma vez que os valores variam bastante, como observado e comparado nas análises entre os estudos de Loures (2011), Silva (2011), Bald e colaboradores (2014). Supostamente, essa variação ocorre, principalmente, devido ao tipo de processamento dado ao leite e às características físico-químicas do mesmo. Esta condição do efluente indica e reforça a necessidade do tratamento prévio antes do descarte deste em um rio, pois apresenta valores maiores que os estipulados para lançamento de efluentes no Estado de Minas Gerais, cujo limite estabelecido pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008 é de 250 mg/L.

Após levantamento de algumas características do efluente, foi avaliada a aplicação da reação de Fenton homogênea visando à diminuição da concentração de matéria orgânica presente no material. Esse estudo foi realizado com intuito de validar o processo de Fenton heterogêneo, utilizando como catalisador a hematita (Fe_2O_3), proveniente do minério de ferro, que foi realizado da mesma maneira que a reação supracitada.

5.1 Reação de Fenton homogênea

A etapa de execução da reação de Fenton homogênea foi realizada visando alcançar uma resposta ótima em dependência das variáveis envolvidas no processo. O planejamento fatorial 2^3 foi realizado para permitir a análise estatística dos dados e a comparação com os testes para a reação heterogênea, objetivo deste estudo.

A motivação inicial para a execução das reações foi encontrar a concentração ótima de Fe^{2+} e H_2O_2, servindo de parâmetro de comparação para a reação heterogênea. Pela análise dos dados obtidos, com auxílio do programa *Statistica 7.0,* de forma pontual, pode-se verificar que a melhor condição para o emprego desta reação, tendo como resposta a degradação da matéria orgânica, foi a alta concentração de Fe^{2+} (5,0 g/L) e de H_2O_2 (50,0 g/L), em pH 2,5. Essa constatação está de acordo com os dados encontrados na literatura que empregou a mesma metodologia para o tratamento deste tipo de efluente (LOURES, 2011; AZEVEDO, 2011).

Durante os ensaios, pela análise das alíquotas retiradas nos diferentes tempos, pôde-se notar que o melhor tempo de reação ocorreu em 60 minutos, pois apresentou o maior gradiente de redução para DQO (92,5%, sendo o máximo, após 90 minutos de reação, um valor de 93,4% (Tabela 6).

Pela análise de peróxido residual, fica evidente que a proporção dos reagentes aplicada na reação de Fenton homogênea foi satisfatória, pois para o ponto ótimo dos ensaios, a concentração residual deste reagente foi apenas 248,0 mg/L, de uma carga total de 50,0 g/L.

Tabela 6 - Resultados experimentais para a reação homogênea para 60 e 90 minutos de reação

Ensaio	$[H_2O_2]$ (g/L)	$[Fe^{2+}]$ (g/L)	pH	Redução de DQO_{60} (%)	Redução de DQO_{90} (%)
1	-1	-1	-1	8,90	13,23
2	+1	-1	-1	38,60	66,70
3	-1	+1	-1	9,35	13,58
4	**+1**	**+1**	**-1**	**92,50**	**93,38**
5	-1	-1	+1	22,06	22,06
6	+1	-1	+1	59,87	68,65
7	-1	+1	+1	19,00	19,05
8	+1	+1	+1	72,60	82,93
9	0	0	0	53,30	54,12
10	0	0	0	65,70	66,01
11	0	0	0	74,44	75,70

5.1.1 Planejamento Experimental Estatístico

A avaliação de significância para a decisão estatística para efeitos foi realizada empregando o teste t (distribuição de *Student*), por meio do p-valor. De modo geral, para este estudo, o valor de $\alpha = 0,05$. Os resultados da variável resposta, Redução da DQO (%), para o tempo de 30 minutos não foram significativos, com exceção da média, onde *p-valor* >0,05 para todas as variáveis independentes estimadas, indicando que para este tempo, estas não apresentaram influência sobre a resposta. Os dados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – ANOVA para DQO 30 minutos para reação homogênea

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$
Regresso	983,23	1	983,23	
Resíduo	496,07	9	55,11	17,83
Total	1479,31	10		

Para efeito de comparação, com auxílio dos pontos de porcentagem da distribuição F, 5% (ANEXO C), foi encontrado o $F_{tabelado} = F_{(1;\ 9;\ 0,05)} = 5,12$. Tem-se que o $F_{calculado} > F_{(1;9;\ 0,05)}$, aproximadamente três vezes maior, indicando que estatisticamente os dados apresentam confiabilidade.

Para o tempo de 60 minutos de reação, a variável independente concentração de H_2O_2 apresentou efeito significativo sobre a variável resposta. Onde p-valor foi

0,024142, indicando significância, uma vez que o nível de confiabilidade estimado é de 95%, esse valor deve ser menor ou igual a 0,05. Os dados da tabela ANOVA obtida no detalhamento das análises estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – ANOVA para DQO 60 minutos para reação homogênea

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$
Regresso	1814,15	2	907,07	
Resíduo	451,78	8	56,47	16,06
Total	2265,94	10		

Para este caso, o valor de $F_{tabelado} = F_{(2;\ 8;\ 0,05)} = 4,46$, onde $F_{calculado}$ é cerca de 3,6 vezes maior. Uma maneira de visualizar graficamente a significância estatística do efeito de cada variável é a análise do gráfico de Pareto. Esse gráfico relaciona de maneira ordenada as variáveis e os efeitos estimados para cada uma delas. A Figura 4 apresenta o gráfico de Pareto para a análise dos efeitos das variáveis independentes na resposta e confirma que a concentração de peróxido de hidrogênio é significante na diminuição da concentração da DQO.

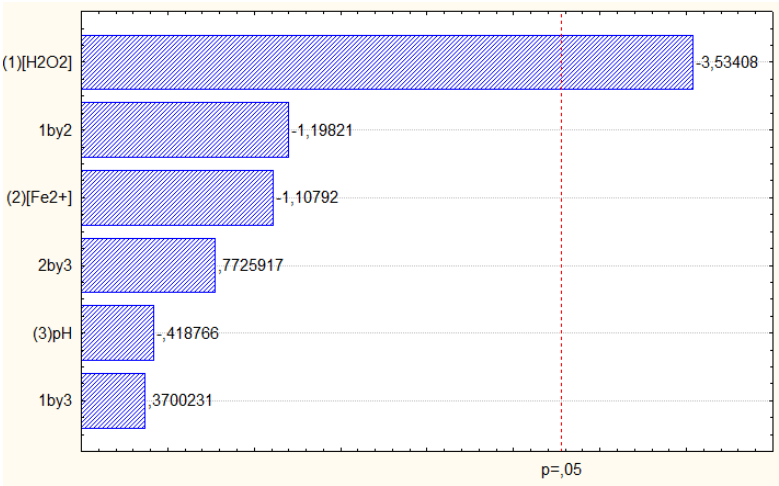


Figura 4 – Gráfico de Pareto: estimativa dos efeitos significativos na degradação de efluente de laticínio via reação de Fenton homogênea após 60 minutos de reação.

Da mesma maneira como foram analisados e computados os valores de interesse para o julgamento dos ensaios nos diferentes tempos, também foram avaliados os mesmos parâmetros para o tempo de 90 minutos de reação de Fenton homogênea. Assim como os valores observados nos ensaios após 60 minutos de reação, a média e a concentração de peróxido foram significativas para o tempo de 90 minutos, onde p-

valor foi 0,0049. O gráfico de Pareto para os determinados tempos apresentou o mesmo comportamento da Figura 4 e não será apresentado. A Tabela 9 descreve os resultados da ANOVA para tempo de resposta de 90 minutos.

Tabela 9 – ANOVA para DQO 90 minutos para reação homogênea

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$
Regresso	2148,69	2	1074,34	
Resíduo	253,62	8	31,70	33,89
Total	2402,31	10		

Nesta análise de caso, assim como no tempo de 60 minutos, o valor de $F_{tabelado} = F_{(2;\ 8;\ 0,05)} = 4,46$ e assim o $F_{calculado}$ é cerca de 7,6 vezes maior e R^2=0,90. Para ilustrar os efeitos das variáveis em estudo, pode-se observar pelas Figuras 1 e 2 no Anexo C, que os melhores resultados foram obtidos quando utilizaram-se maiores concentrações de H_2O_2. Já a concentração de ferro e valores de pH não apresentaram resultados estaticamente significativos num limite de 95% de confiança. Estes resultados foram observados nas análises de DQO nos tempos de 60 e 90 minutos.

5.2 Reação de Fenton heterogênea

5.2.1 Caracterização do material

O material utilizado no estudo foi caracterizado via Difração de raios-X. A Figura 5 apresenta o difratograma para amostra do minério de ferro.

Foi possível calcular, pela Equação de Scherrer (Equação 14) e pela análise do difratograma, o diâmetro médio do cristalito da estrutura do minério de ferro empregado no estudo, em relação ao pico de difração de maior intensidade: $2\theta = 33,11°$. O resultado obtido foi 57,3 nm. Foi possível classificar a estrutura do material de acordo com o tamanho do cristalito, este material apresenta estrutura macrocristalina, pois apresenta diâmetro médio maior que 50,0 nm (SCHMAL, 2011).

Por meio do *software HighScore* foi realizado o refinamento de Rietveld, do qual foi obtida a análise química para conhecimento da composição do minério de ferro empregado no processo. A composição do material em fase é 56,1% de hematita

(Fe_2O_3), 22,7% de goetita (FeO(OH)) e 21,1% de sílica, o minério de ferro empregado no estudo possui uma alta concentração de ferro.

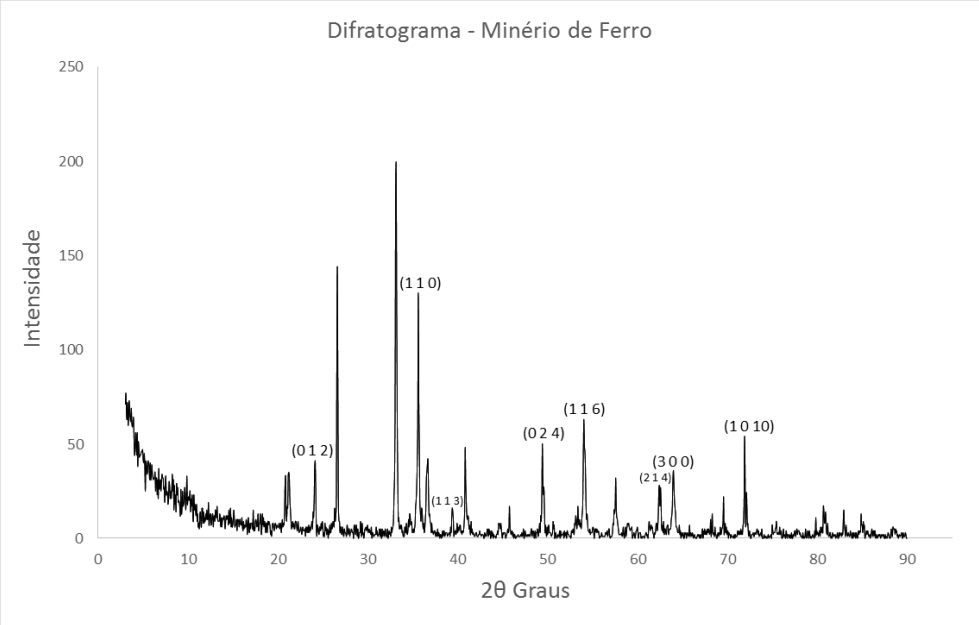


Figura 5 - Difratograma de raios-X do minério de ferro.

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso possibilitou a caracterização da área específica do minério de ferro, sendo esta no valor de 3,40 m^2/g. Pena e colaboradores (2009) caracterizaram o minério de ferro via de área superficial e concluíram que o minério de ferro possui uma baixa área superficial. Isso denota que a adsortividade do material é baixa.

Para analisar o quanto o material é adsorvente, foi realizado um teste à mesma maneira que o processo de reação de Fenton, porém sem a presença de peróxido de hidrogênio. Este procedimento foi feito em diferentes intervalos de tempo: 1, 2 e 18 horas. A Figura 6 ilustra o perfil do comportamento de adsorção do efluente em relação ao tempo.

Com o objetivo do conhecimento morfológico do material, uma amostra foi analisada em microscópico eletrônico de varredura. Pela análise da Figura 7 percebe-se que o material possui grande parte de sua superfície heterogênea.

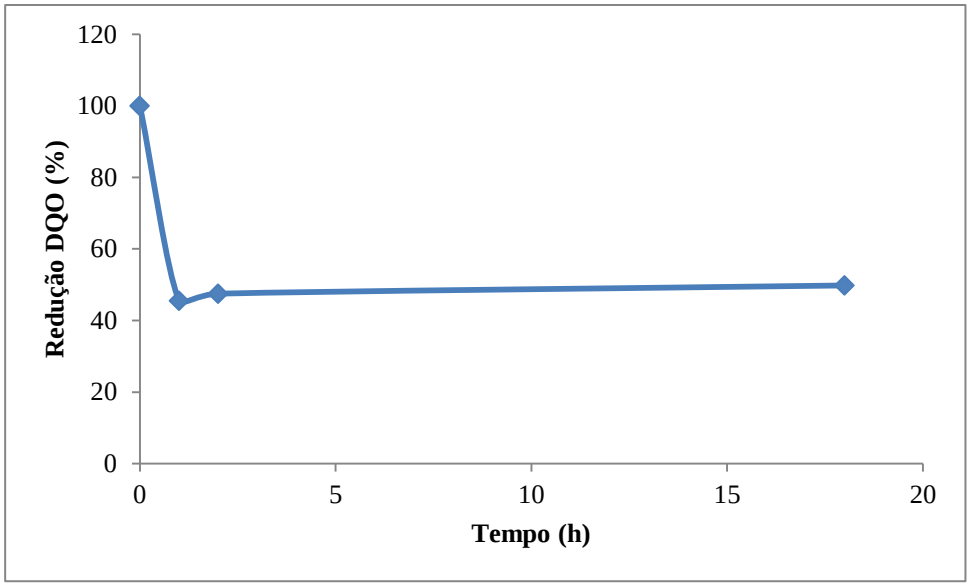
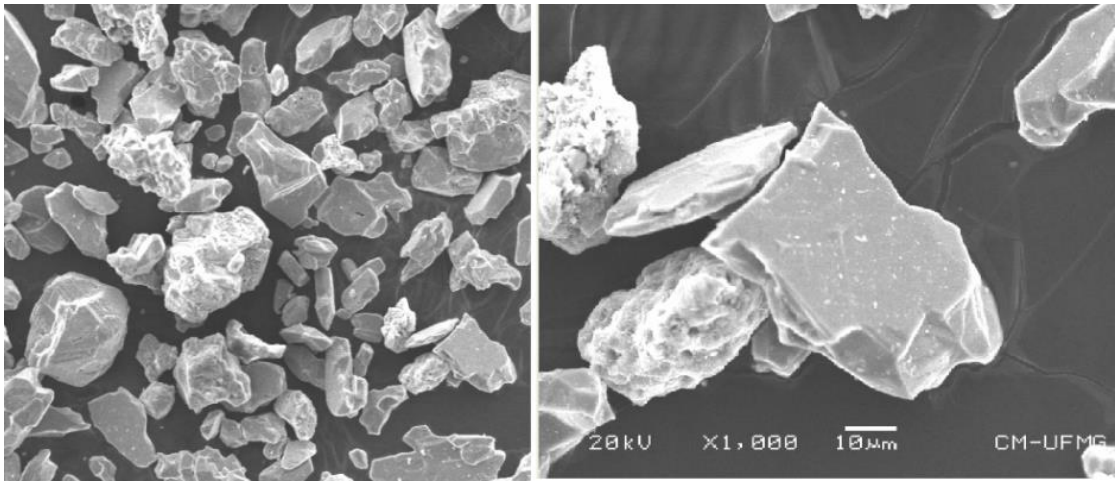


Figura 6 – Adsorção do efluente sobre o minério de ferro.



(a) (b)

Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura do minério de ferro: a) ampliação 200x; b) ampliação 1000x.

5.2.2 Planejamento Fatorial Estatístico para reação Fenton Heterogênea

Da mesma maneira que para a reação de Fenton homogênea, foi realizado o planejamento experimental para a reação heterogênea e analisados os valores respostas nos tempos de 60 e 90 minutos (Tabela 10), seguindo os limites estipulados na Tabela 4 e o planejamento dos experimentos descritos na Tabela 5. O efeito das variáveis independentes na variável resposta para o processo de degradação do efluente nas reações de Fenton heterogênea não foram estatisticamente significativas. Supostamente, os limites que foram estimados (Tabela 4) para os ensaios das reações na fase heterogênea não foram bem definidos. Os resultados estão descritos pela Tabela

ANOVA para as respostas no tempo de 60 e 90 minutos de reação atingindo uma redução de aproximadamente 61% e 65%, respectivamente. Para o tempo de 60 minutos (Tabela 11), o valor de $F_{tabelado} = F_{(2;\ 8;\ 0,05)} = 5,12$ e $F_{calculado}$ foi de 11,58. Deste modo, observa-se que o F_{calc} foi maior que o F_{tab} aproximadamente 2,3 vezes maior. A melhor condição pontual foi obtida quando utilizou-se [Fe^{3+}] de 1,0 g/L e [H_2O_2] de 50 g/L em pH 3,0.

Tabela 10 – Resultados experimentais para a reação heterogênea para 60 e 90 minutos de reação

Ensaio	[H_2O_2] (g/L)	[Hematita] (g/L)	pH	Redução de DQO_{60} (%)	Redução de DQO_{90} (%)
1	-1	-1	-1	22,76	28,81
2	+1	-1	-1	13,66	17,56
3	-1	+1	-1	4,13	4,13
4	+1	+1	-1	21,36	21,00
5	-1	-1	+1	21,66	36,02
6	**+1**	**-1**	**+1**	**60,96**	**64,73**
7	-1	+1	+1	50,17	57,50
8	+1	+1	+1	48,29	58,74
9	0	0	0	48,30	53,22
10	0	0	0	47,45	52,29
11	0	0	0	48,25	50,63

Tabela 11 – ANOVA para DQO 60 minutos para reação heterogênea

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$
Regresso	7,54	1	7,54	
Resíduo	5,86	9	0,65	11,58
Total	13,40	10		

Seguindo o mesmo procedimento para o tempo de 90 minutos, o valor de $F_{tabelado} = F_{(2;\ 8;\ 0,05)} = 5,12$ e $F_{calculado}$ é 1,2 vezes maior. Os resultados obtidos para a porcentagem (%) de redução de DQO para o tempo de análise de 90 minutos estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 – ANOVA para DQO 90 minutos para reação heterogênea

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$
Regresso	7,86	1	7,86	
Resíduo	11,83	9	1,31	5,98
Total	19,69	10		

Entretanto, foi necessário tecer um novo delineamento dos limites de estudo e um novo planejamento de experimentos. Diferente dos planejamentos realizados para as reações até então, um planejamento do tipo Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) foi necessário visando estudar somente duas variáveis: pH e [H_2O_2] (g/L). O valor da concentração de minério de ferro empregado no processo foi mantido constante para este planejamento. Uma nova tabela dos limites de trabalho foi estipulada e os resultados para este novo planejamento estão descritos nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial para DCCR

Variáveis	**Níveis**				
	Axiais (-α)	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)	Axiais (+α)
pH	2,3	2,5	3,0	3,5	3,7
[H_2O_2] (g/L)	36	40	50	60	64

Tabela 14 – Níveis e condições para a execução dos ensaios

Ensaio	**[H_2O_2]**	**pH**	**Redução de DQO (%) 90 minutos**
1	**-1,0**	**-1,0**	**79,86**
2	-1,0	+1,0	70,57
3	+1,0	-1,0	58,56
4	+1,0	+1,0	56,75
5	-1,4142	0,0	56,85
6	1,4142	0,0	54,13
7	0,0	-1,4142	51,52
8	0,0	1,4142	42,31
9 (PC)	0,0	0,0	57,12
10 (PC)	0,0	0,0	54,20
11 (PC)	0,0	0,0	55,16

Percebeu-se que houve um pequeno aumento (19%) na redução em porcentagem para a redução de DQO se comparados com os resultados anteriores (Tabela 12). Entretanto, pelas análises estatísticas nenhuma das variáveis em estudo foram consideradas estatisticamente significativas, dentro de um limite de confiança de 95%. Os resultados os efeitos das variáveis estão descritos na Tabela 15. Observa que somente a média apresentou um p-valor menor que 0,05. A coluna dos *coeficientes* é relacionada ao modelo matemático obtido.

Tabela 15 – Efeitos das variáveis independentes do planejamento fatorial - DCCR

Variável	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coeficiente
Média	55,49	6,28	0,0003	55,49
$[H_2O_2]$(L)	-9,74	7,69	0,261	-4,87
$[H_2O_2]$(Q)	7,61	9,15	0,443	3,81
$[Fe^{2+}]$(L)	-6,03	7,69	0,468	-3,01
$[Fe^{2+}]$(L)	-0,96	9,15	0,920	-0,48
1L by 2L	3,74	10,87	0,745	1,87

Foi realizado o cálculo do F_{calc} para saber se os dados deste planejamento apresentavam resultados estatisticamente significativos. A Tabela 16 descreve os resultados obtidos. Para os resultados em questão encontrou-se um valor de $F_{tab} = F_{(1;9;0,05)} = 4,12$. Comparando com os dados obtidos, percebeu-se que o valor de Fcalc é maior que o F_{tab}, desse modo os dados são estatisticamente significativos e podem-se ilustrar as curvas de contorno (Figura 8) e a superfície de resposta (Figura 9) obtida.

Tabela 16 – ANOVA para DQO (90 minutos) para reação do tipo-Fenton heterogênea via DCCR

Fonte de variação	**Soma de Quadrados**	**Graus de Liberdade**	**Quadrado Médio**	**$F_{calculado}$**
Regresso	374,20	1,0	374,20	5,70
Resíduo	591,20	9,0	65,70	
Total	965,40	10,0		

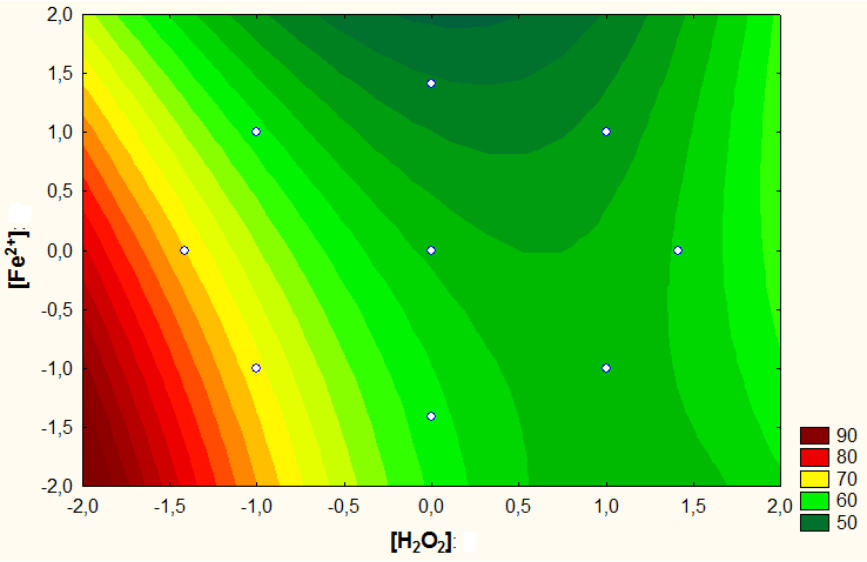


Figura 8 – Curva de contorno para redução de DQO via reação do tipo-Fenton heterogênea.

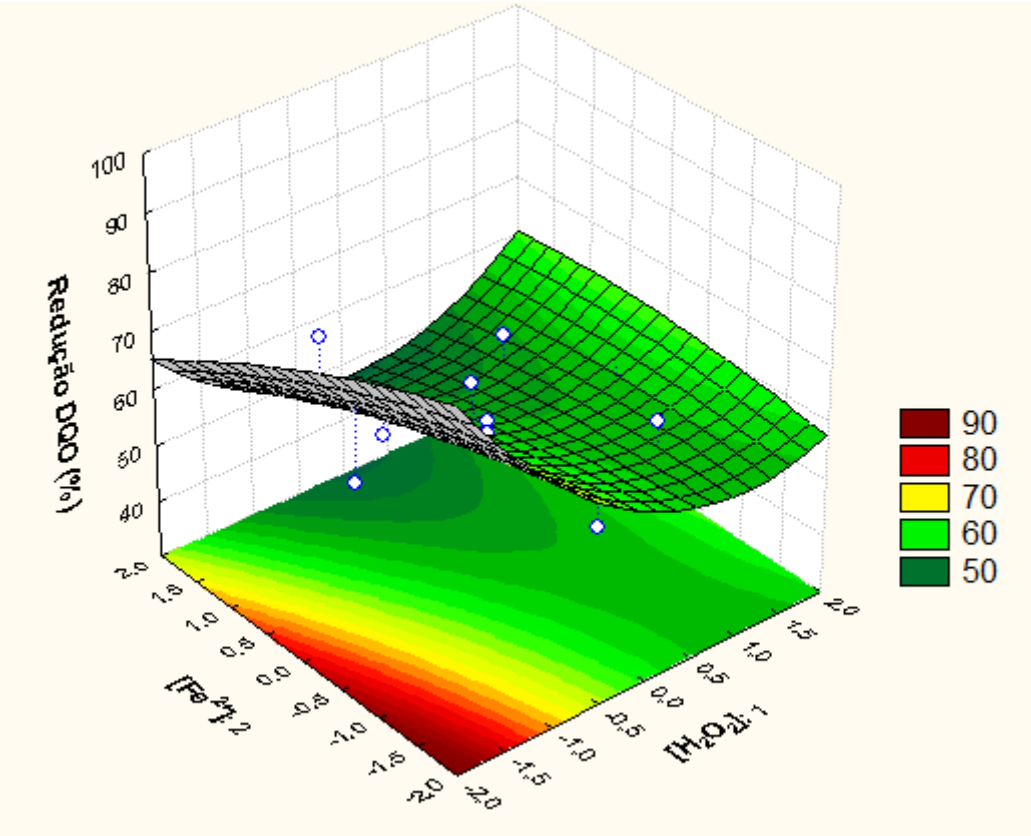


Figura 9 – Superfície de resposta para redução de DQO via reação do tipo-Fenton heterogênea.

Através das análises da curva de contorno e da superfície de resposta, observa que os maiores valores da redução de DQO num tempo de reação de 90 minutos foram obtidos quando se utilizou uma menor concentração das variáveis em estudo.

O emprego dos reagentes numa reação tipo-Fenton é dependente da relação mássica Fe^{3+}/H_2O_2, porém este é um desafio no desenvolvimento de novos processos envolvendo tal método, pois não existe uma razão estabelecida para aplicação dos mesmos. Dessa maneira, é interessante buscar/propor a melhor relação para que a aplicabilidade deste processo seja melhor estudada, para diferentes tipos de efluentes e seja aplicada na indústria.

Deste modo, pode-se observar que a análise estatística permitiu explorar e melhor considerar a interação existente entre as variáveis independentes e sobre a variável resposta.

6 CONCLUSÃO

Na reação homogênea realizada no estudo para efeitos de comparação com a reação heterogênea, observou-se que a concentração de H_2O_2 possui efeito significativo na variável resposta, redução de DQO, onde realizando uma análise pontual, concluiu-se que pelo emprego de alta concentração de íons Fe^{2+}, H_2O_2 e baixo valor de pH, obteve-se uma redução da DQO em 93% em 90 minutos de reação.

Já para a reação em fase heterogênea, no planejamento fatorial, conclui-se que a hematita aplicada como catalisador apresentou características de adsorção no efluente empregado no estudo, visto que houve redução de DQO nos testes realizados sem a adição de H_2O_2. Houve uma pequena parcela de ação catalítica para a reação de Fenton, pois na presença do peróxido de hidrogênio houve degradação do efluente. Porém, por meio da análise dos resultados, foi constatado que para este tipo de reação, a aplicação do material não foi a melhor a ser utilizada. Isso pode ter ocorrido por falha na estimativa dos intervalos das variáveis independentes do processo, ou devido à baixa atividade da combinação peróxido de hidrogênio e hematita na sua forma natural.

O planejamento subsequente realizado do tipo Delineamento Central Composto Rotacional apresentou que nenhuma das variáveis estudas foram estatisticamente significativas dentro de um limite de confiança de 95%. Entretanto, pode-se observar um pequeno aumento da porcentagem de redução de DQO se comparado com o planejamento fatorial, chegando a valores pontuais de quase 80% de redução quando utilizou-se menores valores de [H_2O_2] e Hematita. Sugere-se assim para trabalhos futuros reduzir ainda mais as concentrações e realizar um novo planejamento.

Outro dado analisado no estudo foi o tempo de reação. Pela ponderação das análises das amostras provenientes das reações, tem-se que o melhor tempo de reação é de 60-90 minutos**.** Este é um parâmetro importante para o estudo do emprego desta reação e para buscar se conhecer mais e melhor da metodologia.

Por meio das análises estruturais, o material pode ser caracterizado, possibilitando realizar uma maior consideração da natureza do mesmo e justificar sua pequena ação catalítica para o devido fim em que foi testado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos. Química Nova v. 30, p. 623–628, 2007.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para a degradação do corante azo. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, p. 543–550, 2009.

ANDRADE, L. H. Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reuso. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Belo Horizonte, 2011.

ANDREOZZI, R.; D' APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. Water Research, v.36, 4691-4698, 2002.

APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.

ARAÚJO, F. V. F. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. Tese (doutorado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Química, Rio de Janeiro, 2008.

AZEVEDO, F. R. Estudo comparativo da tratabilidade de efluente de laticínio através de processo oxidativo avançado. Dissertação (mestrado em Ecologia). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

BALD, J. A.; VICENZI, A.; GENNARI, A.; LEHN, D. N.; SOUZA, C. F. V. Características físico-químicas de soros de queijo e ricota produzidos no Vale do Taquari, RS. Revista Jovens Pesquisadores, Santa Cruz do Sul, v. 4, n. 1, p. 90-99, 2014.

BIGDA, R. J. Consider Fenton chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering progress*, v.91, n.12, 62-66, 1995.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery. 2a. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience New York, 2005.

BRITZ, T. J.; LAMPRECHT, C.; SIGGE, G. O. Dealing with environmental issues. In: BRITZ, T. J.; ROBINSON, R. .K. (coord). Advanced dairy science and technology. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, cap. 2, p. 35-75, 2008.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de experimentos usando o Statistica. [S.l.]: Editora E-papers, 2003.

CARVALHO, P. S. L., SILVA, M. M., ROCIO, M. A. R., MOSZKOWICZ, J. Minério de Ferro. Produção BNDES. Bibliografia: Setorial 39 p. 197-234, Março de 2014. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3906.pdf. Acesso em janeiro de 2017.

CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de efluentes industriais. 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf. Acesso em abril de 2017.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. World Milk Production. Disponível em: http://dairy.ahdb.org.uk/market-information/supply-production/milk-production/world-milk-production/#.V2qkPfkrLIW. Acesso em Maio de 2016.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicação ambiental. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital – REGET, v. 18, n. 1., p. 79-91, Abr 2014.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 31,361-377, 1993.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Indicadores IBGE – Estatística da Produção Pecuária, 2015.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation im mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environ. Sci. Technol. v. 37, 1150-1158, 2003.

LIN, S.S.; GUROL, M.D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxides: kinetics, mechanism and implication. Environmental Science and Technology, v. 32, 1417-1423, 1998.

LOURES, C.C. A. Estudo da aplicação de UV/FENTON (Fe^{2+} + H_2O) no tratamento de efluentes de laticínio. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós graduação em Engenharia Química – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2011.

LUNAR, L.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENEDITO, D. Degradation of photographic developers by Fenton's reagente: condition optimization and kinetics for metol oxidation. Water Research,v. 34, n. 6, p. 1791-1802, 2000.

MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C.; FIGUERÊDO, D. V.; FERREIRA, P. E. Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios. 1ª ed. Belo Horizonte: Segrac, 2002, 223 p.

MAIA, G. B. S.; PINTO, A. R.; MARQUES, C. Y. T.; ROITMAN, F. B.; LYRA, D. D. Produção leiteira no Brasil. Produção BNDES. Bibliografia: Setorial 37 p. 395-397, Março de 2013. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3709.pdf. Acesso em janeiro de 2017.

MITRE, T. K.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 17, p. 129–136, 2012.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. 8a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A. Potencial de aplicação do processo Foto-Fenton/Solar como pré-tratamento de efluente na indústria de laticínios. *Química Nova*, vol. 30, n. 8, 1779-1803, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. Química Nova, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PANDA, N.; SAHOO, H.; MOHAPATRA, S. Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe2O3–SiO2 composite. Journal of Hazardous Materials, v. 185, p.359-365, 2011.

PARSONS, S. Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing. 2005.

PEREIRA, M. C. Preparação de novos catalisadores do tipo Fenton heterogêneo à base de óxidos de ferro formados em litologia de itabirito. Tese (Doutorado em Ciências - Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Belo Horizonte, 2009. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-876VTZ/tese_marcio_cesar_pereira___ufmg___21_mar_2009.pdf?sequence=1. Acesso em Junho de 2016.

PERES, J. A.; HEREDIA, J. B.; DOMÍNGUEZ, J. R. Integrated Fenton's reagent – coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. Journal of Hazardous Materials, v. B107, p. 115-121, 2004.

REY, A.; FARALDOS, M.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; BAHAMONDE, A.; RODRYGUES, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. Applied Catalysis B: Environmental, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 2a. ed. Campinas, São Paulo: Casa do Pão, 2009.

SALAZAR, R. F. S. Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós graduação em Engenharia Química – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2009.

SANTANA, C. S.; REIS, F. B. O. Comportamento de di-hidroxibenzenos na descoloração de corantes por reagentes Fenton (Fe/H_2O_2). Trabalho de Conclusão

de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João del Rei, Ouro Branco, 2014.

SANTANA, C. S. Estudo de catalisadores de Fe2O3/[Si]MCM-41 para a degradação do alaranjado de metila via reação de Fenton heterogênea. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São João del Rei, Mestrado em Engenharia Química, Ouro Branco, 2016.

SANTOS, C. O. P. Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. Instituto de Química Universidade Estadual Paulista (UNESP). Disponível em: http://labcacc.net.br/PDF/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf. Acesso em junho de 2017.

SCHMAL, M. Catálise heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, 358 p. 2011.

SILVA, D. J. P. Resíduos na indústria de laticínios. Série Sistema de Gestão Ambiental. Universidade Federal de Viçosa. 2011. Disponível em: https://www2.cead.ufv.br/sgal/files/apoio/saibaMais/saibaMais2.pdf. Acesso em junho de 2016.

SILVA, A. H. M.; SILVA, J. A. C.; BATISTA, M. S. Processo Fenton heterogêneo usando resíduos siderúrgicos para a degradação de azul de metileno. Revista Tecnológica, v. 25, n. 1, p. 57-65, 2016.

SOUZA, J. L. Efeito de mediadores fenólicos no tratamento de um efluente sintético por reação de Fenton. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São João del Rei, Mestrado em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável, Ouro Branco, 2015.

TAHARA, S. Planejamento de experimentos (doe). Dezembro 2008. Disponível em: <http://www.portaldeconhecimentos.org.br/index.php/por/Conteudo/ Planejamento-de-Experimentos-D0E#eztoc113642 1 13>. Acesso em setembro de 2016.

VILELA, D. A importância econômica, social e nutricional do leite. Revista Batavo número 111, dezembro de 2001/janeiro de 2002. Disponível em: http://www.nupel.uem.br/importancia.pdf. Acesso em janeiro de 2017.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. Desalination, v. 219, p. 190–202, 2008.

WANG, J.; WAN, W. Experimental design methods for fermentative hydrogen production: A review. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, n. 1, p. 235–244, 2009.

ANEXOS

Anexo A

Procedimento operacional padrão para a determinação da Demanda Química do Oxigênio Colorimétrico (Standard Methods)

Preparação dos reagentes (DQO)

- Solução digestora de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,2 N

  Em cerca de 250 mL de água deionizada foram dissolvidos 10,216 g de dicromato de potássio, previamente seco a 150°C em estufa durante duas horas, essa solução foi transferida para um balão de 1 L. A esta mistura foram adicionados 33,30 g de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$), dissolvido em água. Em seguida, cuidadosamente, foram adicionados ao balão 167 mL de ácido sulfúrico concentrado e completado o volume com água.

- Padrão de biftalato de potássio (KHP)

  Foram dissolvidos 1,50 g de KHP, previamente seco em estufa a 110°C durante uma hora, em 1 L de água destilada. Essa solução padrão de biftalato de potássio 1500 mg/L, foi utilizada para determinação da linearidade, uma vez que esta solução possui DQO teórica de 1764,7 mg/L.

- Solução de ácido sulfúrico reagente

  Foram adicionados a 1 L de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10,12 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) e a solução foi deixada em repouso durante 48h.

Curva de calibração

- A concentração de O_2 da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de biftalato de potássio.

Tabela A1 – Preparo da curva analítica para a determinação de DQO de alto teor

Pontos	Concentração (mg/L)	Absorbância
1	250	0,026
2	500	0,070
3	1000	0,144
4	1250	0,171
5	1500	0,203

Depois da etapa de aquecimento no bloco digestor, a absorbância de cada amostra foi medida e foram plotadas as coordenadas concentração de DQO mg/L (eixo X) e os valores de absorbância (eixo Y).

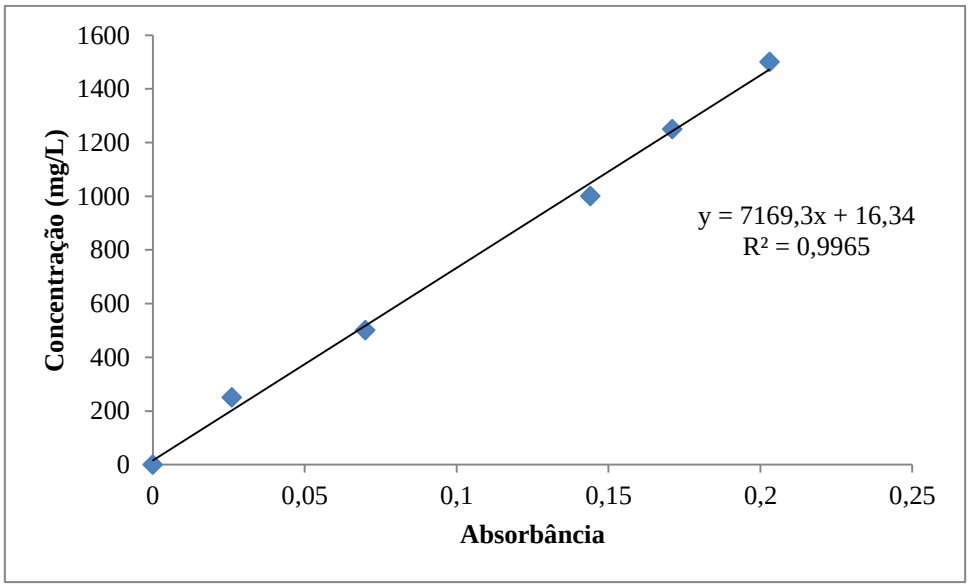


Figura A1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de DQO.

Para a análise de DQO das amostras, seguiu-se o roteiro:

- O forno digestor foi aquecido até temperatura de 150°C.
- Foram adicionados 2,5 mL da amostra no tubo digestor.
- Adicionou-se 1,5 mL de solução digestora de $K_2Cr_2O_7$ 0,2N.
- Adicionou-se 3,5 mL de H_2SO_4/Ag_2SO_4.
- Os tubos de digestão foram preparados em triplicata e após adição dos reagentes, a mistura foi homogeneizada e então transferida para o bloco digestor, onde permaneceu por duas horas.

- Após 48h do fim da digestão das amostras, a absorbância foi medida no espectrofotômetro a 600 nm.

  A correlação linear entre os pontos, exibida na Figura A1, foi significativa, caracterizando a precisão da medida espectrofotométrica.

Anexo B

Procedimento empregado para a determinação de H_2O_2 residual (Nogueira et al., 2005)

A curva analítica foi elaborada com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração entre 50 e 250 mg/L. A solução padrão de metavanadato de amônio foi preparada, dissolvendo-se 5,144 g de metavanadato de amônio em 19,2 mL de H_2SO_4 e completado o volume do balão volumétrico de 1 L com água destilada. Para a determinação de H_2O_2 na amostra, utilizou-se 2 mL de metavanadato de amônio para 2 mL de amostra.

As concentrações de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), foram obtidas a partir de uma solução 10000 ppm, preparada com 0,50 g de H_2O_2 35% P.A. em 1000 mL de água destilada.

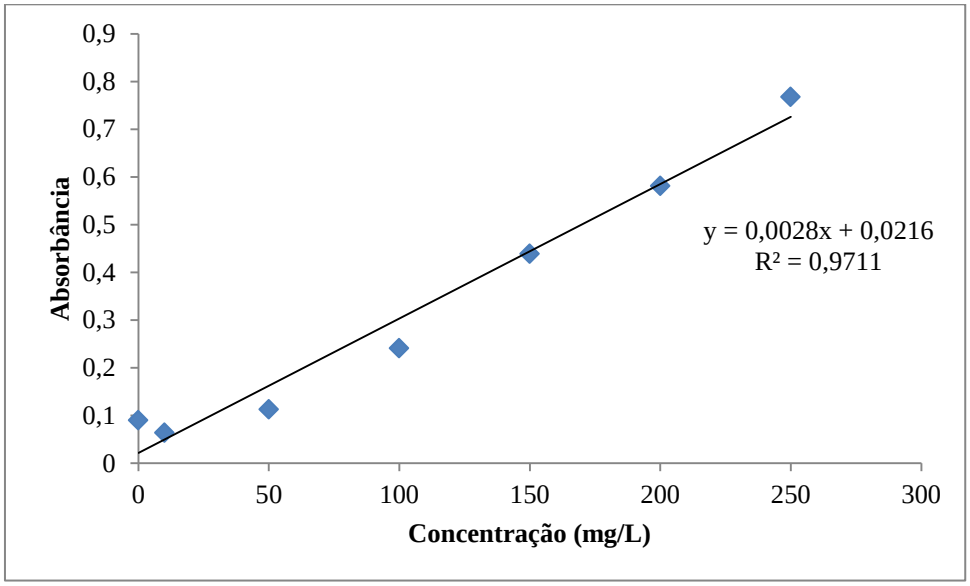


Figura B1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de H_2O_2 residual.

Anexo C

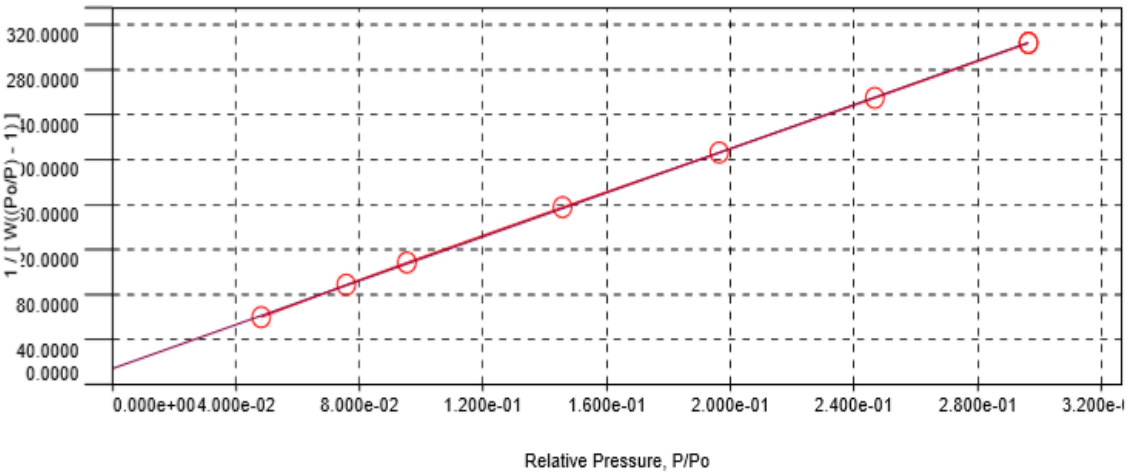


Figura C1 – Isoterma linearizada de N_2 a 77K sobre o minério de ferro.

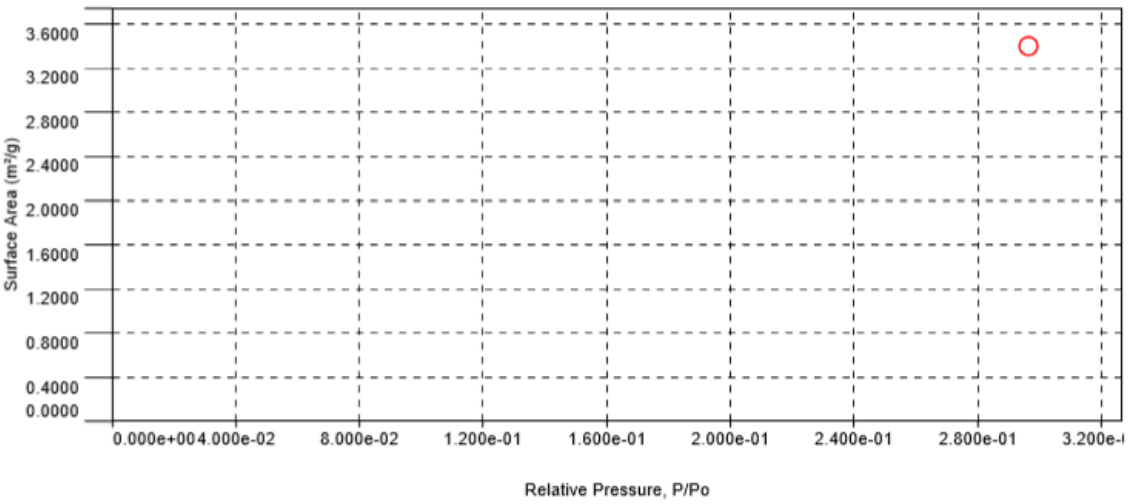


Figura C2 – Ponto da área superficial do minério de ferro.

Anexo D

Tabela D1 – Pontos de porcentagem da distribuição F, 5%.

ν_2 \ ν_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,40	199,50	215,70	224,60	230,20	234,00	236,80	238,90	240,50	241,90	243,90	245,90	248,00	249,10	250,10	251,10	252,20	253,30	254,30
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	6,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

(Fonte: RODRIGUES e IEMMA, 2009)

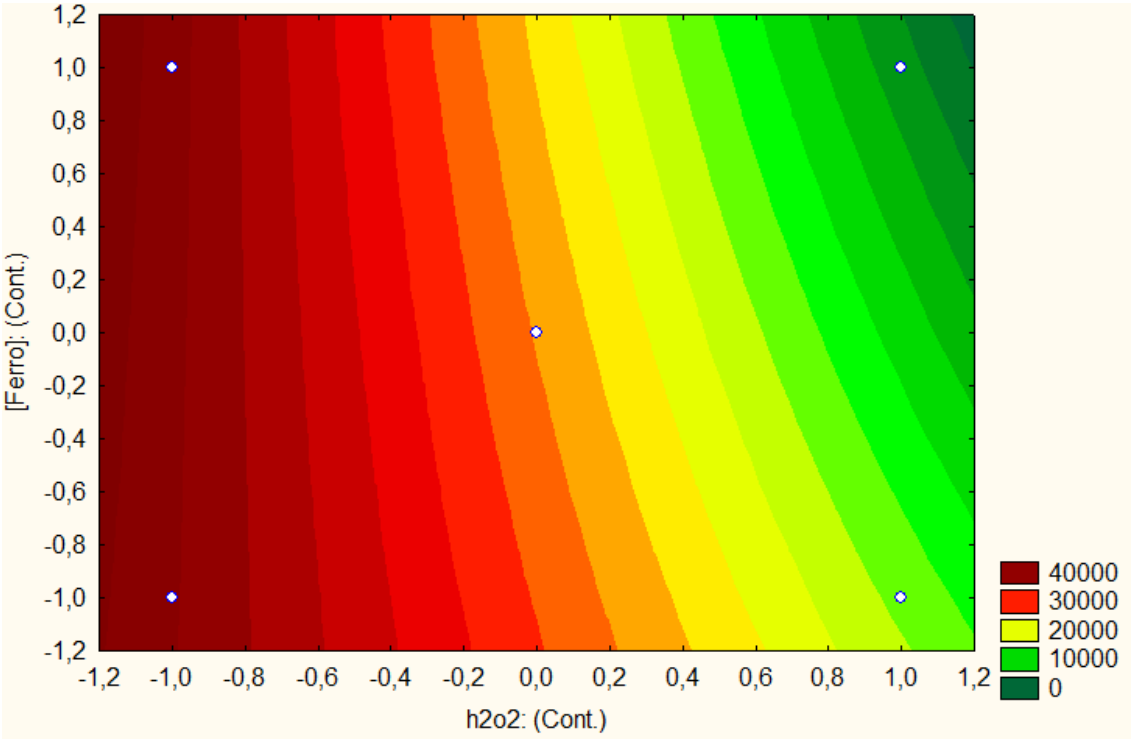


Figura D1 – Curva de contorno para a resposta DQO 90 com relação às variáveis concentração de Ferro e H_2O_2.

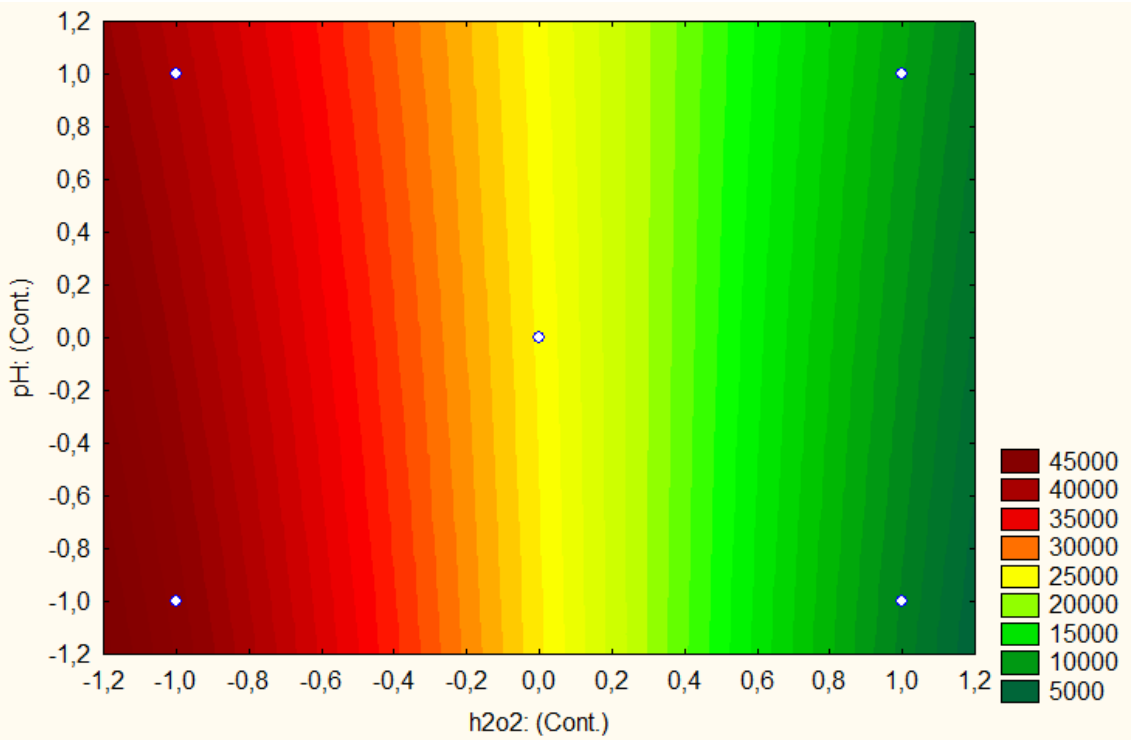


Figura D2 – Curva de contorno para a resposta DQO 90 com relação às variáveis pH e H_2O_2.