

Degradação redutiva, fenton e foto fenton no tratamento de efluente de condicionador capilar e filtro solar

Reductive degradation, fenton and photo-fenton in the treatment of hair conditioner and sunscreen

Pryscilla Martins de Andrade ¹, Weberson de Oliveira Morais¹,
Carlos Rafael Dufrayer¹, Núbia Natália de Brito ^{1*}

*Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias, Instituto de Química,
Universidade Federal de Goiás – Goiânia - GO, Brasil.*

** nubiabrito@ufg.br*

Submetido em 28/04/2017; Versão revisada em 21/08/2017; Aceito em 24/08/2017

Resumo

Neste trabalho estudou-se o tratamento de efluente simulado em laboratório, da linha de produção de condicionador capilar e filtro solar. Integraram-se as tecnologias de tratamento: degradação via redução com ferro zero seguida de reação de Fenton, e como polimento final coagulação/floculação, para o tratamento do efluente simulado da linha de condicionador capilar. Para o efluente simulado de filtro solar foi estudada a remoção de fenóis totais via foto-Fenton. Alcançaram-se ao final dos tratamentos, referente ao efluente de condicionador capilar, reduções de 55,54 % para Demanda Química de Oxigênio, e remoção de turbidez em 46,27 %, tempo de tratamento 240 min. Para o efluente de filtro solar foi possível observar 74,10 % de remoção de fenóis totais, principal parâmetro monitorado, cuja concentração inicial era de 0,710 mg L⁻¹ e concentração pós foto-Fenton de 0,184 mg L⁻¹ tempo de tratamento 60 min. As integrações dessas tecnologias se mostraram importantes na remoção dos valores de alguns parâmetros de controle ambiental de uma matriz recalcitrante da indústria cosmética.

Palavras Chave: Tratamento de efluentes, Cosméticos, Fenton

Abstract

In this work, we have studied the treatment of the simulated effluent in the laboratory of the production line of capillary conditioner and sunscreen. The proposal was the integration of treatment technologies: degradation via zero iron reduction followed by Fenton reaction and as the final coagulation/flocculation polishing. For the simulated sunscreen effluent, the removal of total phenols based on the photo-Fenton was studied. Referring to the effluent of capillary conditioner, at the end of the treatments were achieved: reductions of 55.54% for Chemical Oxygen Demand, and removal of turbidity in 46.27%, treatment time 240 minutes. Referring to the sunscreen effluent, it was possible to observe: 74.10% of removal of total phenols, the main monitored parameter, whose initial concentration was 0.710 mg L⁻¹ and post photo-Fenton concentration of 0.184 mg L⁻¹, treatment time 60 minutes. The integrations of these technologies proved to be important in the removal of the values of some parameters of environmental control of a recalcitrant matrix of the cosmetic industry.

Keywords: Treatment, Cosmetic, Fenton.

INTRODUÇÃO

A produção industrial de cosméticos não é apenas uma atividade voltada aos interesses da beleza e da vaidade humana. Hoje a importância do cosmético se estende também à área da saúde, uma vez que eles são considerados agentes de proteção corporal, capilar e dermatológico. Como toda atividade industrial, a cosmética gera uma grande quantidade de resíduos, que uma vez em contato com a água, acabam por gerarem efluentes com elevada carga orgânica, em termos de demanda química de oxigênio (DQO), com pouca biodegradabilidade, bem como níveis elevados de sólidos em suspensão e óleos e graxas (BAUTISTA et al., 2008; BOGACKI, MARCINOWSKI e NAUMCZIK, 2015; MONSALVO et al., 2014; ANDRADE e BRITO, 2016).

Como alternativa para o tratamento desse tipo de efluente o processo via degradação redutiva e reação de Fenton devidamente otimizados podem apresentar-se como tecnologias interessantes para o tratamento de efluentes cosméticos simulados da linha de produção de condicionadores capilares.

A degradação redutiva utilizando o Fe^0 é um agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e oxigênio. Assim, a corrosão do ferro zero é um processo eletroquímico no qual a oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} é a semi-reação anódica. Sendo que a reação catódica associada varia de acordo com a reatividade das espécies aceptoras de elétrons presentes no meio (PEREIRA e FREIRE, 2005; FU, DIONYSIOU e LIU, 2014).

Para o tratamento do efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares pós-degradação redutiva com Fe^0 a reação de Fenton, um dos Processos Oxidativos Avançados (POA), pode ser utilizada a fim de diminuir a carga orgânica do efluente, visto que, os mesmos possuem potencial de mineralização dos poluentes que se baseiam em reações de degradação que envolve a geração de

espécies altamente oxidantes, tais como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (CAMPOS e BRITO, 2014).

Com relação ao efluente simulado da linha de produção de filtro solar, segundo Gohary, Tawfik e Mahmoud (2010) são caracterizados do ponto de vista ambiental com alta concentração de compostos orgânicos de difícil biodegradação, presença de detergentes (surfactantes aniônicos) e óleos e graxas.

É importante ressaltar que a preparação do mesmo envolve uma gama de estruturas aromáticas e grupos hidrofóbicos capazes de atenuar a transmissão de fótons de energia solar que alcançam a superfície da terra e conseqüentemente o corpo humano, no entanto, pesquisas investigam que os reagentes químicos que compõe um filtro solar podem sofrer no meio fototransformação liberando compostos intermediários com potencial tóxico para a biota aquática (MORAIS e BRITO, 2016).

Tais compostos são os principais constituintes do efluente da indústria de cosmético e que levam a formação de espuma impedindo a aeração do meio e a transferência de substratos solúveis para micro-organismos que possivelmente iriam realizar a degradação da matéria orgânica o que conseqüentemente reduzirá a taxa de conversão do substrato (MORAIS e BRITO, 2016).

Recentemente a Environmental Protection Agency declarou que filtros solares podem ser considerados contaminantes emergentes e bioacumulativos porque são encontrados em vários ecossistemas aquáticos, além de apresentarem propriedades estrogênicas e podem se comportar como um desregulador endócrino (JI et al., 2013).

Segundo Ferrero et al. (2012); tratamentos biológicos convencionais isoladamente não conseguem degradar efetivamente efluentes contendo filtros solares. Sendo necessário o estudo de processos de tratamento que reduzam o impacto ambiental dos efluentes da produção de filtro solar, sendo a tecnologia de tratamento foto Fenton uma das opções dentre os inúmeros POA.

No processo foto-Fenton, íons Fe^{+2} catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio formando o radical hidroxila ($\cdot OH$), poderoso agente oxidante. Neste processo os íons Fe^{+2} sofrem oxidação a íons Fe^{+3} que podem ser reduzidos a Fe^{+2} , com a utilização da radiação ultravioleta (UV) ou visível com a posterior liberação de mais 1 mol de radical hidroxila (DEL CAMPO et al., 2014).

Sendo assim este trabalho propôs a integração de tecnologias de tratamento iniciando com a degradação redutiva utilizando como fonte alternativa e de baixo custo o ferro metálico, com posterior aplicação de um processo oxidativo avançado via reação de Fenton e finalizando com um polimento final via coagulação/floculação para o tratamento de efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares. Realizou-se também o tratamento de efluente simulado da linha de produção de filtros solares com o foco na remoção de fenóis totais utilizando para isto a tecnologia de tratamento via Foto Fenton.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares

O condicionador capilar simulado foi manipulado com os seguintes componentes, seguidos com suas respectivas funções e porcentagens, que estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1

Componentes com suas respectivas funções e porcentagens usados na simulação do efluente de condicionador capilar.

Componente	Função	Porcentagem (%)
Água Desmineralizada	Veículo	93,14
EDTA Dissódico	Sequestrante/Quelante	0,2
Glicerina	Umectante	1,0
Quaternário de Amônio	Antiestático	0,87
Álcool Estearílico	Tensoativo/Surfactante	3,47
Extrato de Quinoa	Condicionante	0,17
Extrato de logurte	Condicionante	0,17
Corante Amarelo	Corante/ Pigmento	0,1
Ácido Hialurônico	Ajuste de pH /Corretor de pH	0,03
Óleo Mineral	Condicionante	0,33
Isotiazolinona	Conservante	0,05
Poliquatérnio7	Hidratante	0,3
Fragrância	Corretor de Odor	0,17

A solução do efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares foi preparada com água de torneira em pH 6,78 natural da solução e à temperatura ambiente ($25^{\circ}C$), com uma composição a 2,0% de condicionador. Para a correção de pH da solução, foi utilizado soluções de hidróxido de sódio $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Procedimento experimental para o tratamento via degradação redutiva integrada à reação de Fenton e coagulação/floculação.

No processo redutivo foi utilizado como fonte de ferro metálico, palha de aço fina, média e grossa (nº 0, 1 e 2, respectivamente) da marca Assolan®. No processo oxidativo avançado, foi utilizado peróxido de hidrogênio 10% m/v padronizado por titulação permanganométrica.

Os ensaios de degradação redutiva/oxidativa foram realizados em reator de bancada (figura 1), apresentando volume de 2,0 L. A agitação do processo foi mantida contínua por meio da recirculação da solução em estudo através de uma bomba hidráulica (Invensys Ba 1115-02U 220 V 60 Hz 34 W), sob vazão constante de $108,0 \text{ mL min}^{-1}$.

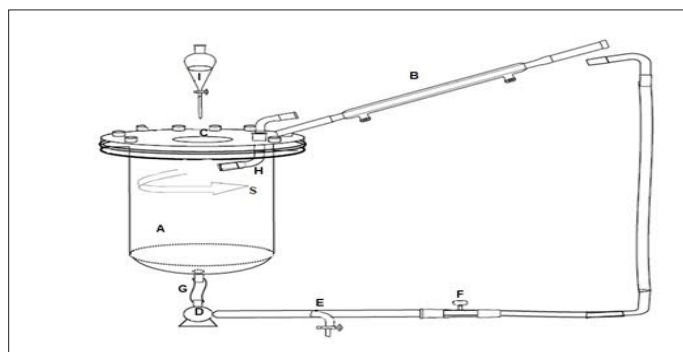


Figura 1 - Esquema genérico do reator de bancada utilizado

A: Câmara de reação; B: Condensador para conexão com a cúpula do reator; C: Entrada para palha de aço; D: Bomba hidráulica para recirculação; E: Torneira para coleta de amostras; F: Regulador de vazão da recirculação; G: Saída de efluente para recirculação; H: Entrada de efluente; I: Funil para controle de entrada de H_2O_2 ; S: Sentido de movimento do efluente dentro do reator.

O procedimento de tratamento da solução do efluente em estudo foi realizado da seguinte forma: 60 minutos de recirculação redutiva com ferro

metálico, posteriormente foi retirada a palha de aço do sistema e experimentou-se 60 minutos de recirculação oxidativa com peróxido de hidrogênio 10% m/v, em seguida foi realizado uma correção de pH para 8,0 em 60 minutos de recirculação e 60 minutos de repouso para o monitoramento da sedimentação dos possíveis flocos formados na etapa de coagulação/floculação. Apresentando um tempo total de tratamento de 240 minutos.

O resíduo final, subproduto das tecnologias de tratamento em estudo, constituiu-se do lodo inerente aos tratamentos químicos. O lodo gerado foi devidamente acondicionado no laboratório de tratamento de águas residuárias (Labtar) para posterior encaminhamento a incineração.

A otimização do tratamento do efluente em estudo foi realizada inicialmente com o tratamento via redução com ferro metálico, e posteriormente o tratamento via reação de Fenton, para dar início aos estudos utilizou-se planejamentos fatoriais. Os valores das variáveis adotados partiu-se dos dados experimentados por Malheiros et al. (2015) e Morais e Brito, (2015).

Efluente simulado da linha de produção de filtros solares

O efluente simulado de filtro solar foi preparado utilizando amostras de filtro solar adquiridas em uma indústria de cosméticos da região metropolitana de Goiânia-GO. No procedimento de simulação foram utilizadas alíquotas com massa conhecida de filtro solar puro para um volume específico de água de abastecimento público. O parâmetro utilizado como referência para caracterização da solução preparada foi à turbidez, a qual apresentou valor de 4966 NTU, valor este que foi o mais próximo possível do efluente real, já caracterizado previamente.

O filtro solar, de acordo com informações cedidas pela indústria de cosmético, apresenta em sua composição principalmente: óleo mineral e álcool de lanolina (como base), metil-parabeno (éster fenólico), propil parabeno (éster fenólico),

benzofenona 3 (difenil metanona), álcool cetosteárico etoxilado, palmitato de cetila, BHT (di-terc-butil metil fenol), dióxido de titânio, trietanolamina, estearato de octila, salicilato de octila, propilenoglicol, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), imidazolidil-uréia, dentre outros. Os compostos apresentam cadeias longas com grupos de átomos que dificultam processos biológicos de tratamento de efluentes, como é o caso dos fenóis totais.

Reator Fotocatalítico-Foto Fenton

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados no reator apresentado na figura 1 acoplando agora uma fonte de radiação policromática na faixa do UV-Vis, assegurada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 250 W de potência (Osram HQL 250 W). A lâmpada era suportada por um tubo de borossilicato, o qual era mergulhado no reator permitindo a irradiação (na faixa do visível) do seu interior de forma uniforme.

A agitação do processo foi mantida contínua por meio da recirculação do efluente a ser tratado através de uma bomba hidráulica (Invensys Bav 1115-02U 220 V 60 Hz 34W). O sistema de refrigeração consistia em um condensador espiral, o qual permitia manter a temperatura no interior do reator entre 25-70 °C.

O tratamento via reação foto-Fenton foi realizado apenas no efluente simulado da linha de produção de filtro solar, após o mesmo ser tratado via processo Fenton, na tentativa de uma remoção maior na concentração de fenóis totais. Para isto as condições experimentais foram pH= 3,17, concentração remanescente de Fe^{2+} 0,27 mg L⁻¹, concentração remanescente de H₂O₂ 0,17 mg L⁻¹ em condições controladas de vazão de recirculação do efluente a ser tratado (variação da vazão 1000; 1200; 1500 mL.min⁻¹) e temperatura (variação da temperatura 35°C; 45°C; 55°C), com tempo total de 60 minutos de tratamento dentro do reator.

Parâmetros analíticos

Na avaliação da eficiência dos tratamentos em estudo foram empregados os seguintes parâmetros: pH, cor verdadeira (absorvância), turbidez, condutividade, ferro total solúvel, peróxido de hidrogênio residual, matéria orgânica (Demanda Química de Oxigênio-DQO) curva padrão de concentração de condicionador capilar e fenóis totais.

As determinações dos valores de pH, coloração verdadeira, turbidez, condutividade, fenóis totais e Demanda Química de Oxigênio foram realizadas conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition, (APHA, 2012).

A análise de ferro total foi realizada pelo método da ortofenantrolina segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 13934, 1997).

O peróxido de hidrogênio residual foi baseado na reação entre peróxido de hidrogênio e o íon vanadato (VO_3^-) em meio ácido. A reação leva à formação de íon peroxovanádio (VO_2^{3+}) de coloração avermelhada que absorve fortemente em 446 nm (Oliveira et al., 2001).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tratamento de efluente simulado da linha de produção de condicionador capilar por degradação redutiva, reação e Fenton e coagulação/floculação.

Inicialmente, foi realizada uma varredura espectral de 200 a 800 nm do efluente a ser estudado, para obter o máximo de absorção em um determinado comprimento de onda. Através desta varredura, foi possível observar picos nos comprimentos de onda em torno de 250 nm e 400 nm, segundo Boroski et al. (2009), em torno de 254 nm correspondem a regiões alifáticas, em 284 nm é relatado grupos aromáticos, por exemplo, fenóis, em 310 nm correspondem a anéis aromáticos conjugados.

Ainda, de acordo com Mandal et al. (2010),

elevadas absorções em comprimentos de ondas próximos a 350-400nm indicam uma elevada concentração de matéria orgânica no efluente. Portanto a diminuição da intensidade de absorção no comprimento de onda de 350-400nm pode indicar uma degradação eficiente nos compostos orgânicos em solução.

Diante do exposto foi obtido na região do visível o pico máximo de absorção no comprimento de onda de 400 nm, sendo este escolhido para o monitoramento das análises de cor, e posteriormente, na construção da curva padrão de concentração de condicionador capilar.

Para obter as eficiências de cada etapa, foi necessário realizar uma caracterização do efluente simulado "bruto", referente a parâmetros ambientais, para assim, compará-los ao final de cada tratamento (Tabela 2).

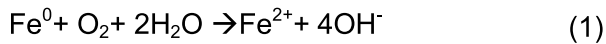
Tabela 2
Caracterização do efluente simulado "bruto"- Condicionador capilar

Parâmetros	Efluente simulado "Bruto"
pH	6,78
Cor 400 nm	0,073
Turbidez	188 NTU
Condutividade	91,70 $\mu\text{S cm}^{-1}$
DQO mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$	5.743,35
Fenóis totais	1,503 mg L^{-1}

No tratamento via degradação redutiva a reação ocorre pelo ferro metálico no estado de oxidação zero, (Fe^0) que libera 2 elétrons e é levado a íon ferroso, de estado de oxidação +2, (Fe^{2+}); essa reação possui um potencial padrão de redução igual a -0,440 V. Este valor sugere que o Fe^0 é um agente redutor relativamente forte se comparado a outras substâncias tais como, íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e muitos outros compostos.

Dessa forma, a corrosão do ferro zero é um processo eletroquímico no qual a oxidação do ferro metálico ao íon ferroso é a semi-reação anódica. A semi-reação catódica, sob condições aeróbias, envolve o O_2 como acceptor de elétrons.

Neste caso, a reação com ferro produzirá Fe^{2+} e OH^- (equação 1) (PEREIRA e FREIRE, 2005; FU, DIONYSIOU e LIU, 2014).



Conforme o que foi proposto, o tratamento via redução com ferro metálico, utilizando como uma fonte alternativa e de baixo custo a palha de aço, foi otimizado a partir de um planejamento fatorial 2^3 , onde as variáveis foram o pH da solução (3,0 e 7,0), a massa de ferro (1,0 e 3,0 gramas) e o tipo de palha de aço (nº 1 e 2), com um tempo de tratamento de 60 minutos.

Para a construção do planejamento fatorial, foi necessário estudos da literatura de tratamentos redutivos e oxidativos, de diversas matrizes, para que se pudesse chegar a valores para as variáveis a serem testadas. O trabalho mais relevante utilizado para montar o planejamento fatorial foi o de Malheiros e colaboradores (2015), com tratamento de corantes têxteis por processo degradativo redutivo, reação de Fenton, coagulação/floculação e filtração lenta.

Foi monitorada nesta etapa a remoção de cor no comprimento de onda de 400 nm e acompanhou-se o pH da solução ao final do tratamento via degradação redutiva. Como pode ser visto na tabela 3.

De acordo com a tabela 3, pode-se observar que os sinais positivos para a remoção de cor, indicam ganho de cor, isto pode ocorrer devido ao excesso de ferro metálico que pode gerar excesso do íon ferroso e férrico, estes por sua vez, formam oxihidróxidos férricos solúveis sendo possivelmente a causa do aumento da absorvância observados no comprimento de onda de 400 nm conforme equação 1 (CAMPOS e BRITO, 2014).

O melhor resultado obtido foi no experimento 4 com as seguintes condições: valor de pH 7,0, massa de ferro 3,0 gramas e número 1,0 da palha de aço, alcançando 33,00% de remoção de cor em um tempo de tratamento de 60 minutos. Posteriormente visando alcançar melhores resultados, foi proposto um planejamento fatorial 3^3 com 27 experimentos, sendo as variáveis: pH (3,0; 5,0 e 7,0), massa da palha de aço (1,0; 3,0 e 6,0 gramas) e número da palha de aço (0, 1 e 2).

Através deste planejamento fatorial, foi possível observar uma remoção de cor similar para os experimentos 16 e 18, ambas em torno de 35,00%. Para a escolha do melhor experimento, foi realizada uma caracterização para ambos experimentos, comparando-os por outros parâmetros, com o efluente simulado "bruto"; sendo observados os parâmetros de cor, turbidez, DQO, ferro total solúvel e acompanhou-se o pH da solução ao final do tratamento via degradação redutiva com Fe^0 .

Os níveis dos experimentos 16 e 18 e a tabela 4 com a caracterização dos experimentos seguem abaixo:

Experimento 16 número da palha 1,0, pH inicial 7,0 e massa da palha de 3,0 gramas.

Experimento 18 número da palha 1,0, pH inicial 7,0 e massa da palha de 6,0 gramas.

O efeito positivo do aumento da massa de ferro era esperado, principalmente, em razão da maior disponibilidade de sítios reativos. Através dos dados obtidos, foi escolhido o experimento 18, com remoções de turbidez de quase 24%, cor em torno de 37% e DQO próxima a 34%, gerando ao meio

Tabela 3

Planejamento fatorial 2^3 . Degradação redutiva. Tempo de tratamento 60 minutos.

Variável	Nível (-)			Nível (+)	
MPa / g	1,0			3,0	
pH	3,0			7,0	
Nº da palha de aço	1,0			2,0	
Experimento	Degradação redutiva: 60 minutos				
	Níveis			% Redução de cor (400nm)	pH final
1	-	-	-	+ 14,93%	4,32
2	+	-	-	- 21,43%	6,22
3	-	+	-	- 6,49%	7,24
4	+	+	-	- 33,00%	7,43
5	-	-	+	+ 13,64%	5,59
6	+	-	+	+ 18,83%	6,22
7	-	+	+	+ 5,19%	7,47
8	+	+	+	- 7,79%	7,28

aproximadamente 2,5 mg L⁻¹ de Fe²⁺. Assim, foi otimizado com o número da palha de aço 1,0 o pH inicial da solução em 7,0 e a massa da palha de aço de 6,0 gramas.

Tabela 4

Caracterização do efluente simulado bruto e pós-redução em duas condições: Experimento 16 e experimento 18.

Parâmetros	Efluente simulado "bruto"	Experimento 16- pós-redução	Experimento 18- pós-redução
pH final	6,78	7,43	6,82
Ferro total	----	0,77 mg L ⁻¹	2,47 mg L ⁻¹
Turbidez (remoção%)	188 NTU	189 NTU (+ 0,53%)	143 NTU (-23,94%)
Cor (400nm) (remoção%)	0,073	0,049 (-33,00%)	0,044 (-39,73%)
DQO (mgO ₂ L ⁻¹) (remoção%)	5.743,35	4.938,90 (- 14,00%)	3.767,40 (-34,40%)

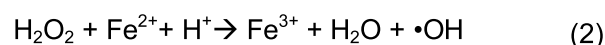
Nas condições experimentais, no processo redutivo não foi possível obter níveis de eficiência satisfatórios visto que o processo redutivo se apresenta mais eficiente em meio ácido, pois em pH básico ocorre à formação de óxidos e hidróxidos de ferro, que formam uma camada na superfície de ferro metálico, o que reduz a sua reatividade. Por sua vez, pode ocorrer também a adsorção de compostos que contém grupos funcionais doadores de elétrons, como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, em superfícies minerais que contenham metais (CAVALLOTI, et al., 2009).

Portanto, pode-se sugerir a adsorção do composto de partida, ou da sua forma reduzida, na superfície ativa do ferro metálico. A matriz em estudo contém compostos com grupos funcionais doadores de elétrons, portanto a hipótese de adsorção na superfície metálica não pode ser descartada.

O fato do processo redutivo, gerar íons ferrosos (Fe²⁺) no meio, sugere que a tecnologia de tratamento via reação de Fenton possa ser aplicada, aproveitando o ferro remanescente da tecnologia anterior (degradação redutiva). A reação de Fenton se apresenta muito promissora no que diz respeito à

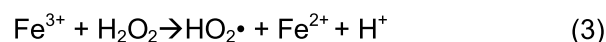
oxidação da matéria orgânica, e por utilizar Fe²⁺ e peróxido de hidrogênio, esta foi integrada e estudada neste trabalho.

Na reação de Fenton o íon ferroso, gerado a partir do processo via redução de ferro metálico, reage com o H₂O₂ que gera o radical ·OH que possui um alto poder oxidativo, o que o torna interessante para o tratamento de efluentes. O processo leva à geração de radical hidroxila, na proporção de 1:1, com o peróxido de hidrogênio, do meio, isto pode ser observado na equação 2.



Os íons ferrosos podem atuar como catalisadores para decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em meio ácido, gerando radical hidroxila, extremamente reativo, capaz de oxidar a matéria orgânica presente em efluentes de forma efetiva e em um pequeno tempo, na ordem de minutos (NOGUEIRA et al., 2007).

Na segunda reação do ciclo catalítico de Fenton, ocorre um decaimento do pH do meio ao final do processo, pois, o Fe³⁺ reage com o peróxido de hidrogênio, e forma outro radical, de menor potencial redox, o hidroperoxila (1,42 V) (equação 3) (NOGUEIRA et al., 2007).



Para a otimização desse processo, foi necessário um reajuste de pH em torno de 3,0 visto que, a reação de Fenton só ocorre em meio ácido, já que em pH básico, os íons hidroxilas capturam o ferro do meio, e precipitam em forma de hidróxidos. Para este estudo, não foi acrescentado ferro ao meio, tendo como objetivo o aproveitamento do Fe²⁺, gerado anteriormente pelo processo de degradação redutiva.

A otimização desse processo, foi realizada em três níveis de volume de peróxido de hidrogênio (10,0%), a tabela 5 apresenta os dados obtidos experimentalmente.

Tabela 5

Variação de volume de peróxido de hidrogênio.
Tempo de tratamento 60 minutos, pH inicial 3,0.

Variável	Efluente pós-redução	Pós-Fenton	Pós-Fenton	Pós-Fenton
		Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
H ₂ O ₂ (mL)	---	2,0	5,0	8,0
pH final	6,82	3,23	3,36	3,59
Ferro total (mg L ⁻¹)	2,47	0,77	1,46	1,59
Turbidez final (NTU) (remoção%)	143	112 (-21,68%)	102 (-28,67%)	100 (-30,07%)
Cor 400 nm (remoção%)	0,044	0,022 (-52,17%)	0,025 (-43,18%)	0,026 (-43,48%)
DQO (mg O ₂ L ⁻¹) (remoção %)	3.767,40	3145,65 (-16,50%)	2880,45 (-23,54%)	3662,10 (-2,79%)

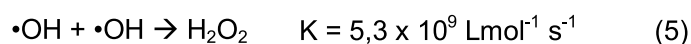
A concentração de H₂O₂ tem um papel importante sobre a eficiência do processo. Se por um lado, o peróxido de hidrogênio age como uma fonte de radicais livres, por outro, pode agir como interceptador de radicais, como mostrado na equação 4:



O aumento na concentração de H₂O₂ não pode ser feito, portanto, além de certos limites, pois o peróxido de hidrogênio reage com o radical hidroxila (2,80 V) gerando o radical hidroperoxila, o qual apresenta um potencial de oxidação inferior (1,42 V), o que pode ser observado para o volume de 8,0 mL de H₂O₂ que foram adicionados ao nível (+), o qual apresentou uma menor remoção de matéria orgânica, cerca de 2,79%, podendo assim, ser explicado pela equação anteriormente citada (BOGACKI, MARCINOWSKI e NAUMCZIK, 2015).

Além de reagir com o peróxido de hidrogênio, como mostra a equação 4, os radicais hidroxilas podem reagir entre si, obtendo como produto o

peróxido de hidrogênio novamente (eq. 5), diminuindo a concentração do radical no meio e diminuindo a eficiência da reação de Fenton (ANDRADE et al., 2015).



Portanto, com base na otimização realizada, com os valores dispostos na tabela 5 o volume “ótimo” para remoção, tanto dos valores de DQO quanto dos valores de absorvância foi quando utilizado o volume de 5,0 mL de peróxido de hidrogênio (nível 0), com remoções de turbidez em torno de 28%, cor em torno de 43% e matéria orgânica (DQO) cerca de 24%.

Para melhorar ainda mais a eficiência do tratamento proposto poderia ter sido aumentada a concentração de Fe²⁺ e H₂O₂, pois sabe-se que a concentração de Fe²⁺ é responsável pelo ciclo catalítico e a concentração de H₂O₂ tem um papel importante sobre a eficiência do processo agindo como um dos precursores para a geração do radical hidroxila (XIANGJUAN e HUI-LONG, 2009).

No tratamento realizado também pode ocorrer à coagulação/floculação, dualidade da tecnologia via reação de Fenton. Os íons ferrosos podem ser oxidados a íons férricos e complexos hidroxil de Fe³⁺ que viabilizarão a coagulação e com isto a remoção de sólidos suspensos que são coagulados, floculados e precipitados (MORAIS e BRITO, 2015).

Esta tecnologia poderia ser integrada ao final do tratamento, como um polimento final, sendo necessária a utilização de um polieletrólito (polímero), como floculante para a obtenção de melhores resultados. Para isso, o pH foi corrigido para 8,0 com recirculação de uma hora e posteriormente, colocado em repouso para sedimentação durante 60 minutos.

Durante o repouso, foi coletado alíquotas de 60 em 60 minutos (até 240 minutos), para realizar uma otimização do tempo e para sedimentação dos possíveis flocos. Os parâmetros monitorados

foram DQO e turbidez que podem ser observados na figura 2.

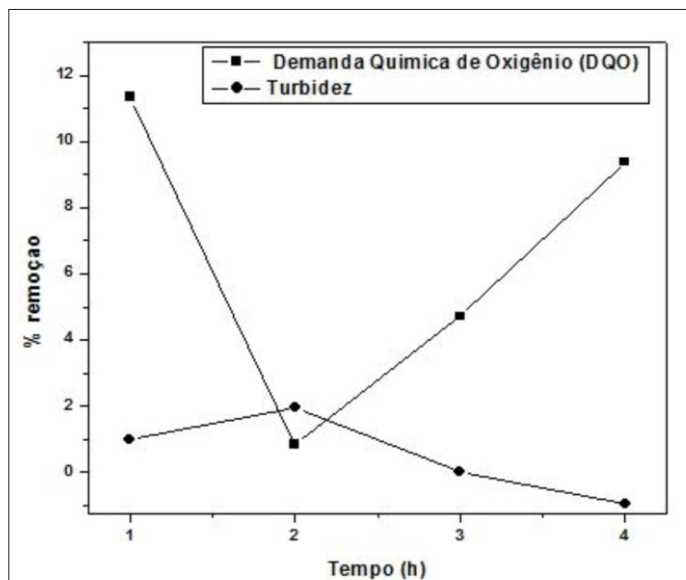


Figura 2: Gráfico de eficiência de remoção.

Foi monitorado também os parâmetros de cor, fenóis totais e condutividade. Não foi obtido remoção de cor durante o tempo de sedimentação (240 minutos), e não houve remoção de fenóis totais, e ainda para a condutividade, não houve aumento significativo para tal. Como pode ser visto pela figura 2, para o tempo de 60 minutos, foi possível observar uma diferença significativa de DQO, apresentando remoção de 11,35%, o qual se apresentou ao final, concentração de ferro total de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo este o tempo fixado para a sedimentação dos flocos.

Objetivando determinar a concentração final do efluente após o tratamento proposto, foi realizada a construção de uma curva padrão (condicionador capilar) de concentração do mesmo. A faixa de concentração utilizada para a construção da curva variou de 0,02 a 0,1 %, em 5 padrões distintos, sendo que as leituras de absorvância foram realizadas num comprimento de onda de 400 nm. Os resultados obtidos foram submetidos ao procedimento de regressão linear em software específico (Origin®), obtendo um coeficiente de correlação R^2 de 0,99686 e coeficientes linear e angular com erros de 0,00126 e 0,01893 respectivamente.

Ao final do tratamento, a concentração de

condicionador capilar encontrada foi de 0,036%, o que implica uma remoção de quase 111 vezes da composição do efluente simulado em laboratório.

E para finalizar, construiu-se um gráfico com a eficiência obtida para os parâmetros monitorados de cor, turbidez e DQO, em cada etapa do tratamento, e as remoções obtidas de forma global, que podem ser observados na figura 3.

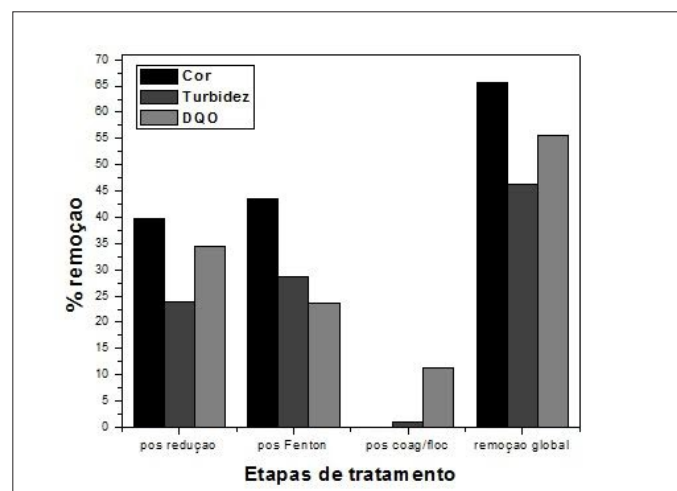


Figura 3: Remoções obtidas durante os tratamentos: Degradação reductiva, Reação de Fenton e Coagulação/floculação. Remoção global.

Portanto para a integração de tecnologias apresentadas neste estudo, alcançou-se as remoções de 49,75% de DQO, 65,75% de Cor e turbidez de 45,74% com um tempo final de tratamento de 240 minutos.

Durante o tratamento, não foi possível observar a remoção de fenóis totais apresentando concentrações final de $1,50 \text{ mg L}^{-1}$. O peróxido de hidrogênio residual alcançou remoção considerável de 97,47% não representando potenciais problemas durante o descarte. A condutividade aumentou de $91,7 \mu\text{S cm}^{-1}$ para $186,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ devido a introdução de íons no meio e a possível mineralização da matéria orgânica a íons inorgânicos, os valores citados também não representam graves problema ambientais. Além disso, a concentração de ferro total obtida ao final do tratamento foi de $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$, alcançando assim o valor permitido para descarte em mananciais conforme resolução Conama 357/2005 e 430/2011, que é de no máximo 15 mg.L^{-1} .

Em trabalho realizado por Marchetti (2014), alcançaram-se 88,68% de remoção de DQO e 99,89% de turbidez, utilizando um tratamento com sulfato de alumínio e biopolímero no processo de coagulação/floculação, com os parâmetros otimizados em uma mistura de sulfato de alumínio com concentração relativamente alta de 300 mg L⁻¹, coagulante natural Ecofloc 50 MX dosagem de 0,5 mL L⁻¹, para tratamento de efluente líquido de cosméticos.

Já Morais e Brito (2016), obtiveram remoções de 90,75% DQO e 99,61% de turbidez, para um tratamento de efluente simulado da linha de produção de filtro solar, utilizando reação de Fenton, com a concentração de ferro otimizada em 110 mg L⁻¹ e de H₂O₂ em 700 mg L⁻¹, e um valor de pH de 4,5 com um tempo de 226 minutos e 30 segundos.

Nas duas citações acima se utilizou maiores concentrações de coagulantes ou de Fe²⁺ e H₂O₂ aumentando conseqüentemente o tempo de tratamento também, no que se refere apenas à reação de Fenton.

Neste estudo sugere-se para melhorar os níveis de eficiência de remoção dos valores de parâmetros ambientais: Disponibilizar melhor a concentração de Fe²⁺ no meio impulsionando de forma eficiente à reação de Fenton. E ao final do tratamento, com otimização dos valores de pH, concentração de coagulante e polieletrólito conduzir o tratamento para a coagulação/floculação, como polimento final.

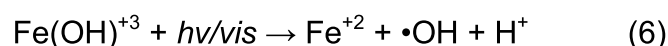
Tratamento do efluente simulado da linha de produção de filtro solar por foto Fenton

O tratamento via reação foto-Fenton foi proposto a fim de verificar a viabilidade de aplicação na degradação de fenóis totais, que pelo processo Fenton não apresentou o rendimento esperado em conformidade com a resolução Conama 430 de 2011.

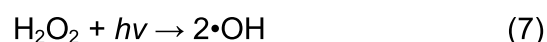
De acordo com Gómez e colaboradores (2012), uma opção para minimizar o efeito inibidor da reação provocado pelo excesso de ferro no sistema é utilizar

o Fe⁺³, produto da oxidação do Fe⁺² durante a catálise de decomposição do peróxido de hidrogênio, para gerar maior concentração de radical hidroxila.

Dessa forma foi aproveitado o residual de ferro total solúvel (0,27 mg L⁻¹) e de H₂O₂ (0,17mg L⁻¹) constituindo uma relação de 1,58:1 de Fe²⁺:H₂O₂ pós Fenton, para posterior aplicação do processo foto-Fenton. Este processo é caracterizado pela utilização da radiação na faixa do visível para regeneração fotolítica de íons Fe⁺² a partir de complexos de Fe⁺³ com a posterior geração de uma maior quantidade de radical hidroxila (equação 6) (DEL CAMPO et al., 2014).



Sob radiação o peróxido de hidrogênio sofre cisão homolítica produzindo de forma direta o radical hidroxila (equação 7) (DEL CAMPOS et al.; 2014).



Para dar início aos estudos foi construído um planejamento fatorial 2², com ponto central, dois níveis e duas variáveis, com vazão controlada em 1000, 1200 e 1500 mL min⁻¹ e a temperatura em 30/35, 40/45 e 50/55°C. De acordo com a tabela 6, os valores de remoção dos parâmetros cor (absorvância), DQO e turbidez se mostraram satisfatórios.

Tabela 6
Planejamento fatorial 2² com ponto central para tratamento via reação Foto-Fenton. Tempo de tratamento 60 minutos e pH inicial 3,17

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Vazão de Recirculação mL min ⁻¹	1000	1200	1500
Temperatura	30/35	40/45	50/55
Ensaio	Vazão	Temperatura	% Remoção Absorvância-DQO - Turbidez
1	-	-	98,80 – 82,90 – 96,50
2	+	+	91,70 – 81,50 – 94,90
3	-	+	93,70 – 84,00 – 96,30
4	+	-	90,00 – 77,40 – 92,50
5	0	0	92,20 – 84,00 – 94,00

As melhores condições de tratamento do efluente tratado por reação foto-Fenton foi quando submetido ao tratamento em reator, com uma vazão de 1000 mL min⁻¹ em temperatura de 30/35°C, sob radiação utilizada na faixa do visível em pH 3,17 (teste 01). Nestas condições o tratamento apresentou uma remoção de 98,80% da absorvância, 82,90% da DQO e 96,50% da turbidez. Apresentando um valor de absorvância final em torno de 0,008, de DQO de 153,00 mg L⁻¹O₂ e de turbidez de 5,14 NTU.

Após o tratamento via foto-Fenton, o efluente tratado apresentou uma concentração de 0,184 mg.L⁻¹ de fenóis totais. A concentração deste se enquadra na resolução Conama 430 de 2011 (0,50 mg.L⁻¹), sendo então o tratamento via reação foto-Fenton uma alternativa de alta eficiência no tratamento de efluentes com fenóis totais em sua composição.

Portanto para redução da concentração de fenóis totais de 0,710 mg L⁻¹ para 0,184 mg L⁻¹ e o devido enquadramento na legislação Conama 430/2011 foi necessário um tempo de 60 minutos de tratamento utilizando a reação de Foto Fenton.

Durante a remediação do efluente em estudo, alíquotas foram retiradas a cada cinco minutos para verificação da absorvância em 400 nm (máximo comprimento de onda absorção-varredura do comprimento de onda), e os resultados desta análise estão dispostos no gráfico da figura 04.

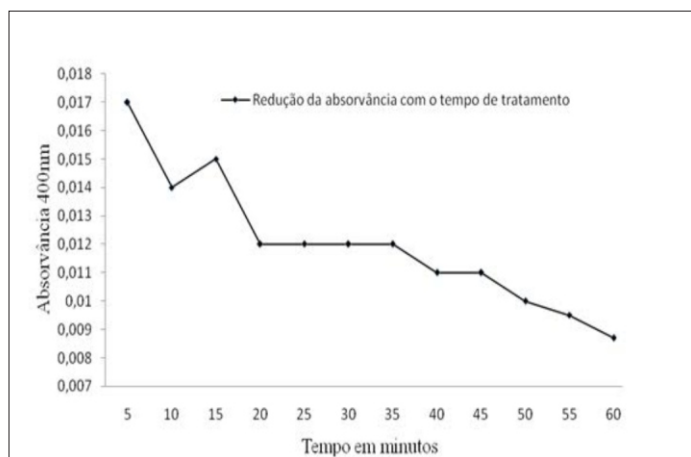


Figura 04: Estudo da remoção da absorvância em função do tempo de tratamento por foto-Fenton com vazão de 1000 mL min⁻¹ em temperatura de 30/35°C, sob radiação utilizada na faixa do visível em pH 3,17.

A análise do gráfico revelou uma diminuição na absorvância ao longo do tratamento. Nas duas primeiras leituras, de 05 a 10 minutos a absorvância sofreu uma diminuição e no tempo 15 minutos foi observado um pico maior que o tempo de 10 minutos. Este pico pode indicar a formação de alguma substância que posteriormente sofre degradação com o tratamento.

De acordo com a figura 04 a absorvância diminui até 20 minutos e se mantém constante até o tempo de 35 minutos, comprovando o tempo necessário para degradação dos compostos intermediários formados. Após o tempo de 35 minutos a absorvância diminuiu significativamente chegando ao valor de 0,008 no tempo de 60 minutos. Sendo assim o tratamento via reagente de Fenton para o efluente simulado de filtro solar, atenderam as expectativas acerca da eficiência do tratamento principalmente para o parâmetro em estudo: fenóis totais.

CONCLUSÃO

Para o tratamento via degradação reductiva, reação de Fenton e coagulação/floculação do efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares as principais remoções encontradas foram 55,54% de DQO, com 65,75% de Cor e turbidez de 46,27%, com os níveis otimizados para degradação reductiva de massa de 6,0 gramas de palha de aço, número 1 e pH 7,0, para a reação de Fenton, um volume de peróxido de hidrogênio de 5,0 mL e posteriormente com o ajuste de pH conduzindo o processo para coagulação/floculação. O tempo total de tratamento foi de 240 minutos.

A integração das tecnologias foi importante para a matriz poluente em estudo, no entanto, a fim de melhorar a remediação e alcançar melhores parâmetros para descarte sugere-se que ocorra uma adição de ferro no meio, já que a lã de aço otimizada não liberou o ferro necessário para seguir com a

reação de Fenton, lembrando que este, é responsável pelo ciclo catalítico da reação.

Para o tratamento de efluente simulado da linha de produção de filtros solares o objetivo principal foi o enquadramento do valor de fenóis totais na legislação federal vigente foi possível observar a elevada capacidade na degradação de contaminantes orgânicos que o mecanismo do tratamento via reação de Foto Fenton pode proporcionar, visto que, o mesmo envolve a geração de uma maior quantidade de radicais hidroxilas.

Os valores obtidos na remoção de fenóis totais de $0,710 \text{ mgL}^{-1}$ para $0,184 \text{ mgL}^{-1}$ possibilita o descarte conforme resolução Conama 430/2011; conclui-se que a aplicação dessa tecnologia pode ser uma alternativa para a remoção do valor deste parâmetro em efluentes em escala real.

Cabe salientar também a utilização da integração de outras tecnologias de tratamento com o objetivo de alcançar um melhor polimento final de efluentes provenientes da indústria de cosmético, efluentes estes extremamente recalcitrantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pela bolsa concedida em nível de Iniciação Científica à estudante Priscilla Martins de Andrade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. 2012. **Standard Methods for the Water and Wastewater**. 22 ed. New York: APHA.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Determinação de ferro- Método colorimétrico da ortofenantrolina** ABNT-. NBR 13934. Rio de Janeiro, Agosto de 1997.

ANDRADE, P.M.; CARVALHO, M.A.; MIRANDA, A.S.; MARQUES, H.R.; CAMPOS, S.R.; BRITO, N.N. Remediation of textile dyes mixtures using TiO_2/vis -

Photocatalysis and Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, Campinas-SP, v. 9, p.328- 338, 2015.

ANDRADE, P. M.; BRITO, N. N. Degradação Redutiva de Efluente Simulado da Linha de Produção de Condicionadores Capilares. In: **XXXV Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental, 2016**, Cartagena-Colômbia. 59 Congreso Internacional: Agua, Saneamiento Ambiente y Energía Renovables. Cartagena-Colômbia: AIDIS-ACODAL, p. 1-4, 2016.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J.A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, New York, v. 83, p. 1323–1338, 2008.

BOGACKI J.; MARCINOWSKI P.; NAUMCZIK J. Cosmetic waste water treatment using coagulation and Fenton process. **Environmental Technology**, Amsterdam, v. 6, n. 4, p. 36-42, 2015.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A.C.; GARCIA, J.C.; SAMPAIO, L.C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO_2 photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal Hazardous Materials**, United States of America, v.162, p. 448-454, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, D F . 2 0 1 1 .

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como, estabelece as condições e padrões de**

- lançamento de efluentes, e dá outras.** Brasília, DF. 2005.
- DEL CAMPO, E. M.; ROMERO, R.; ROA, G.; PERALTA-REYES, E.; ESPINO-VALENCIA, J.; NATIVIDAD, R., Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC. **Fuel**, Taiywan, v.138, p.149-155, 2014.
- CAMPOS, V. M.; BRITO, N.N. Tratamento de efluente têxtil utilizando coagulação/floculação e Fenton. **Revista de Química Industrial- RQI**, Rio de Janeiro, v. 82, n.743, p. 11-17, 2014.
- CAVALOTTI, L.F.R.; ZAMORA, P.P.; RODRIGUES, M. B.; DE PAIVA, T. C. B. Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de resíduos da indústria de explosivos por processos avançados envolvendo ferro metálico. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p.1504-1508, 2009.
- FERRERO, P.G.; FABREGAT, M.B.; OLIVARES, A.; PIÑA, B.; BLÁNQUEZ, P.; VICENT, T.; CAMINAL, G.; DÍAZ-CRUZ, M.S.; BARCELÓ, D. Photochemical degradation of sunscreen agent 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. **Science of the Total Environment**, Spain, v.427-428, p.355-363, 2012.
- FU, F.; DIONYSIOU, D, D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Jornal of Hazardous Materials**, United States of America, v.267, p.194-205, 2014.
- GÓMEZ, E. O.; IBÁÑEZ, F.; MARTÍN, M. M. B.; LÓPEZ, M. I. P.; GARCÍA, B. E.; PÉREZ, J. A. S. Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on *Enterococcus faecalis* survival. **Water Research**, Netherlands, v. 46, p. 6154-6162, 2012.
- GOHARY, F.E.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, Wales, v. 252, p.106-112, 2010.
- JI,Y.; ZHOU, L.; ZHANG, Y.; FERRONATO, C.; BRIGANTE, M.; MAILHOT, G.; YANG, X.; CHOVELON, J.M. Photochemical degradation of sunscreen agent 2- phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. **Water Research**, Netherlands, v. 47, p. 5865-5875, 2013.
- MALHEIROS, F.C; CAMPOS, V.M.; CARVALHO, R. R.; CARVALHO, A.S.R.; NEVES, V.H.N.; BRITO, N. N. Tratamento de corantes têxteis por degradação redutiva, reação de Fenton, coagulação floculação e filtração lenta. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro, v. 83, p. 57-68, 2015.
- MANDAL, T.; DASGUPTA, D.; MANDAL, S.; DATTA, S. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, Netherlands, v. 180, p. 204–211, 2010.
- MARCHETTI, T. Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero. **PUCRS**, Rio Grande do Sul, v.7, p.1-20, 2014.
- MONSALVO, V. M.; LOPEZ, J.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Treatment of cosmetic wastewater by a full- scale membrane bioreactor(MBR). **Environmental Science Pollution Research**, France, v. 21, p.12662-12670, 2014.
- MORAIS, W.O.; BRITO, N. N. Treatment of simulated wastewater by Fenton reaction at a production line of sunscreen. **Oxidation Communications**, Bulgária, v. 38, n. 4A, p. 2261–2272, 2015.
- MORAIS, W.O.; BRITO, N. N. Tratamento de efluente de indústria cosmética via reagente de Fenton. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro, v. 84, n.753, p 52-68, 2016.
- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; DASILVA, M.R.A.; DA VILLA, R.; OLIVEIRA, M. Fundamentos e aplicações Ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p.400-408, 2007.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar

peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.2, p. 188-190, 2001.

PEREIRA, W.S.; E FREIRE, R.S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.

Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 1, 130-136, 2005.

XIANGJUAN, M.A.; HUI-LONG, X. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, Netherlands, v.162, p.386-390, 2009.