



Aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de efluente lácteo

Luana Braun¹, Isabella Cristina Dall Oglio², Aline Roberta de Pauli³, Daniela Estelita Goes Trigueros⁴, Aparecido Nivaldo Módenes⁵

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná (luhbraun@hotmail.com)

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná (isabelladalloglio@gmail.com)

³Universidade Estadual do Oeste do Paraná (alinedepauli@hotmail.com)

⁴Universidade Estadual do Oeste do Paraná (trigueros.deg@gmail.com)

⁵Universidade Estadual do Oeste do Paraná (modenes@unioeste.br)

Resumo

O presente estudo tem por objetivo avaliar a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de efluente lácteo. Para isso, utilizou-se o planejamento experimental conhecido como Box-Behnken Design (BBD) para investigar a influência de três variáveis de projeto do processo foto-Fenton, os quais são a concentração de H_2O_2 (6000 - 14000 mg L⁻¹); a concentração de Fe^{2+} (150 - 450 mg L⁻¹), e o pH da solução (2 - 4). As taxas de remoção de DQO, turbidez, cor e COD foram as variáveis resposta do processo de tratamento. Os dados experimentais de remoção de DQO e COD foram submetidos à análise de variância (ANOVA), sendo um modelo polinomial de segunda ordem escolhido para o ajuste a partir da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) utilizando-se o software STATISTICA[®]. A partir da função desejabilidade disponível nesse software, determinaram-se intervalos para cada variável independente do processo foto-Fenton que fornece as mais altas taxas de remoção de DQO e COD simultaneamente.

Palavras-chave: Box-Behnken Design. Metodologia de Superfície de Resposta. Reator foto-Fenton.

Área Temática: Águas residuárias.

Application of the photo-Fenton process in the treatment of dairy effluent

Abstract

The present study aims to evaluate the application of the photo-Fenton process in the treatment of dairy effluent. For this, the experimental design Box-Behnken Design (BBD) was used to investigate the influence of three design variables of the photo-Fenton process, which are the H_2O_2 concentration (6000 - 14000 mg L⁻¹); the Fe^{2+} concentration (150-450 mg L⁻¹), and the pH of the solution (2-4). The COD, turbidity, color and DOC removal rates were the response variables of the treatment process. The COD and DOC removal data were submitted to analysis of variance (ANOVA), and a second-order polynomial model was chosen for the adjustment from the Response Surface Methodology (RSM) using STATISTICA[®] software. From the desirability function available in this software, intervals were determined for each variable independent of the photo-Fenton process which provides the highest rates of COD and DOC removal simultaneously.

Key words: Box-Behnken Design. Response Surface Methodology. Reactor photo-Fenton.

Theme Area: Wastewater



1 Introdução

Com o crescimento industrial ocorrido nas últimas décadas, teve-se aumento da produtividade e consequentemente da quantidade gerada de substâncias nocivas ao meio ambiente e a saúde humana. Dentre os diversos setores produtivos, as indústrias de laticínios se destacam pela diversidade de produtos que podem ser produzidos e também pelo volume de efluentes gerados durante o beneficiamento da matéria prima. Estima-se a geração de 6 a 10L de águas residuárias por litro de leite processado, dependendo do processo empregado (KOLHE & PAWAR, 2011), podendo ser até 4% deste total de perda de leite in natura (VLYSSIDES *et al.*, 2012).

O leite bovino é composto aproximadamente de 87,2% de água, 4,9% de lactose, 3,5% de proteínas, 3,7% de lipídios e 0,7% de sais minerais (MICHAEL, 1981). Resultando em um efluente com elevada concentração de matéria orgânica, advindo dos constituintes do leite, além de detergentes e desinfetantes utilizados para a lavagem dos equipamentos (KOLHE *et al.*, 2002).

Métodos físico-químicos seguidos de processos biológicos são convencionalmente utilizados no tratamento de efluentes lácteos, contudo o acúmulo de lipídios, principalmente de ácidos graxos, pode inibir a digestão anaeróbia, dificultando o tratamento adequado do efluente. Novas técnicas e/ou processos vêm sendo estudados para reduzir os impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado de efluentes lácteos em corpos de hídricos. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tornam-se uma alternativa pela eficiência na remoção de poluentes recalcitrantes e de baixa degradabilidade.

Dentre os POAs, o processo foto-Fenton vem sendo estudado no tratamento de diversas matrizes. Este processo baseia-se na combinação dos reagentes peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ferro (Fe^{2+}) na presença de irradiação solar ou artificial. A reação é favorecida em meio ácido ($pH < 4$) e tem como principal finalidade a geração in situ de radicais hidroxilas, que por sua vez, tem a capacidade de degradar a maioria dos contaminantes orgânicos e transformá-los em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos e/ou transformando substâncias recalcitrantes em biodegradáveis (MALATO *et al.*, 2000).

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo aplicar o Processo Oxidativo Avançado foto-Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) na remoção de poluentes de efluentes lácteos. Uma Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi aplicada para encontrar as melhores condições operacionais do processo foto-Fenton, a partir de um planejamento experimental Box-Behnken Design (BBD). As variáveis independentes investigadas foram as concentrações adicionadas de H_2O_2 , Fe^{2+} e pH inicial da solução, e as variáveis resposta avaliadas foram as reduções da demanda química de oxigênio (DQO), turbidez, cor e carbono orgânico dissolvido (COD). Uma função de desejabilidade foi utilizada para determinar o intervalo das variáveis independentes que fornece simultaneamente as mais altas taxas de remoção de DQO e do COD.

2 Materiais e métodos

2.1 Coleta do efluente

O efluente lácteo foi coletado em uma indústria de beneficiamento de produtos lácteos localizada na cidade de Marechal Cândido Rondon, Paraná – Brasil. Todo efluente gerado na indústria é destinado diariamente a um tanque de equalização. Para o desenvolvimento deste trabalho foi coletado um volume de aproximadamente 50 litros de efluente. Os procedimentos da coleta, acondicionamento e preservação do efluente tratado e não-tratado foram realizados de acordo com a metodologia padrão recomendado pela Associação Americana de Saúde Pública (APHA, 2005).



2.2 Reagentes

Os reagentes utilizados no processo de oxidação avançada foto-Fenton foram: peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 35% w/v, $1,13 \text{ g cm}^{-3}$) e sulfato de ferro hepta-hidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - $1,89 \text{ g cm}^{-3}$). Para o ajuste do pH da solução na condição inicial foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 - 3M) e hidróxido de sódio (NaOH - 6M). Quando necessário, as soluções e reagentes foram preparados a partir de água deionizada. Os reagentes utilizados apresentavam grau de pureza analítica (P.A.).

2.3 Medidas analíticas

Um conjunto de análises físico-químicas foi utilizado para caracterizar o efluente lácteo tratado e não tratado. Os parâmetros, métodos e referências utilizados nestas determinações analíticas estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros e métodos aplicados para a caracterização do efluente lácteo

Parâmetro	Método	Referencial
DQO	Refluxo fechado/Colorimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Cor	Colorimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
pH inicial	Potenciométrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Turbidez	Nefelométrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Sólidos totais (ST)	Gravimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Sólidos fixos totais (SFT)	Gravimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Sólidos voláteis totais (SVT)	Gravimétrico	<i>Standard Methods</i> , (2005)
Ferro total (Fe)	TXRF	Espinoza-Quiñones, (2015)
Carbono orgânico dissolvido (COD)	OCC 680 °C	Shimadzu

TXRF: Fluorescência de raio-X por reflexão total; OCC: Oxidação Catalítica por Combustão 680 °C

2.4 Reator foto-Fenton

Para a realização dos experimentos foi utilizado um foto reator de escala laboratorial, com as seguintes características: (1) sistema de agitação magnética com controle de rotação (modelo 752 A, Fisatom); (2) três reatores de borossilicato com volume útil de 250 mL cada; (3) sistema de irradiação por luz ultravioleta composto por três lâmpadas de alta pressão de vapor de mercúrio, 250 W (modelo HPL-N, Philips), sem o bulbo original, fixadas na parte superior do compartimento a 30 cm de distância do foto-reator; (4) mini exaustores laterais para minimizar o aquecimento interno e (5) compartimento de madeira (80 x 80 x 50 cm) revestido internamente com folhas de aço inox polidas.

2.5 Procedimento experimental

As corridas experimentais do processo Fenton aplicado no tratamento foram realizadas de acordo com as seguintes etapas: (i) inicialmente foi adicionado no reator de vidro um volume de 200 mL de efluente; (ii) o pH da solução foi ajustado na condição inicial; (iii) através de um sistema de agitação magnética foi aplicada uma velocidade de rotação de aproximadamente 150 rpm; (iv) soluções de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 foram adicionadas no reator de acordo com as concentrações estabelecidas no planejamento experimental; (v) o sistema de lâmpadas e mini exaustores foi acionado, iniciando o tratamento foto-Fenton.

Para cada corrida experimental do planejamento Box-Behnken Design (BBD) o tempo de reação foi de 180 min. Ao término de cada experimento foram retiradas alíquotas que foram armazenadas sob refrigeração para posteriores análises físico-químicas. As análises do planejamento experimental dos parâmetros DQO, turbidez, cor e COD foram realizadas em duplicata analítica.



2.6 Planejamento experimental Box-Behnken Design (BBD)

Uma Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi aplicada para identificar as melhores condições experimentais do processo foto-Fenton aplicada em efluente lácteo. Para isso, investigaram-se as variáveis de projeto do processo foto-Fenton fundamentais, as quais são as concentrações de H_2O_2 , Fe^{2+} e pH inicial da solução.

Os níveis das variáveis de projeto do processo foto-Fenton, bem como a determinação do ponto central foram determinados a partir de testes experimentais preliminares. A partir destes testes, partiu-se para o planejamento BBD, onde as condições experimentais investigadas foram: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (6000; 10000 e 14000 mg L^{-1}), $[\text{Fe}^{2+}]$ (150; 300 e 450 mg L^{-1}) e pH inicial (2, 3 e 4), conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Nível e valor real das variáveis estudadas no planejamento experimental

Variável independente		Nível		
Fator	Coef.	-1	0	+1
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mg L^{-1}	q_1	6000	10000	14000
$[\text{Fe}^{2+}]$ mg L^{-1}	q_2	150	300	450
pH inicial da solução	q_3	2	3	4

O BBD foi definido por 17 experimentos executados aleatoriamente, sendo 5 experimentos no ponto central, onde as três variáveis ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e pH inicial) variaram em um fatorial 2^3 .

Utilizou-se o modelo empírico polinomial de segunda ordem (Equação 1) para ajustar-se aos dados experimentais da variável resposta (DQO e COD).

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j q_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} q_j^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} q_i q_j + \varepsilon \quad (1)$$

sendo Y a variável dependente predita pelo modelo de regressão; β os coeficientes do modelo representando as interações lineares (β_j), quadráticas (β_{jj}), e de interação (β_{ij}) entre as variáveis independentes (q) definidas como variáveis de projeto do processo foto-Fenton ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e pH inicial), as quais são representadas pelos termos linear (q_j), quadrático (q_j^2) e de interação ($q_i q_j$); k é o número de variáveis independentes e ε o erro experimental ou ruído na resposta.

Os dados obtidos experimentalmente pelo planejamento Box-Behnken Design foram utilizados para a validação do modelo proposto através de análise de variância (ANOVA), utilizando o *software* Statistica[®] (Statsoft, Inc.). Para a otimização do processo foto-Fenton foi utilizada uma função de desejabilidade, que permite determinar o conjunto de condições mais desejáveis dentro das condições avaliadas. Esta estratégia de otimização consiste na conversão de múltiplas respostas em uma única função composta. A descrição detalhada da metodologia da função de desejabilidade é apresentada por Papoutsakis *et al.* (2015); Costa *et al.* (2011).

3 Resultados e discussões

3.1 Caracterização inicial

Os parâmetros físico-químicos determinados antes do processo de tratamento foto-Fenton são apresentados na Tabela 3.



Tabela 3 - Caracterização inicial do efluente lácteo

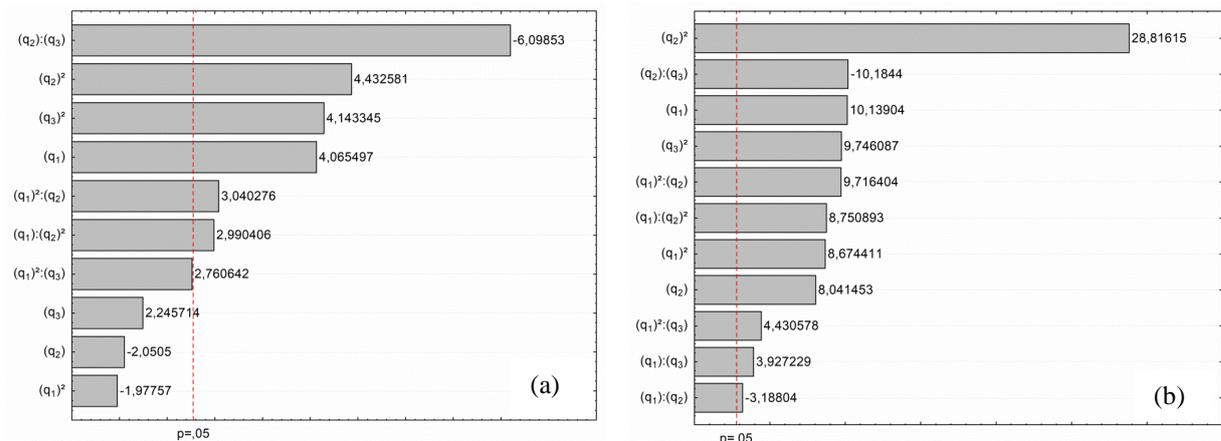
Parâmetro	Valor \pm dp
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2136 \pm 7,4
Cor (Pt-Co)	1380 \pm 18,6
pH inicial	7,2 \pm 0,2
Turbidez (NTU)	59,8 \pm 0,4
Sólidos totais (ST) (mg L ⁻¹)	2086 \pm 37,5
Sólidos totais fixos (STF) (mg L ⁻¹)	985 \pm 14,5
Sólidos totais voláteis (STV) (mg L ⁻¹)	1101 \pm 23,0
Ferro (Fe) (mg L ⁻¹)	1,05 \pm 0,07
Carbono orgânico dissolvido (COD) (mg L ⁻¹)	615 \pm 1,5

dp: desvio padrão da média

3.2 Análise estatística

A partir dos níveis das variáveis independentes investigadas durante o tratamento do efluente lácteo por foto-Fenton verificou-se uma remoção da DQO de 31,9 a 65,6%; turbidez de 84,7 a 97,7%; cor de 80,3 a 94,1% e COD de 53,5 a 69,5%. A análise estatística foi utilizada para avaliar as remoções da DQO e do COD. A influência dos fatores e suas interações, considerando os efeitos estatisticamente significativos (p -valor $<$ 0,05), estão apresentadas nos Gráficos de Pareto (Figuras 1 (a-b)).

Figura 1 – Gráfico de Pareto para a remoção da DQO (a) e do COD (b).



Analisando-se a remoção da DQO, verifica-se que as maiores influências sobre o processo advém da interação dos termos lineares do [Fe²⁺] e pH (q₂):(q₃), bem como do termo linear da [H₂O₂] (q₁) e dos termos quadráticos de [Fe²⁺] (q₂)² e pH da solução (q₃)². Para a remoção do COD, o termo quadrático da [Fe²⁺] (q₂)² apresentou notável influência e a interação entre os termos lineares de Fe²⁺ e pH da solução (q₂):(q₃) interferiu negativamente para o processo.

A análise da ANOVA para remoção da DQO (ver Tabela 4) mostra que a interação entre a concentração de [Fe²⁺] (q₂) e pH da solução (q₃) apresentou maior efeito sobre a reação do processo foto-Fenton, seguido pela soma dos termos linear e quadrático da concentração de [Fe²⁺] (q₂), uma vez que obtiveram os maiores valores de variância. No entanto, o menor efeito sobre o processo foi atribuído a interação entre a concentração de [H₂O₂] (q₁) e pH da solução (q₃).

Para a remoção do COD a análise da ANOVA (ver Tabela 5) mostra que a soma dos termos lineares e quadráticos (L+Q) da [Fe²⁺] (q₂) apresentou maior efeito sobre a reação, seguido pela interação entre a [H₂O₂] e a [Fe²⁺] (q₁):(q₂) pois obtiveram os maiores valores de



variância. O efeito menos significativo para a remoção do COD foi proveniente da interação entre a $[H_2O_2]$ e o pH da solução (q_1):(q_3), sendo o mesmo comportamento verificado para remoção de DQO.

Tabela 4 - Teste da ANOVA para validação do modelo para remoção da DQO.

Fatores	GL	SQ	QM	F _{calc}	p-valor
$[H_2O_2]$ (L+Q)	2	132,40	66,20	10,22	0,03
$[Fe^{2+}]$ (L+Q)	2	154,51	77,25	11,93	0,02
pH (L+Q)	2	143,87	71,94	11,11	0,02
$[H_2O_2]$: $[Fe^{2+}]$	2	117,80	58,90	9,09	0,03
$[H_2O_2]$:pH	1	49,37	49,37	7,62	0,05
$[Fe^{2+}]$:pH	1	240,92	240,92	37,19	<0,01
Regressão	10	838,86	83,89	11,09	0,004
Falta de ajuste	2	19,46	9,73	1,50	0,33
Erro puro	4	25,91	6,48	--	--
Resíduo	6	45,37	7,56	--	--
Total	16	884,23	55,26	--	--

GL: graus de liberdade; SQ: soma quadrática; QM: quadrados médios

Tabela 5 - Teste da ANOVA para validação do modelo para remoção do COD.

Fatores	GL	SQ	QM	F _{calc}	p-valor
$[H_2O_2]$ (L+Q)	2	85,11	42,56	89,02	<0,001
$[Fe^{2+}]$ (L+Q)	2	427,86	213,93	447,52	<0,0001
pH (Q)	1	45,41	45,41	94,99	<0,001
$[H_2O_2]$: $[Fe^{2+}]$	3	86,60	28,87	60,38	<0,001
$[H_2O_2]$:pH	2	16,76	8,38	17,53	0,010
$[Fe^{2+}]$:pH	1	49,58	49,58	103,72	<0,001
Regressão	11	711,31	64,66	69,52	<0,0001
Falta de ajuste	1	2,74	2,74	5,74	0,075
Erro puro	4	1,91	0,48	--	--
Resíduo	5	4,66	0,93	--	--
Total	16	715,97	44,75	--	--

GL: graus de liberdade; SQ: soma quadrática; QM: quadrados médios

O modelo de regressão utilizado para representar a taxa de redução de DQO resultou p-valor=0,004 calculado pela distribuição F de acordo com graus de liberdade da regressão e do resíduo. Considerando um intervalo de 95% de confiança, o valor de F_{calc} (11,09), calculado pela razão entre quadrados médios (QM) da regressão e do resíduo, é cerca de 2,75 vezes superior ao valor de $F_{tab(0,95;10;6)}$ (4,06). O modelo de regressão proposto possui todos os termos necessários para descrever os dados de DQO. No entanto, verifica-se que o ajuste não mostrou-se adequado uma vez que apresentou baixo coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado} = 0,4724$).

Por outro lado, o modelo de regressão ajustou-se melhor aos dados experimentais de remoção de COD ($R^2_{ajustado} = 0,981$), mostrando uma capacidade de descrever 99,4 %

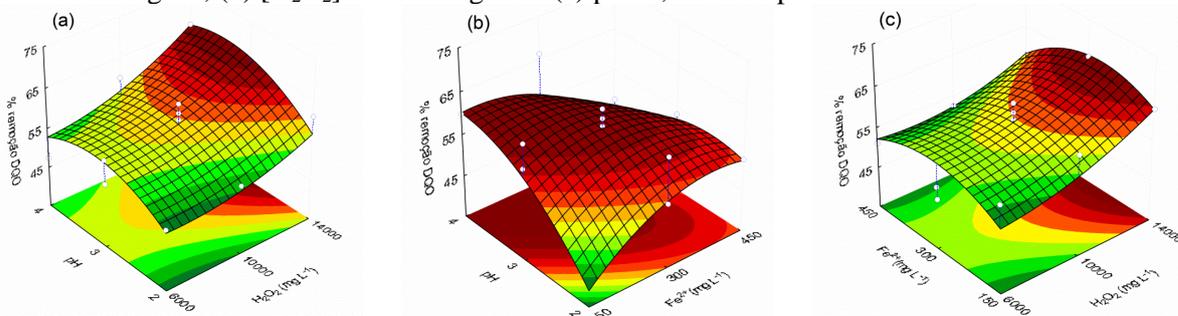


($r=0,997$) da variabilidade experimental. Nesse caso, a falta de ajuste foi marginalmente significativa ($p\text{-valor}=0,075$). Considerando a distribuição F e um intervalo de confiança de 95%, o modelo é válido, uma vez que F_{calc} (69,52) é muito superior ao valor $F_{\text{tab}(0,95;11;5)}$ (4,70), conforme variância devido à regressão e ao resíduo ($p\text{-valor}<0,0001$).

As superfícies de resposta para a remoção da DQO (ver Figura 2) e a remoção do COD (ver Figura 3) são geradas dentro do intervalo de experimentação das variáveis independentes definidos no planejamento BBD.

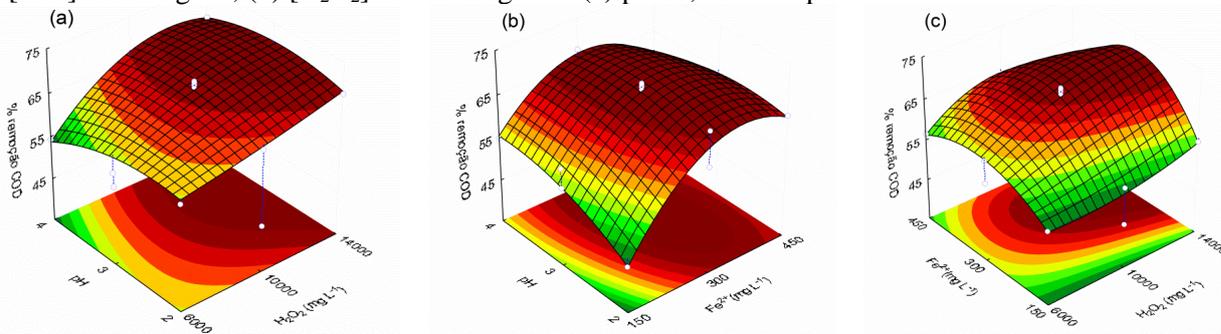
Observa-se que as maiores reduções de DQO ocorreram em pH 3 e para concentrações mais elevadas de H_2O_2 (14000 mg L^{-1}). Em relação à concentração de Fe^{2+} pode-se concluir que independente da concentração adicionada obtém-se remoções significativas em toda faixa de pH estudada (ver Figura 2 (b)). Verificando-se as interações entre $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, a zona de máxima remoção para a DQO está entre os valores de 150 mg L^{-1} e 300 mg L^{-1} para Fe^{2+} e 14000 mg L^{-1} para H_2O_2 , conforme Figura 2 (c).

Figura 2 - Superfície de resposta da redução da DQO nas condições experimentais fixas de (a) $[\text{Fe}^{2+}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$; (b) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10000 \text{ mg L}^{-1}$ e (c) $\text{pH}=3$, com tempo de tratamento de 180 min



Para a remoção do COD, as superfícies de resposta indicam que independentemente do valor do pH inicial da solução, as maiores taxas de remoção são obtidas em concentrações mais elevadas, tanto de H_2O_2 (ver Figura 3 (a)) quanto de Fe^{2+} (ver Figura 3 (b)). Quando a concentração de H_2O_2 está entre 10000 e 14000 mg L^{-1} , e a concentração de Fe^{2+} está em torno de 300 mg L^{-1} (ver Figura 3 (c)), verifica-se as melhores taxas de remoção. Esta região compreende as réplicas no ponto central do planejamento BBD (ensaios 13 a 17), resultando na remoção de COD em cerca de 68,70%.

Figura 3 - Superfície de resposta da remoção do COD, nas condições experimentais fixas de (a) $[\text{Fe}^{2+}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$; (b) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10000 \text{ mg L}^{-1}$ e (c) $\text{pH}=3$, com tempo de tratamento de 180 min.



A determinação das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , bem como do pH inicial da solução é fundamental na aplicação do processo foto-Fenton. Nesse sentido, um estudo de desejabilidade foi proposto para determinar a condição mais desejável do processo foto-Fenton para o tratamento de efluente lácteo, convertendo as duas respostas (DQO e COD) em uma única função objetivo.



As condições experimentais [H_2O_2] ($q_1 = 14000 \text{ mg L}^{-1}$), [Fe^{2+}] ($q_2 = 300 \text{ mg L}^{-1}$) e pH da solução ($q_3 = 3$) foram determinadas pela maximização da função objetivo global que descreve a taxa de remoção de ambas as respostas, cuja desejabilidade global foi de 0,99. Essas condições resultarão em um ponto ótimo de 66,2% de remoção de DQO, bem como 69,3% de remoção de COD.

4 Conclusão

A partir das respostas é possível verificar que o processo foto-Fenton possibilitou remoção das variáveis investigadas (DQO, turbidez, cor e COD). A análise estatística mostrou que o modelo proposto foi capaz de descrever o comportamento experimental de maneira mais eficiente para a remoção de COD quando comparado com a remoção da DQO.

Contudo, a partir dos dados obtidos experimentalmente e do estudo de desejabilidade observa-se que não foram obtidas remoções suficientes para o descarte adequado do efluente lácteo, sendo interessante a integração com outros processos.

Referências

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

COSTA, N. R.; LOURENÇO, J.; PEREIRA, Z. L. *Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions*. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 107, 2011, p. 234 – 244.

KOLHE, A. S.; PAWAR, V. P. *Physico-chemical analysis of effluents fom dairy industry*. **Environmental Sciences**, v. 3, n. 5, 2011, p. 29–32.

KOLHE, A. S.; INGALE, S. R.; BHOLE, R. V. *Effluent of dairy technology*. **International Research Journal**, v. II, n. 5, 2002, p. 459–461.

MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. *Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin*. **Chemosphere**, v. 40, p. 2000, 403–409.

MICHEAL, J.P. *Elements of Microbiology*. McGraw Hill Inc. 627-631, 1981.

PAPOUTSAKIS, S.; MIRALLES-CUEVASA, S.; OLLERA, I.; SANCHEZC, J. L. G.; PULGARINB, C.; MALATO, S. *Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach*. **Catalysis Today**, v. 252, 2015, p. 61–69.

VLYSSIDES, A. G.; TSIMAS, E. S.; BARAMPOUTI, E. M. P.; MAI, S. T. *Anaerobic digestion of cheese dairy wastewater following chemical oxidation*. **Biosystems Engineering**, v. 113, 2012, p. 253 – 258.