

Tratamento híbrido de soro de queijo bruto pela combinação dos processos de biocoagulação, oxidação avançada e reator anaeróbio

Raw cheese whey hybrid treatment by a combined process of bio-coagulation, advanced oxidation, and an anaerobic reactor

Amanda Carmelo da Rocha^{1*} , Patrícia Angélica Vieira¹ , Vichelma Luiz Cardoso¹ 

RESUMO

Neste artigo, dois pré-tratamentos foram aplicados ao soro de queijo bruto para aumentar sua biodegradabilidade na aplicação de um reator anaeróbio. A primeira etapa consistiu na coagulação/floculação utilizando sementes de *Carica papaya* como biocoagulante, e a segunda etapa foi o estudo dos processos Fenton e foto-Fenton. O soro foi coletado em uma fábrica de laticínios e caracterizado quanto a parâmetros físico-químicos para verificar o potencial poluidor (demanda química de oxigênio – DQO 55,96 g L⁻¹ e demanda bioquímica de oxigênio – DBO de 21,51 g L⁻¹). O processo de coagulação/floculação promoveu a remoção de nível alto de turbidez (94–96%). Após testes preliminares das reações Fenton no soro coagulado, houve a aplicação do delineamento de composto central, da função desejabilidade e da superfície de resposta para obter as condições ótimas de operação (tempo reacional: 90 min, H₂O₂: 1,95 M e razão H₂O₂/Fe²⁺: 55), resultando em 66,4 e 62,6% de remoção de DQO e TOC, respectivamente. A avaliação cinética da reação foto-Fenton nas condições otimizadas revelou o potencial da minimização da concentração de ferro (razão H₂O₂/Fe²⁺: 65) e do tempo reacional (60 min) para atingir 70,1% de remoção de DQO sob irradiação de luz ultravioleta visível (UV-vis). Após aplicação dos processos de coagulação/floculação e foto-Fenton, um aumento da biodegradabilidade foi alcançado (DBO₅/DQO > 0,4), possibilitando a aplicação do processo biológico. O tratamento batelada em reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB) promoveu 86–88% de remoção de DQO a partir do 24º dia de operação. O processo de tratamento híbrido proposto eliminou entre 96 e 98% da DQO total.

Palavras-chave: *Carica papaya*; coagulação/floculação; foto-Fenton; reator UASB; soro de queijo.

ABSTRACT

In this paper, a couple of pretreatments were applied to raw cheese whey to increase its biodegradability in an anaerobic reactor. The first stage consisted of coagulation/flocculation using *Carica papaya* seeds as a biocoagulant, and the second stage was a study of Fenton and photo-Fenton processes. The cheese whey was collected from a dairy industry plant and characterized according to physicochemical parameters to check the pollution potential (chemical oxygen demand – COD of 55.96 g L⁻¹ and biochemical oxygen demand – BOD of 21.51 g L⁻¹). The coagulation/flocculation process provided high turbidity removal (94–96%). After preliminary experiments with Fenton reactions in coagulated whey, a central composite design, a desirability function and a response surface were applied to obtain the optimal operating conditions (reaction time: 90 min, H₂O₂: 1.95 M; H₂O₂/Fe²⁺ ratio: 55) resulting in 66.4 and 62.6% of COD and TOC removals, respectively. The kinetic evaluation of photo-Fenton reaction under optimal conditions revealed the potential minimization of iron (H₂O₂/Fe²⁺ ratio: 65) and reaction time (60 min) to achieve 70.1% of COD removal under visible ultraviolet light irradiation (UV/vis). After applying the coagulation/flocculation and photo-Fenton processes, an increase in biodegradability was achieved (BOD₅/COD > 0.4), allowing the application of the biological process. The batch treatment in a UASB reactor achieved 86–88% COD removal from the 24th day of operation. The proposed hybrid process eliminated between 96–98% of total COD.

Keywords: *Carica papaya*; coagulation/flocculation; photo-Fenton; UASB reactor; cheese whey.

¹Universidade Federal de Uberlândia, Ringgold Standard Institution – Uberlândia (MG), Brasil.

*Autora correspondente: amanda.rocha@ufu.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais.

Recebido: 15/06/2022 – **Aceito:** 17/04/2023

INTRODUÇÃO

O soro de queijo (SQ) é um líquido verde-amarelado obtido da separação da caseína e da gordura do leite por coagulação durante o processo de fabricação do queijo, e esse subproduto representa de 80 a 90% do volume total do leite usado (CAMCIOĞLU *et al.*, 2019). O SQ típico contém 50–102 g L⁻¹ de demanda química de oxigênio (DQO), 27–60 g L⁻¹ de carbono orgânico total (COT) e sólidos totais (ST) entre 1,3 e 22,0 g L⁻¹ (PIRES; CARDOSO; BATISTA, 2022). O potencial poluidor do SQ é grande em razão de seu pH ácido (< 4,5), das altas concentrações de lactose e proteína, além do fato de a carga orgânica ser cem vezes maior que a de um efluente doméstico (BATTISTA *et al.*, 2013). Sabe-se também que o SQ bruto é um substrato problemático para ser tratado anaerobicamente, necessitando de pré-tratamento químico (RIVAS *et al.*, 2010; SIVRIOĞLU; YONAR, 2015).

O processo de coagulação/floculação permite a redução dos parâmetros de turbidez, de partículas coloidais e substâncias dissolvidas, além do nível de matéria orgânica (WOLF *et al.*, 2015). Os biocoagulantes apresentam desempenho de tratamento promissor e podem ser obtidos de várias espécies de plantas (NNAJI *et al.*, 2022), como as sementes *Carica papaya* (KRISTIANO; KURNIAWAN; SOETEDJO, 2018; UNNISA; BI, 2018) que nunca foram estudadas antes no tratamento de efluentes de laticínios. Já os processos oxidativos avançados (POA) (PLIEGO *et al.*, 2015) utilizam o princípio de produção de radicais livres (DAVARNEJAD; NIKSERESHT; AJIDEH, 2018). Entre eles, as reações Fenton e foto-Fenton são processos alternativos atraentes por sua alta eficácia em temperatura ambiente e facilidade de operação, com tempos de tratamento curtos (TAVARES *et al.*, 2020). As reações (Equações 1 e 2) ocorrem pela decomposição catalítica de H₂O₂ por íons ferrosos, em meio ácido, com geração de radical hidroxila sob irradiação ultravioleta (UV) ou visível capaz de degradar parcial ou totalmente a matéria orgânica não biodegradável (MARSON *et al.*, 2017). E estudos recentes enfatizaram que a integração coagulação/floculação seguida pelo procedimento de Fenton permite uma eficiência global ainda maior em termos de remoção de turbidez, ST e óleos e graxas — O&G (COSTA *et al.*, 2017; GONÇALVES; MACHADO; TROVÓ, 2017; ZAKERI *et al.*, 2021).

O reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente (*upflow anaerobic sludge blanket* — UASB) surgiu como um dos processos anaeróbios mais utilizados em escala industrial (VIDAL *et al.*, 2019). O uso dos reatores UASB para tratar SQ tem sido recomendado, desde que a DQO inicial não seja alta (> 40 g L⁻¹) (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). Assim, este trabalho teve como objetivo realizar um estudo da combinação de diferentes estágios físico-químicos e biológicos: integrando os pré-tratamentos de coagulação/floculação com o biocoagulante semente de *C. papaya* aos processos Fenton e foto-Fenton, seguidos da aplicação em reator anaeróbio, como opção de tratamento híbrida completa para o SQ bruto.

METODOLOGIA

Reagentes e métodos analíticos

FeSO₄·7H₂O (Vetec) e H₂O₂ 30% m/m (Isofar) foram adicionados diretamente aos experimentos como agentes catalisador e oxidante, respectivamente. Soluções de H₂SO₄ (Proquimios) e NaOH (Dinâmica) foram feitas com água destilada e utilizadas para ajustes de pH. Acidez/alcalinidade (AC/

AL), ST, sólidos voláteis (SV), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), DQO, O&G e fósforo total (FT) foram determinados de acordo com os procedimentos do *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 1999). O carbono orgânico total (COT) e o nitrogênio total (NT) foram determinados usando os analisadores TOC-L e TMN-L (Shimadzu). A quantificação do ferro foi realizada por meio de espectroscopia de absorção atômica em chama (Shimadzu). A turbidez foi medida com o uso de um turbidímetro (TECNOPON). A condutividade foi determinada por um medidor de condutividade de bancada (BEL ENGINEERING). Um medidor de pH digital Gehaka (Modelo PG2000) foi usado para medir o pH. A concentração de H₂O₂ foi determinada fotometricamente pelo método proposto por Oliveira *et al.* (2001).

Soros de queijo bruto e coagulado

A coleta do SQ bruto foi realizada em uma empresa de laticínios de médio porte localizada em Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. A amostra foi retirada aleatoriamente do tanque de armazenamento situado junto à estação de tratamento de efluente. A coleta foi realizada em três dias de diferentes semanas, de forma que a amostragem contivesse SQ provindos de diferentes dias de produção, totalizando aproximadamente 60 L de SQ. Após as coletas o SQ bruto foi homogeneizado, e uma alíquota foi destinada para a caracterização, conforme os resultados apresentados na Tabela 1. O armazenamento consistiu em câmara fria a 4°C para posterior uso nos ensaios deste estudo.

O SQ bruto foi tratado pelo processo de coagulação-floculação usando sementes de *C. Papaya* provenientes de rejeito doméstico. Estas foram processadas para a melhoria de sua atividade pelos processos de limpeza, secagem a 105°C por 24 h, moagem e peneiramento, obtendo-se ao fim um pó. O ensaio de coagulação/floculação foi realizado em um microcontrolador *Jar-Test* com frascos de 600 mL acoplados aos agitadores mecânicos. O SQ, após ajuste de pH para 10 e o pó das sementes a 1 g L⁻¹, foi mantido sob agitação intermitente (15 min de agitação a 120 rpm e 45 min de repouso) por 6 horas, conforme os parâmetros ótimos determinados anteriormente por Campos *et al.* (2018). O sobrenadante (SQ coagulado) foi mantido em geladeira a 4°C antes da aplicação dos POA.

Aparato para os processos oxidativos avançados

As reações Fenton e foto-Fenton (Equações 1 e 2) foram conduzidas em experimentos em batelada usando potes de vidro de 1 L preenchidos com volumes de 100 e 200 mL. Foi realizado um ajuste de pH a 3 (SANTANA *et al.*, 2021), a massa de sulfato ferroso pré-calculada foi dissolvida e a reação foi iniciada quando H₂O₂ foi adicionado. Todos os experimentos foram continuamente agitados magneticamente e realizados à temperatura ambiente em um compartimento de 54 cm de comprimento, 38 cm de largura e 56 cm de altura. Quando o foto-Fenton era realizado, uma lâmpada de vapor metálico (250 W, Osram) fixada na parte superior da câmara era ligada como fonte de luz ultravioleta visível (UV/vis). A irradiância foi medida com um radiômetro PMA 2100 Solar Light Co. na UVA (320–400 nm).

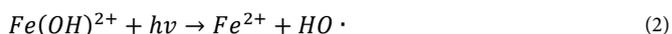
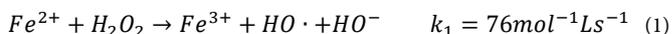


Tabela 1 - Caracterização do soro de queijo bruto, soro de queijo coagulado e efluente após foto-Fenton.

Parâmetro	Unidade	SQ bruto	SQ coagulado	Efluente foto-Fenton
pH	-	3,5-4,5	6,5-7,0	2,5-3,0
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	g L ⁻¹	55,96	45,51	13,48
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	g L ⁻¹	21,51	19,32	7,53
Sólidos Totais (ST)	g L ⁻¹	9,39	2,448	1,24
Sólidos Voláteis (SV)	g L ⁻¹	6,78	1,191	1,03
Turbidez	UNT	1.000	45	12,3
Condutividade	μS cm ⁻¹	2,052	7,563	5,955
Fósforo Total (FT)	mg L ⁻¹	366,57	152,48	9,19
Carbono Orgânico Total (COT)	g L ⁻¹	21,318	18,098	7,180
Nitrogênio total (NT)	g L ⁻¹	1,813	1,306	0,918
Óleos e Graxas (O&G)	g L ⁻¹	28,55	5,119	4,29
Ferro	mg L ⁻¹	0,872	0,172	1,1315

Delineamento experimental

A metodologia de superfície de resposta (MSR) consiste em um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas aplicáveis quando uma ou mais respostas de interesse são influenciadas por diversas variáveis, sendo o delineamento de composto central o método mais popular por sua estrutura simples e boa eficiência (NAJIB *et al.*, 2017). Neste estudo foi aplicado um delineamento de composto central rotacional (DCCR) utilizando o *software* Statistica® 10 (STATSOFT) para modelagem, análise de dados e otimização. A concentração de H₂O₂, a razão molar de H₂O₂/Fe²⁺ e o tempo reacional foram as variáveis escolhidas de controle, e de acordo com o *software* estatístico essas três variáveis independentes foram convertidas para os dados codificados adimensionais para a desativação das unidades de medida, conforme a Equação 3 (CAMCIOĞLU *et al.*, 2019):

$$X_i = \frac{x_i - x_0}{\Delta x} \quad (3)$$

Em que:

X: as variáveis codificadas (sem unidade)

x: as não codificadas (com unidade).

x₀: xi no ponto central;

Δx: a diferença entre xi e x0.

Cada um dos fatores foi codificado em cinco níveis (-α, -1, 0, +1, +α) e os valores codificados, com os reais, são dados na Tabela 2, em que os valores máximos e mínimos dos parâmetros foram escolhidos considerando os resultados dos testes preliminares. Foi realizado o total de 17 experimentos, com oito pontos fatoriais, seis axiais e três centrais. As remoções de DQO e COT e H₂O₂ residual foram consideradas como respostas e foram calculadas usando as Equações 4 e 5:

$$Remoção = \frac{C_i - C_0}{C_i} \quad (4)$$

$$Residual = \frac{C_0}{C_i} \quad (5)$$

Em que:

C_i e C₀: os valores inicial e final, respectivamente.

Os resultados experimentais de cada resposta foram ajustados a modelos de superfície de resposta quadrática que são geralmente mostrados como na Equação 6 (DAVARNEJAD; NIKSERESHT, 2016):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{xi} + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1} \sum_{i \neq j=1} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (6)$$

Em que:

Y: a resposta;

β₀: um coeficiente constante;

β_i, β_{ii} e β_{ij}: os coeficientes para os efeitos linear, quadrático e de interação, respectivamente;

X_i e X_j: os níveis codificados para as variáveis independentes;

k: o número de variáveis independentes;

ε: o erro aleatório.

O *software* forneceu automaticamente as condições ideais pela função de desejabilidade usada para obter as quantidades máximas de remoção de DQO e COT e quantidades mínimas de H₂O₂ residual. Para confirmar a confiabilidade das condições estatísticas ótimas, um experimento foi feito nas condições ótimas de operação, e as amostras tratadas foram então analisadas em termos de resposta.

Estudo cinético foto-Fenton

O experimento ótimo Fenton foi comparado em um estudo cinético com o processo foto-Fenton. A radiação UV e a temperatura foram medidas para avaliar o impacto da reação exotérmica foto-Fenton em ambiente fechado. As amostras foram tiradas a cada 15 minutos para monitorar o teor de H₂O₂ e a remoção de DQO. Foi avaliada a influência da presença e da posição (frontal ou lateral) da lâmpada, além da quantidade ferro mínima ideal, variando as razões H₂O₂/Fe²⁺ em 55, 65, 75 85 e 95.

Tratamento anaeróbio

O lodo anaeróbio estava na forma de grânulos e a sedimentabilidade estava de acordo com o padrão de aplicabilidade, com índice volumétrico do lodo (IVL)

Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental e respostas para o tratamento Fenton.

Experimentos	Variáveis Controle			Respostas					
	x_1	x_2	x_3	Y_1		Y_2		Y_3	
	H ₂ O ₂ (M)	Razão molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Tempo (min)	Remoção de DQO (%)	±	Remoção de COT (%)	±	H ₂ O ₂ residual (%)	±
1	1,25 (-1)	45 (-1)	90 (-1)	46,93	0,88	38,97	0,34	0,52	0,02
2	1,25 (-1)	45 (-1)	150 (+1)	55,28	1,14	46,78	0,17	0,57	0,04
3	1,25 (-1)	65 (+1)	90 (-1)	19,80	0,99	24,52	0,40	21,52	0,42
4	1,25 (-1)	65 (+1)	150 (+1)	55,62	1,14	45,14	0,37	9,72	0,21
5	1,75 (+1)	45 (-1)	90 (-1)	62,60	1,02	52,95	0,08	0,43	0,05
6	1,75 (+1)	45 (-1)	150 (+1)	64,21	0,69	55,53	0,45	0,26	0,01
7	1,75 (+1)	65 (+1)	90 (-1)	56,88	0,78	49,64	0,11	10,41	0,18
8	1,75 (+1)	65 (+1)	150 (+1)	60,66	0,64	52,95	0,38	7,48	0,18
9	1,08 (-1,682)	55 (0)	120 (0)	51,39	1,63	42,83	0,27	0,28	0,04
10	1,92 (+1,682)	55 (0)	120 (0)	70,04	0,86	62,65	0,08	0,26	0,12
11	1,50 (0)	38 (-1,682)	120 (0)	59,51	1,21	55,30	0,07	0,33	0,01
12	1,50 (0)	72 (+1,682)	120 (0)	57,34	0,60	54,69	0,47	7,46	0,22
13	1,50 (0)	55 (0)	70 (-1,682)	55,17	1,26	52,76	0,30	8,21	0,59
14	1,50 (0)	55 (0)	170 (+1,682)	58,83	0,76	53,88	0,29	0,32	0,09
15	1,50 (0)	55 (0)	120 (0)	60,20	0,63	53,54	0,37	0,30	0,01
16	1,50 (0)	55 (0)	120 (0)	59,74	0,33	52,00	0,28	0,29	0,08
17	1,50 (0)	55 (0)	120 (0)	58,94	0,36	52,98	0,25	0,36	0,02

de 0–50 mL g⁻¹ (MATA; PINHEIRO; LOURENÇO, 2018), sendo encontrado após análise por metodologia APHA, AWWA e WEF (1999) o valor de 550 mL L⁻¹ de volume de lodo sedimentado em cone Imhoff após 30 min, 43,7 g L⁻¹ de sólidos suspensos totais (SST) e IVL de 13,7 mL g⁻¹. As condições de partida do reator foram baseadas em SV de lodo pré-inoculação (35,3 g L⁻¹) para a predição de massa microbiana (23,85 gSV) e volume inicial de lodo (700 mL), adaptados segundo os requisitos para *start-up* de uma planta UASB propostos por Lettinga *et al.* (1998).

Assim, a etapa de inoculação do reator anaeróbio foi desenvolvida lentamente para evitar a possibilidade de choques orgânicos. O inóculo foi colocado na parte inferior do reator de capacidade de 1.600 mL cuidadosamente, para evitar turbulência e contato excessivo com o ar ambiente, e foi deixado em repouso por 24 horas. Após esse período, foram alimentados 260 mL de efluente previamente tratado pelos processos de coagulação/floculação e foto-Fenton, com pH ajustado a 6,5 com bicarbonato de sódio, correspondendo à carga inicial mínima suportada pelo lodo (3,6 kg DQO), que foi deixado em repouso por 72 horas para decantação.

Na sequência, realizou-se o preenchimento até o volume útil total do reator à vazão média de 1,92 L dia⁻¹, sendo possível a avaliação do reator UASB em operação batelada numa duração de ciclo de 30 dias. Inicialmente, DQO, COT, pH, AC/AL foram monitorados dia a dia durante sete dias e, após a estabilização da remoção de DQO, a cada três dias até o dia 30. No processo anaeróbio o biogás produzido foi quantificado por um medidor de vazão volumétrico (Ritter MilliGas-Counter) e, ao fim da fermentação, foi transferido para ampolas para posterior análise do metano (CH₄) por cromatografia gasosa em cromatógrafo gasoso (Shimadzu) equipado com detector de condutividade térmica e coluna capilar Carboxen 1010 (comprimento 30 m, diâmetro interno 0,53 mm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Coagulação/floculação

O SQ bruto apresentou elevado valor de matéria orgânica, indicado pela DQO (55,96 g L⁻¹) e pelo COT (21,318 g L⁻¹). A coloração era esbranquiçada, com alto valor de sólidos totais (9,39 g L⁻¹) e turbidez (1.000 NTU). Apresentou propriedades ácidas, com a faixa de pH entre 3,5 e 4,5, e salinas, com condutividade elétrica de 2,052 μS cm⁻¹, características comumente encontradas em efluentes de SQ. Além disso, verificou-se que o grau de matéria orgânica recalcitrante presente no SQ na razão DBO₅/DQO, de 0,38, dificultaria o tratamento biológico convencional de forma direta (LOURES *et al.*, 2014), portanto, primeiramente, o SQ foi direcionado para um pré-tratamento por coagulação/floculação.

O ajuste de pH do SQ bruto para o pH operacional igual 10 incitou uma formação inicial de coágulos, mas não foi observada separação de fases. Segundo Prazeres *et al.* (2020), a adição de reagentes químicos alcalinos (Ca(OH)₂ e NaOH) promove precipitação básica em efluente de SQ (DQO inicial de 4.416,7–5.250,0 mg L⁻¹), reduzindo por si só quantidades significativas de matéria orgânica (29,7%) e turbidez (42,1–51,1%). A DQO inicial do SQ adotado neste trabalho está numa escala dez vezes maior, 55,96 g L⁻¹, dificultando o processo de precipitação básica de maneira isolada. Assim, neste trabalho o processo de precipitação básica esteve aliado à coagulação/floculação promovida pela adição do biocoagulante, as sementes de mamão, aplicadas no SQ cru, um resíduo salino. Amran *et al.* (2021) sugeriram que as sementes descascadas de *C. papaya* pudessem apresentar maior concentração de agentes coagulantes ativos na presença de extratores (soluções salinas, soluções tampão ou solventes orgânicos). A semente de mamão processada em forma de pó promoveu o processo de coagulação/floculação, resultando na remoção

de DQO (18–20%), COT (15–17%) e turbidez (94–96%), e a caracterização completa do SQ coagulado é apresentada na Tabela 1. O resultado obtido neste estudo e em outros processos de coagulação por *C. papaya* está demonstrado na Tabela 3. O uso de sementes de *C. papaya* como biocoagulante no tratamento de efluentes pode ser eficiente e é ecologicamente correto quando comparado ao de coagulantes químicos.

Teste preliminar Fenton

O sistema Fenton preliminar foi operado em três razões molares H_2O_2/Fe^{2+} (20, 33 e 50) e na razão mássica $DQO_{inicial}/H_2O_2$ fixada em 3, para verificar a influência da proporção de reagente/catalisador Fenton (ver Figura 1) até a extinção de H_2O_2 . Isso porque, segundo Prazeres, Carvalho e Rivas (2013), valores de DQO finais confiáveis podem ser obtidos quando a concentração de peróxido de hidrogênio for suficientemente baixa. Foi possível observar que, para alcançar altas eficiências de remoção no processo Fenton, seria necessário adotar a aplicação de razões intermediárias de H_2O_2/Fe^{2+} . Realmente, a razão molar de 25 não aumentou a eficiência em termos de conversão de DQO final, e o experimento realizado com a menor concentração de Fe (II) foi um processo extremamente lento. Os valores de DQO recalcitrantes estiveram entre 20 e 30% da carga orgânica inicial, corroborando a fração de DQO não reagido ($DQO_{inicial}/H_2O_2$ fixada em 3). Sobre a razão H_2O_2/Fe^{2+} , não existe um consenso de qual faixa oferece os melhores resultados (VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007), mas sabe-se que o principal efeito do ferro está na cinética do processo e que, em quantidades excessivas, ele pode consumir o radical hidroxila gerado na reação de Fenton e reduzir a eficiência do processo (NOGUEIRA *et al.*, 2007). É exatamente o que foi observado no teste preliminar proposto.

Desenvolvimento do modelo, análise estatística, efeitos das variáveis nas respostas e determinação das condições ótimas no Fenton

Com base no teste preliminar, a matriz experimental escolhida para as repostas do DCCR são representadas na Tabela 2. O desempenho do processo Fenton foi avaliado com variação de 20–70%, 24–62% para remoção de DQO e COT, e 0–21% em H_2O_2 residual, respectivamente. Os resultados experimentais foram ajustados a modelos multivariáveis de segunda ordem estatisticamente significativos para indicar os efeitos principais (Equações 7, 8 e 9) e a interação das variáveis de controle nas respostas de acordo com o gráfico de Pareto (Figura 2).

$$COD_{remoção}(\%) = 60,01 + 7,19x_1 - 0,93x_1^2 - 2,88x_2 - 1,67x_2^2 + 4,11x_3 - 2,30x_3^2 + 2,19x_1x_2 - 4,85x_1x_3 + 3,71x_2x_3 \quad (7)$$

$$TOC_{remoção}(\%) = 53,35 + 6,52x_1 - 1,80x_1^2 - 1,67x_2 + 2,67x_3 - 1,64x_3^2 + 1,28x_1x_2 - 2,82x_1x_3 + 1,69x_2x_3 \quad (8)$$

$$H_2O_{2residual}(\%) = 0,098 - 1,01x_1 + 0,742x_1^2 + 4,32x_2 + 1,96x_2^2 - 2,07x_3 + 2,2x_3^2 - 1,62x_1x_2 + 1,08x_1x_3 - 1,83x_2x_3 \quad (9)$$

As respostas vs. controles foram demonstradas visualmente por gráficos de superfície de resposta em 3D (Figura 3). A significância dos modelos e termos quadráticos foi estimada por análise de variância (quadro ANOVA) com teste F e valores de P relacionados (Tabela Suplementar 1). O valor F do modelo deve ser maior que o valor da tabela de distribuição se P for inferior à magnitude de 0,05 para a melhor correspondência dos dados experimentais com o modelo (INTICHER *et al.*, 2021). Neste modelo, $F_{0,05(1,2)} \geq 18,51$ sugere que determinada variável ou combinação entre variáveis é significativa para o processo. A acurácia dos modelos quadráticos sugeridos também foi verificada

Tabela 3 – Estudos de remoção de turbidez aplicando semente de *Carica papaya* como agente coagulante.

Efluente	Dosagem ótima	Turbidez inicial	Remoção de turbidez (%)	Referências
Soro de queijo cru	1 g L ⁻¹	1000 UNT	94–96	Este estudo
Água pluvial	1 semente L ⁻¹	500 UNT	90	Yongabil, Lewis e Harris (2011)
Efluente têxtil sintético	0,57 g L ⁻¹	10 mg L ^{-1a}	84,77 ^b	Kristianto, Kurniawan e Soetedjo (2018)
Efluente sintético de turbidez/coliformes	0,6 mg L ⁻¹	60 UNT	100	Unnisa e Bi (2018)
Efluente sintético de turbidez	196 mg L ⁻¹	500 UNT	88	Amran <i>et al.</i> (2021)

^aConcentração inicial de corante; ^bremoção de cor.

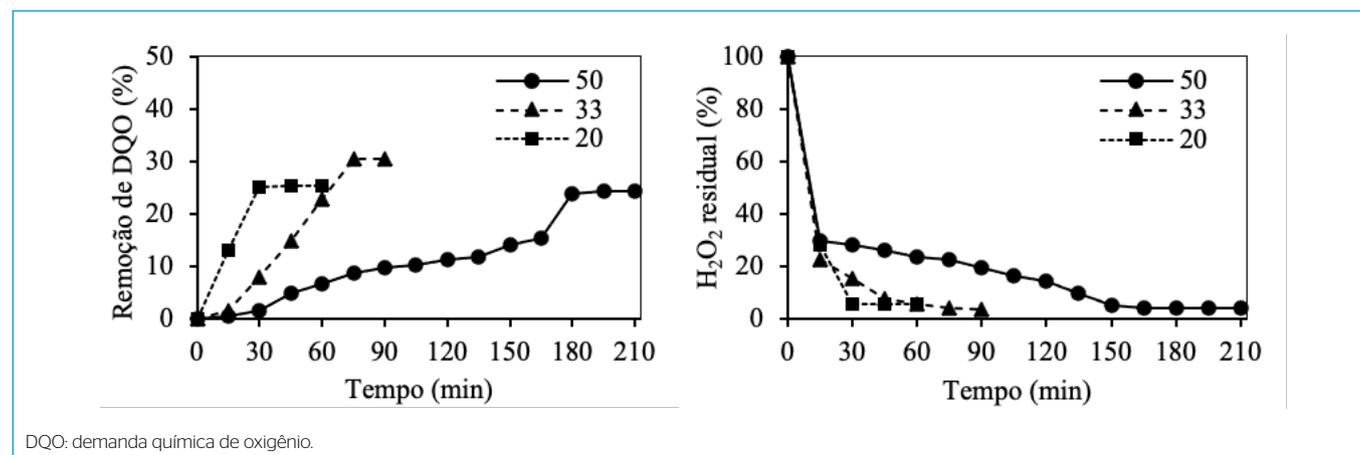


Figura 1 – Efeito da razão H_2O_2/Fe^{2+} no (A) remoção de demanda química de oxigênio e no (B) H_2O_2 residual.

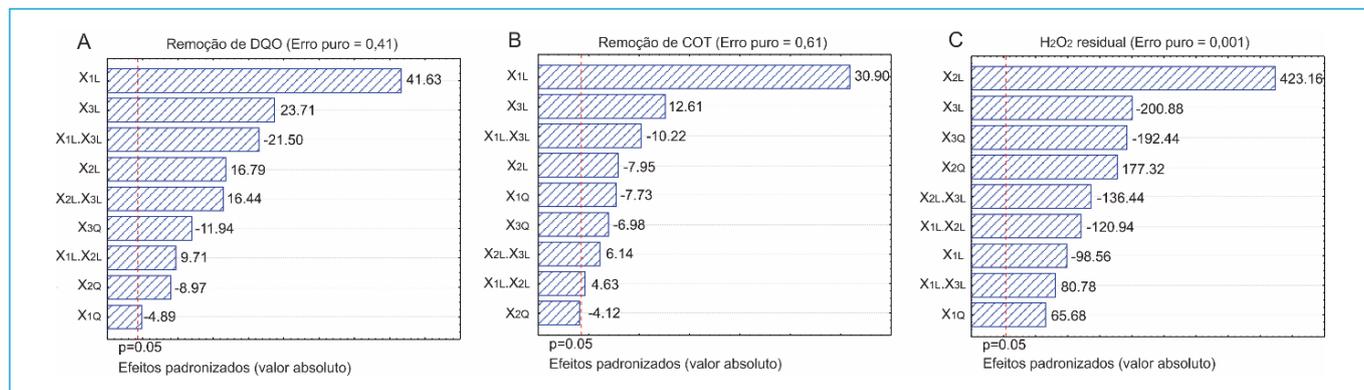


Figura 2 - Gráfico de Pareto do efeito das variáveis lineares (L) e quadráticas (Q) em que X₁ é a H₂O₂, X₂ é a H₂O₂/Fe²⁺, X₃ é o tempo reacional (min) e X_i.X_j são suas interações.

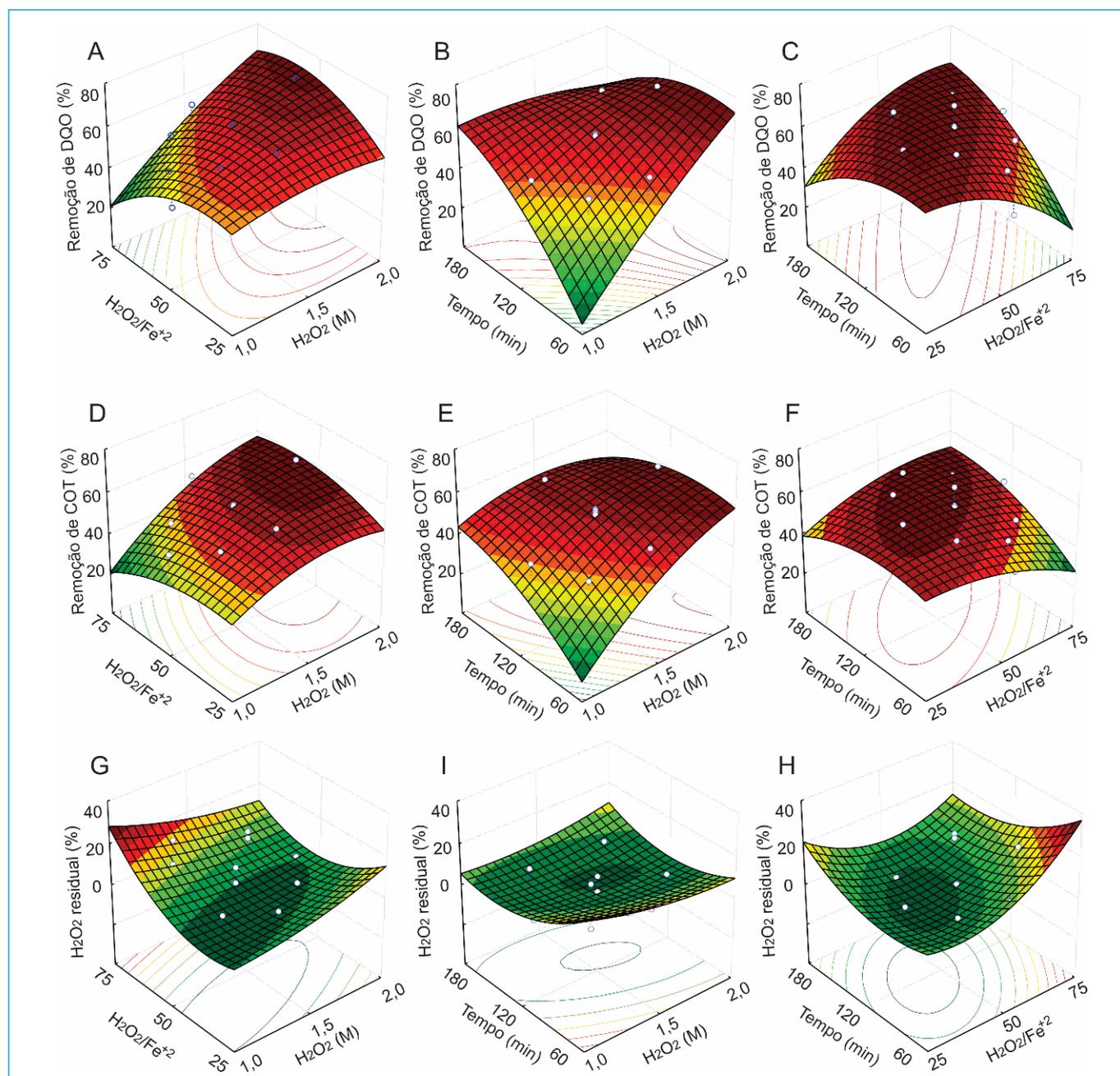


Figura 3 - Superfície das respostas: remoção de (A-C) demanda química de oxigênio e (D-F) carbono orgânico total e (G-I) H₂O₂ residual.

pelos coeficientes de determinação R-quadrado (R^2) entre os resultados experimentais e os previstos (AMIRI *et al.*, 2018).

Ao se analisar o gráfico de Pareto para a resposta de remoção de DQO (Figura 2A), conclui-se que todas as variáveis têm papel significativo na degradação da DQO do SQ, uma vez que os efeitos foram superiores ao nível de significância. Os valores estimados para os efeitos isolados mostram influência suprema da concentração de H_2O_2 (41,63) em relação às demais variáveis, e o sinal positivo sugere que a maior eficiência na remoção de DQO pode ser obtida mantendo-se essa variável próxima ao nível superior proposto. A análise do comportamento da superfície de resposta (Figuras 3A-3C) sugere que, dada a ampla zona vermelha observada, é possível atingir reduções de DQO satisfatórias em razões H_2O_2/Fe^{2+} e tempos de reação moderados.

Os termos mais significativos para a remoção de COT também foram significativos para a resposta de remoção de DQO. Em conformidade, o comportamento da superfície de resposta (Figuras 3D-3F) presume que a razão molar H_2O_2/Fe^{2+} e o tempo de reação não tenham tido influência notável na eficiência da resposta como o montante de H_2O_2 . A remoção de COT apresentou, portanto, comportamento proporcional à remoção de DQO, tendência esta que é esperada no tratamento de efluentes de composição majoritariamente orgânica como o SQ.

Já no que diz respeito ao H_2O_2 residual, o gráfico de Pareto (Figura 2C) mostrou que todas as variáveis são muito significativas, sendo o maior efeito previsto positivamente pela razão H_2O_2/Fe^{2+} , ou seja, a proporção reagente/catalizador Fenton que regeu o comportamento da extinção de H_2O_2 . Corroborando a ideia, nas Figuras 3G e 3I há regiões ótimas bem sinalizadas com a cor verde escura próximas aos pontos centrais.

A função de deseabilidade global foi aplicada para otimizar simultaneamente as respostas e previu a excelente reprodutibilidade multivariável de 95% (0,95) (ver Figura 4) para as condições experimentais: H_2O_2 de 1,92 M, H_2O_2/Fe^{2+} de 55 e tempo reacional de 90 min, prevendo como respostas os máximos de 71,2 e 59,6% para remoção de DQO e TOC, respectivamente, e o mínimo de 2,9% para o residual de H_2O_2 . A realização do experimento em mesmas condições resultou nos valores de remoção de DQO e COT de 66,4 e 62,6%, com concentração de peróxido residual indetectável, apresentando desvio máximo de 4,8%.

Aplicação do Foto-Fenton

Os experimentos de foto-Fenton foram realizados nas condições ótimas. A incidência de UVA foi monitorada e ficou em torno de 0,700 $mW\ cm^{-2}$. Verificou-se que

a presença e a posição (frontal ou lateral) da lâmpada interferiram diretamente na quantidade de incidência de UV-vis no efluente e na cinética da reação de Fenton, mas não na remoção de DQO (ver Figuras 5A e 5B). Buscando a quantidade de ferro mínima no foto-Fenton, foram realizados experimentos alterando as razões H_2O_2/Fe^{2+} de 55 para 65, 75, 85 e 95 (ver Figuras 5C e 5D). A cinética só teve mudança significativa na razão de 95. Entretanto, o experimento realizado com a razão molar H_2O_2/Fe^{2+} de 65 foi mais vantajoso em remoção de DQO (70,1%), estabilizando em 60 min, e o efluente obtido após essa fotodegradação foi caracterizado (Tabela 1).

Tratamento anaeróbio

O efluente foto-Fenton apresentou relação $DBO_5/DQO > 0,4$ garantindo a boa aplicabilidade do tratamento biológico. Após a primeira semana da partida do reator UASB, a remoção da DQO foi de 76%, com pequena oscilação do pH. A relação AC/AL manteve-se em níveis admissíveis ($0,12 \pm 0,01$), evidenciando a não ocorrência de distúrbios na digestão anaeróbia (GOMEZ-QUIROGA *et al.*, 2022). A produção de biogás foi avaliada nos últimos 15 dias e quantificada em 6,68 mL com 42% (v/v) de CH_4 . No estudo de Mainardis e Goi (2019), com um reator UASB durante o tratamento de SQ diluído 1:50 (DQO inicial $< 2\ g\ L^{-1}$), obteve-se a fração CH_4 no biogás de 70% e a remoção de DQO média de 84,6%. No presente trabalho, após 24 dias de operação a remoção de DQO estabilizou-se em 86–88% (ver Figura 6) e a remoção global de DQO obtida após a aplicação dos três tratamentos estudados esteve na faixa de 96–98%. Outros processos híbridos combinando métodos físico-químicos e biológicos de efluentes lácteos são apresentados na Tabela 4.

CONCLUSÕES

O SQ bruto destacou-se por apresentar parâmetros que sobrecarregariam um sistema de tratamento biológico. Neste estudo foi incluído um processo preliminar de biocoagulação com sementes de *C. papaya*, seguido de estudo experimental e estatístico do processo de Fenton e aplicação do foto-Fenton. Assim, foi possível direcionar o efluente foto-Fenton (com $DBO_5/DQO > 0,4$) à aplicação do tratamento biológico em reator UASB. O processo híbrido que combinou o processo convencional de coagulação-floculação com o POA foto-Fenton mostrou-se eficaz na etapa primária, reduzindo parâmetros como turbidez (99%), O&G (85%), sólidos suspensos voláteis (87%) e totais (85%), DQO (76%) e DBO (65%). Por fim, o processo batelada em reator UASB pode ser executado

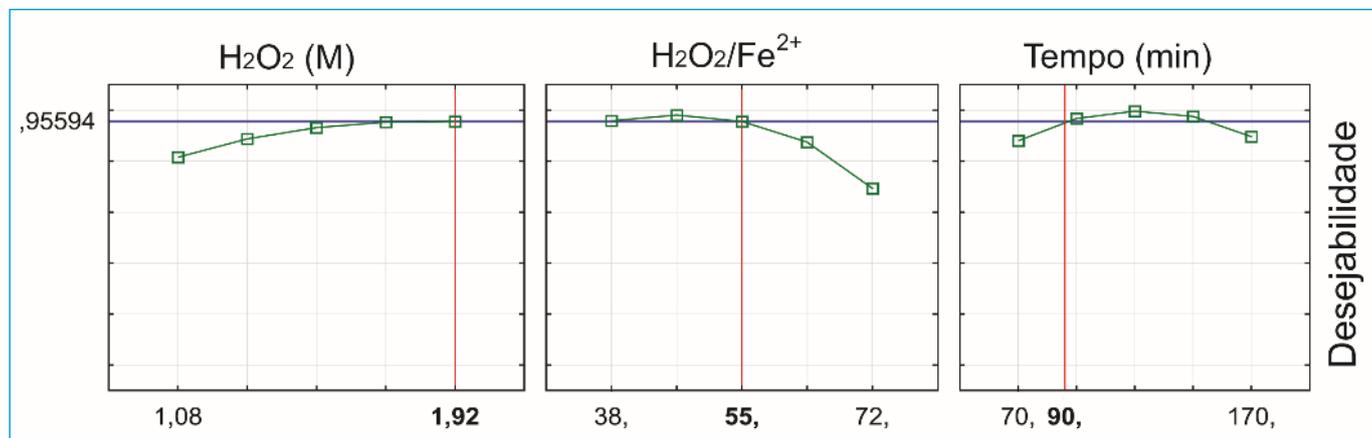


Figura 4 - Função de deseabilidade.

com remoção de 86–88% e forneceu a etapa final do tratamento, resultando em 96–98% de remoção de matéria orgânica global.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Rocha, A.C.: Curadoria de Dados, Análise Formal, Investigação, Metodologia, Validação, Escrita – Primeira Redação e Edição. Vieira, P.A.: Conceituação, Curadoria de Dados, Administração do Projeto, Recursos, Supervisão, Validação, Escrita – Revisão e Edição. Cardoso, V.L.: Conceituação, Curadoria de Dados, Administração do Projeto, Recursos, Obtenção de Financiamento, Supervisão, Validação, Escrita – Revisão e Edição.

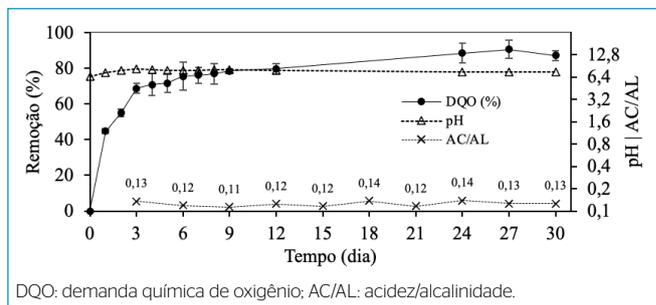


Figura 6 – Monitoramento da remoção de demanda química de oxigênio, do pH e da acidez/alcalinidade em 30 dias.

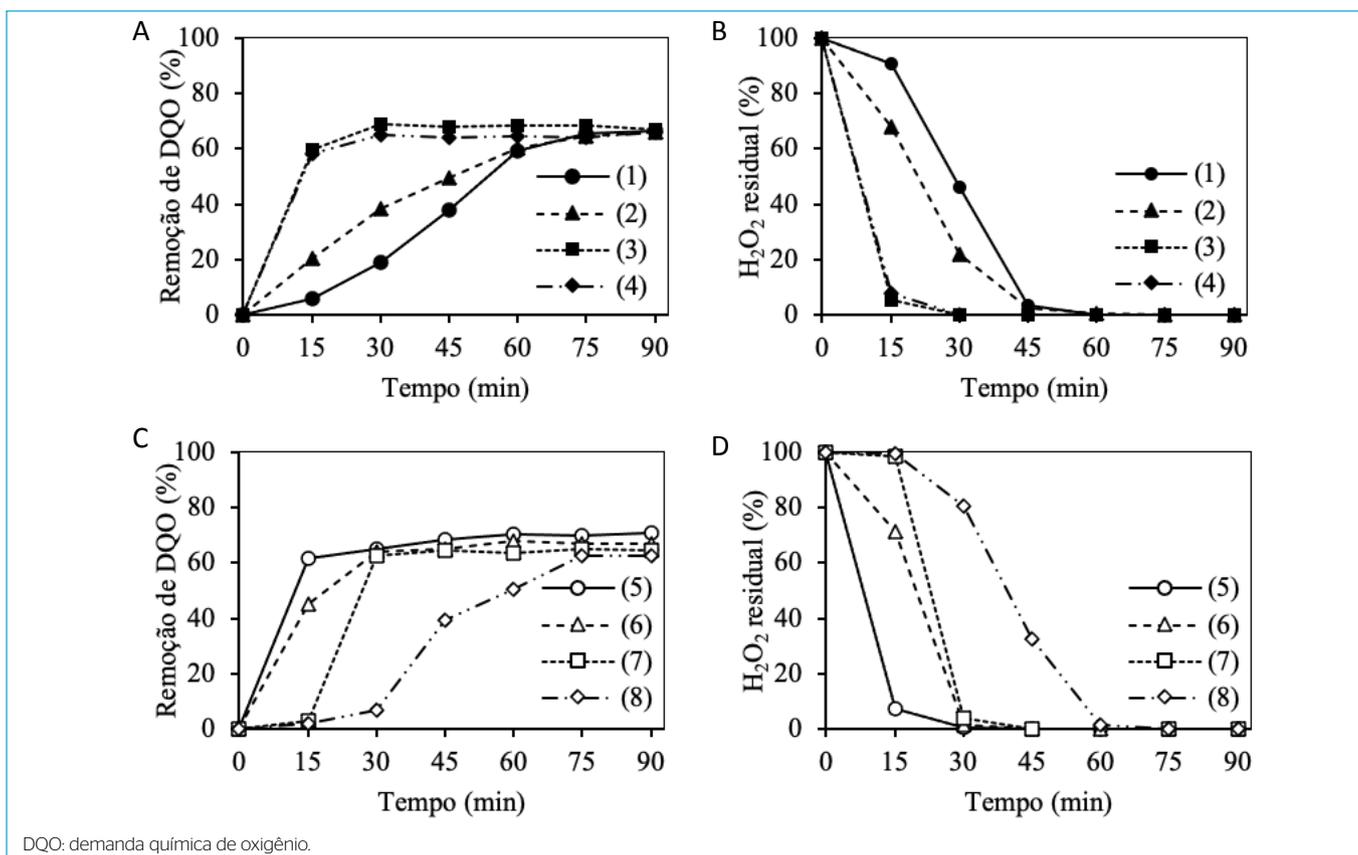


Figura 5 – (A e C) Remoção de demanda química de oxigênio e (B e D) H₂O₂ residual em diferentes tratamentos nas condições de trabalho: H₂O₂: 1,95 M; pH: 3,0; fonte de luz: UV-vis; volume: 100 mL. (1) H₂O₂/Fe²⁺: 55 + escuro; (2) H₂O₂/Fe²⁺: 55 + luz lateral; (3) H₂O₂/Fe²⁺: 55 + luz frontal; (4) Dobro de volume + H₂O₂/Fe²⁺: 55 + luz frontal; (5) H₂O₂/Fe²⁺: 65 + luz frontal; (6) H₂O₂/Fe²⁺: 75 + luz frontal; (7) H₂O₂/Fe²⁺: 85 + luz frontal; (8) H₂O₂/Fe²⁺: 95 + luz frontal.

Tabela 4 – Estudos integrando diferentes processos no tratamento de efluentes de laticínios.

Efluente	Processo	DQO inicial	Remoção de DQO (%)	Referências
Soro de queijo bruto	Coagulação/floculação Foto-Fenton Reator UASB	55,96 g L ⁻¹	96-98	Este estudo
Efluente de laticínio	Eletrocoagulação Fitorremediação	5,6 g L ⁻¹	86,4	Akansha <i>et al.</i> (2020)
Permeado de soro diluído	Reator anaeróbio Microfiltração com membrana	29,2 g L ⁻¹	90-99	Dereli <i>et al.</i> (2019)
Efluente de laticínio	Eletro-Fenton Reator batelada sequencial (anaeróbio-aeróbio)	3,225 mg L ⁻¹	99	Heidari <i>et al.</i> (2021)

DQO: demanda química de oxigênio; UASB: reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente.

REFERÊNCIAS

- AKANSHA, J.; NIDHEESH, P. V.; GOPINATH, A.; ANUPAMAAM, K. V.; KUMARA, S. Treatment of dairy industry wastewater by combined aerated electrocoagulation and phytoremediation process. *Chemosphere*, v. 256, p. 126652, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126652>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WORLD ECONOMIC FORUM (WEF). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1999. 1325 p.
- AMIRI, H.; NABIZADEH, R.; MARTINEZ, S. S.; SHAHTAHERI, S. J.; YAGHMAEIAN, K.; BADIEI, A.; NAZMARA, S.; NADDAFI, K. Response surface methodology modeling to improve degradation of Chlorpyrifos in agriculture runoff using TiO₂ solar photocatalytic in a raceway pond reactor. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 147, p. 919-925, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.062>
- AMRAN, A. H.; ZAIDI, N. S.; SYAFI UDDIN, A.; ZHAN, L. Z.; BAHRODIN, M. B.; MEHMOOD, M. A.; BOOPATHY, R. Potential of carica papaya seed-derived bio-coagulant to remove turbidity from polluted water assessed through experimental and modeling-based study. *Applied Science*, v. 11, n. 12, p. 5715, 2021. <https://doi.org/10.3390/app11125715>
- BATTISTA, F.; RUGGERI, B.; FINO, D.; ERRIQUENS, F.; RUTIGLIANO, L.; MESCIA, D. Toward the scale-up of agro-food feed mixture for biogas production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, n. 4, p. 1223-1230, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.008>
- CAMCIOĞLU, Ş.; ÖZYURT, B.; ŞENGÜL, S.; HAPOĞLU, H. Evaluation of electro-Fenton method on cheese whey treatment: optimization through response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, v. 172, p. 270-280, 2019. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24860>
- CAMPOS, R. A. O.; FERREIRA, L. V. B.; ROCHA, A. C.; CARDOSO, V. L.; VIEIRA, P. A. Avaliação do pH do processo de coagulação/floculação de soro de queijo bruto utilizando semente de mamão. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE APLICAÇÕES BIOTECNOLÓGICAS, 3, 2018. *Anais...* Uberlândia: UFU, 2018. p. 21.
- CARVALHO, F.; PRAZERES, A. R.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of the Total Environment*, v. 445-446, p. 385-396, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.038>
- COSTA, N. M.; SILVA, V. M.; DAMACENO, G.; SOUSA, R. M. F.; RICHTER, E. M.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Integrating coagulation-flocculation and UV-C or H₂O₂/UV-C as alternatives for pre- or complete treatment of biodiesel effluents. *Journal of Environmental Management*, v. 203, part 1, p. 229-236, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.069>
- DAVARNEJAD, R.; NIKSERESHT, M. Dairy wastewater treatment using an electrochemical method: Experimental and statistical study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 775, p. 364-373, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.06.016>
- DAVARNEJAD, R.; NIKSERESHT, M.; AJIDEH, I. An efficient technique for dairy wastewater treatment. *International Journal of Dairy Technology*, v. 71, n. 2, p. 532-538, 2018. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12475>
- DERELI, R. K.; ZEE, F.; ÖZTURK, I.; LIER, J. B. V. Treatment of cheese whey by a cross-flow anaerobic membrane bioreactor: Biological and filtration performance. *Environmental Research*, v. 168, p. 109-117, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.021>
- GOMEZ-QUIROGA, X.; ABOUDI, K.; ALVAREZ-GALLEGO, C. J.; ROMERO-GARCÍA, L. I. Successful and stable operation of anaerobic thermophilic co-digestion of sun-dried sugar beet pulp and cow manure under short hydraulic retention time. *Chemosphere*, v. 293, 133484, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133484>
- GONÇALVES, B. R.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Treatment of a biodiesel effluent by coupling coagulation-flocculation, membrane filtration and Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, part 4, p. 1918-1921, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.092>
- HEIDARI, M. R.; MALAKOOTIAN, M.; BOCZKAJ, G.; SUN, X.; TAO, Y.; SONAWANE, S. H.; MEHDIZADEH, H. Evaluation and start-up of an electro-Fenton-sequencing batch reactor for dairy wastewater treatment. *Water Resources and Industry*, v. 25, 100149, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2021.100149>
- INTICHER, J. J.; CABRERA, L. C.; GUIMARAES, R. E.; ZORZO, C. F.; PELLEZZI, L.; SEIBERT, D.; BORBA, F. H. Advanced treatment of water contaminated with atrazine, difenoconazole and fpronil mixture, its by-products and bio-toxicity levels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 5, 105883, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105883>
- KRISTIANTO, H.; KURNIAWAN, M. A.; SOETEDJO, J. N. M. Utilization of papaya seeds as natural coagulant for synthetic textile coloring agent wastewater treatment. *International Journal of Advanced Science Engineering Information Technology*, v. 8, n. 5, p. 2071-2077, 2018. <https://doi.org/10.18517/ijaseit.8.5.3804>
- LETTINGA, G.; HOBMA, S. W.; HULSHOFF POL, L. W.; ZEEUW, W.; JONG, P.; GRIN, P.; ROERSMA, R. Design operation and economy of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, v. 15, n. 8-9, p. 177-195, 1983. <https://doi.org/10.2166/wst.1983.0166>
- LOURES, C. C. A.; IZÁRIO FILHO, H. J.; OLIVEIRA, I. S.; SAMANAMUD, G. R. L.; SOUZA, A. L.; SILVA, M. B. The Application of Response Surface Methodology in the Study of Photodegraded Industrial Dairy Effluents by the Photo-Fenton Process: Optimization and Economic Viability. *International Scholarly Research Notices*, v. 2014, 967534, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/967534>
- MAINARDIS, M.; GOI, D. Pilot-UASB reactor tests for anaerobic valorisation of high-loaded liquid substrates in friulian mountain area. *Journal of Environmental and Chemical Engineering*, v. 7, n. 5, 103348, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103348>
- MARSON, E. O.; PAIVA, V. A. B.; GONÇALVES, B. R.; GOMES JR., O.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 6176-6186, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6977-6>
- MATA, A. M. T.; PINHEIRO, H. M.; LOURENÇO, N. D. Desenvolvimento de um biorreator de grânulos aeróbios para tratamento de água residuária sintética e reativação do sistema após parada prolongada. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 23, n. 4, p. 757-766, 2018. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018154272>
- NAJIB, T.; SOLGIB, M.; FARAZMAND, A. Optimization of sulfate removal by sulfate reducing bacteria using response surface methodology and heavy

- metal removal in a sulfidogenic UASB reactor. *Journal of Environmental and Chemical Engineering*, v. 5, n. 4, p. 3256-3265, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.016>
- NNAJI, P. C.; ANADEBE, V. C.; ONUKWULI, O. D.; OKOYE, C. C.; UDE, C. J. Multifactor optimization for treatment of textile wastewater using complex salt-Lufa cylindrica seed extract (CS-LCSE) as coagulant: response surface methodology (RSM) and artificial intelligence algorithm (ANN-ANFIS). *Chemical Papers*, v. 76, p. 2125-2144, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01971-7>
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>
- OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000200007>
- PIRES, T. A.; CARDOSO, V. L.; BATISTA, F. R. X. Feasibility of *Chlorella vulgaris* to waste products removal from cheese whey. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 19, p. 4713-4722, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03423-x>
- PLIEGO, G.; ZAZO, J. A.; GARCIA-MUÑOZ, P.; MUNOZ, M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 24, p. 2611-2692, 2015. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1025646>
- PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 199-205, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.07.016>
- PRAZERES, A. R.; LUZA, S.; FERNANDES, F.; JERÓNIMO, E. Cheese wastewater treatment by acid and basic precipitation: Application of H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , $Ca(OH)_2$ and $NaOH$. *Journal of Environmental and Chemical Engineering*, v. 8, n. 2, 103556, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103556>
- RIVAS, J.; PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; BELTRÁN, F. Treatment of cheese whey wastewater: Combined Coagulation - Flocculation and aerobic biodegradation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 58, n. 13, p. 7871-7877, 2010. <https://doi.org/10.1021/jf100602j>
- SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; SANTOS JR., S. G.; GOMES, R. K. M.; MORAES, N. F. S.; ZAIDAN, L. E. M. C.; ELIHIMAS, D. R. M.; NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. B. Photo-Fenton process under sunlight irradiation for textile wastewater degradation: monitoring of residual hydrogen peroxide by spectrophotometric method and modeling artificial neural network models to predict treatment. *Chemical Papers*, v. 75, p. 2305-2316, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01449-y>
- SIVRIOĞLU, Ö.; YONAR, T. Determination of the acute toxicities of physicochemical pretreatment and advanced oxidation processes applied to dairy effluents on activated sludge. *Journal of Dairy Science*, v. 98, n. 4, p. 2337-2344, 2015. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8278>
- TAVARES, M. G. R.; SANTOS, D. H. S.; TAVARES, M. G.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L.; PIMENTEL, W. R. O.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Fenton Reaction: Kinetic Study and Phytotoxicity Tests. *Water, Air, Soil & Pollution*, v. 231, 82, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4465-6>
- UNNISA, S. A.; BI, S. Z. Carica papaya seeds effectiveness as coagulant and solar disinfection in removal of turbidity and coliforms. *Applied Water Science*, v. 8, n. 149, p. 1-8, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0791-x>
- VIDAL, J.; CARVAJAL, A.; HUILIÑIRC, C.; SALAZAR, R. Slaughterhouse wastewater treatment by a combined anaerobic digestion/solar photoelectro-Fenton process performed in semicontinuous operation. *Chemical Engineering Journal*, v. 318, 122097, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122097>
- VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potential application of solar/photo-fenton process for the pre-treatment of wastewater from dairy industry. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 1799-1803, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800002>
- WOLF, G.; SCHNEIDER, R. M.; BONGIOVANI, M. C.; ULIANA, E. M.; AMARAL, A. G. Application of Coagulation/Flocculation Process of Dairy Wastewater from Conventional Treatment Using Natural Coagulant for Reuse. *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p. 2041-2046, 2015. <https://doi.org/10.3303/CET1543341>
- YONGABIL, K. A.; LEWIS, D. M.; HARRIS, P. L. Indigenous plant based coagulants/disinfectants and sand filter media for surface water treatment in Bamenda, Cameroon. *African Journal of Biotechnology*, v. 10, n. 43, p. 8625-8629, 2011. <https://doi.org/10.5897/AJB10.1709>
- ZAKERI, H. R.; YOUSEFI, M.; MOHAMMADI, A. A.; BAZIAR, M.; MOJIRI, S. A.; SALEHNIA, S.; HOSSEINZADEH, A. Chemical coagulation-electro fenton as a superior combination process for treatment of dairy wastewater: performance and modelling. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 8, p. 3929-3942, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03149-w>