

Tratamento de efluente de indústria cosmética via reagente de fenton

Treatment of cosmetic industry wastewater via fenton reaction

Weberson de Oliveira Morais, Núbia Natália de Brito*

Instituto de Química-Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brasil

**nubiabrito@ufg.br*

Submetido em 30/08/2016; Versão revisada em 06/11/2016; Aceito em 10/11/2016

Resumo

Neste trabalho foi estudada a aplicação da reação de Fenton integrada à coagulação/floculação no tratamento de efluente da linha de produção de filtros solares. Com o processo de otimização realizado em ensaios de jarros, a concentração "ótima" de Fe^{+2} e H_2O_2 foi de $110,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $700,00 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente e um valor de pH 4,50. Nestas condições os valores de remoção foram 90,75% de Demanda Química de Oxigênio (DQO), 99,61% de turbidez, 98,24% da coloração (valores de absorvância), 96,24% de Carbono Orgânico Total (COT), 99,26% de óleos e graxas, 97,36% de sólidos suspensos totais (SST), 73,12% de surfactantes e 81,85% de fenóis totais. O tempo total de tratamento foi 226 minutos e 30 segundos. Quando aplicados de maneira isolada, os processos oxidativos avançados não apresentam boa eficiência, no entanto, neste trabalho o tratamento via reação de Fenton integrado à tecnologia coagulação/floculação apresentou elevada capacidade para uma aplicação em escala real no segmento cosmético.

Palavras Chave: filtro solar, reagente de Fenton, indústria cosmética.

Abstract

In this work the application of integrated Fenton's reaction with the coagulation/flocculation in the treatment of sunscreens lotion production line wastewater. After optimizing (performed at jar test equipment) of the treatment processes was possible to verify that in concentrations of 700.00 mg.L^{-1} H_2O_2 , 110.00 mg.L^{-1} Fe^{+2} and at pH 4.50, reductions of Chemical Oxygen Demand (COD) values, turbidity values and coloration (absorbance values) were respectively 90.75%, 99.61% and 98.24%. Other environmental analyzes were also carried out, and the values reductions were: Total Organic Carbon (TOC) 96.24%, Oil and Grease 99.26%, Total Suspend Solids 97.36%, Surfactants 73.12% and Totals Phenols 81,85%. The total treatment time was 226 minutes and 30 seconds. When applied in an isolated way, the advanced oxidation processes do not have good efficiency; however, in this study the treatment means Fenton's reaction integrated coagulation/flocculation technology shown high capacity for a full-scale application in the cosmetic segment.

Keywords: sunscreen, fenton, cosmetic industry.

INTRODUÇÃO

Na indústria de cosméticos durante a manipulação dos produtos uma grande quantidade de água potável é utilizada em sistemas de resfriamento, geração de vapor e, principalmente, nas operações de lavagem e sanitização de máquinas, equipamentos, reatores e utensílios. Do total de água consumida no setor, em torno de 26% é efetivamente incorporado ao produto, restando 74% para a composição do efluente, o que gera uma grande quantidade de resíduo líquido (NATURA, 2008).

Os efluentes cosméticos, em particular de filtros solares, apresentam elevada composição orgânica de difícil biodegradabilidade, os tratamentos convencionais biológicos aeróbios e anaeróbios, bem como, os processos físico-químicos aplicados isoladamente tornam-se ineficientes para esses efluentes, sendo necessária então a integração de um processo oxidativo avançado como tentativa de remediação dessa matriz líquida poluente (ZANELLA et al., 2010; YUEFEI et al., 2013).

O processo de oxidação avançada se baseia na geração do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que por possuir elevado potencial de oxidação (2,8eV) e baixa seletividade ataca a matéria orgânica promovendo um aumento na fração biodegradável e até mesmo uma possível mineralização total do efluente a ser tratado. Várias são as vias de geração desse radical, como reação de Fenton, foto Fenton, fotocatalise/ TiO_2 , fotoquímica, ozonização indireta, entre outros. Nesta pesquisa a tecnologia escolhida foi o reagente de Fenton, uma vez que este se mostra eficiente e de baixo custo em relação aos demais (OLLER et al., 2011).

A reação de Fenton promove a geração do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sob catálise de íons Fe^{+2} em meio ácido (ZBILJIC et al., 2015; MALHEIROS et al., 2015). Embora seja uma tecnologia consolidada no que diz respeito ao

tratamento de efluentes, sua estreita faixa de pH e a dependência de uma relação coerente entre $[\text{Fe}^{+2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ torna o reagente de Fenton uma tecnologia eficiente no tratamento, que requer um processo de otimização da melhor concentração dos reagentes Químicos e o melhor valor de pH antes de sua aplicação (GAMA, 2012).

Diante disto uma proposta de tratamento do efluente real “bruto” de uma indústria cosmética localizada na região metropolitana de Goiânia, foi elaborada para verificar a capacidade de aplicação da reação de Fenton no tratamento do efluente gerado na manipulação de filtros solares, verificando ainda a possibilidade de integrar a tecnologia coagulação/floculação a fim de aperfeiçoar os tratamentos buscando a máxima remoção de compostos recalcitrantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Local dos experimentos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LABTAR) localizado no Instituto de Química – IQ da Universidade Federal de Goiás. O efluente real “bruto” foi obtido a partir da linha de produção de filtros solares de uma indústria de cosméticos, da região metropolitana de Goiânia. Este efluente é resultado da limpeza dos reatores de manipulação diária da indústria. A coleta do efluente foi realizada após a lavagem dos reatores (da linha de produção de filtro solar), que é realizada utilizando sabão neutro e uma grande quantidade de água potável.

Composição do filtro solar

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 (difetil metanona), álcool cetosteárilico etoxilado, palmitato de cetila,

BHT (di-terc-butil metil fenol), dióxido de titânio, trietanolamina, estearato de octila, salicilato de octila, propilenoglicol, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), imidazolinidiluréia, 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 e das cadeias dos óleos essenciais.

Metodologia experimental

O tratamento via reagente de Fenton foi implantado em escala laboratorial como tratamento primário para degradação de compostos orgânicos proveniente dos efluentes cosméticos. O processo foi otimizado através da concentração de Fe^{2+} (variando de 9,20 a 221,05 mg L^{-1}), concentração de H_2O_2 (variando de 200,00 a 1100,00 mg L^{-1}) e valores de pH (variando de 3,00 a 8,00). As etapas do tratamento podem ser descritas da seguinte forma:

1. Determinação dos valores de pH na faixa desejada para o reagente de Fenton;
2. Adição de solução de sulfato de ferro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações estudadas;
3. Agitação rápida durante 20 segundos a 300 rpm;
4. Adição da solução de peróxido de hidrogênio, padronizado a 10% m/v por titulação permanganométrica, nas concentrações estudadas;
5. Agitação lenta por 6 minutos e 10 segundos a 30 rpm;
6. Decantação durante 60 minutos.

Todo processo foi realizado a temperatura ambiente.

Após o tempo de decantação, foi coletada uma amostra de 90,00 mL do líquido e medidos os valores de pH para a verificação da variação dos valores desse parâmetro durante o tratamento.

Em seguida foi realizado o ajuste com solução

de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 mol L^{-1} , a fim de alcalinizar o efluente tratado para um pH 8,00. Finalizado este processo, o efluente foi mantido sob tratamento térmico, com temperatura de 80°C por 40 minutos.

Essas condições são determinadas principalmente para o ensaio de DQO sabe-se que $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ interferem na análise de DQO no processo redox, para isso o valor de pH foi elevado a um valor maior que 7,00 neste estudo pH 8,00, a fim de precipitar espécies hidroxiladas de ferro de modo que não interferisse na análise de DQO.

Do mesmo modo o tratamento térmico na temperatura mencionada deve-se a temperatura ideal para decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio molecular, a fim de que o mesmo não interfira na reação redox da análise de DQO. Obviamente ao tratar as amostras dessa maneira acoplamos uma coagulação/floculação e as eficiências de remoção são maiores.

Posteriormente o efluente tratado permaneceu em repouso para a sedimentação do resíduo insolúvel formado, durante 120 minutos, para realização das análises dos parâmetros: Demanda Química de Oxigênio (DQO); turbidez; absorvância (400nm); oxigênio dissolvido; ferro total; Carbono Orgânico Total (COT); fenóis totais; óleos e graxas; sólidos suspensos totais; surfactantes e condutividade.

Todas as análises citadas acima (exceto peróxido de hidrogênio residual) foram realizadas conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition (APHA, 1998).

O peróxido de hidrogênio residual foi determinado conforme procedimento adaptado de Oliveira et al. (2001), de acordo com a reação entre peróxido de hidrogênio e o íon vanadato (VO_3^-) em meio ácido. A reação promove a formação de íon peroxovanádio (VO_2^{3+}) de coloração avermelhada que absorve fortemente em 446 nm (OLIVEIRA et al., 2001).

O tempo total de tratamento foi de 6 minutos e

30 segundos em agitação no jar test, 60 minutos de decantação, 40 minutos em tratamento térmico e 120 minutos em repouso para resfriamento e sedimentação do resíduo insolúvel, totalizando um tempo total de 226 minutos e 30 segundos de tratamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização do Tratamento via reagente de Fenton Fe^{2+}/H_2O_2

Os limites inferiores e superiores dos

parâmetros estudados no planejamento experimental 2^3 (Tabela 1) foram estabelecidos e fixados, principalmente o que se refere à concentração de ferro, baseados em concentrações utilizadas no tratamento de esgoto, de acordo com a metodologia da Estação de Tratamento de Esgoto de Goiás (ETE-GO). Todo tratamento de efluente industrial tem como partida o tratamento de esgoto sanitário. Os demais valores de parâmetros foram obtidos a partir de um trabalho já realizado no Labtar (laboratório de tratamento de águas residuárias-UFG-IQ) por Morais e Brito 2015.

Tabela 1

Planejamento Fatorial 2^3 , reagente de Fenton com tempo de tratamento total 226 minutos e 30 segundos.

Parâmetros		(-)	(+)	Redução dos valores da DQO (%)	"Redução dos valores de Turbidez (%)"	"Redução dos valores de Absorvância (%)"
Concentração de Fe^{+2} (mg L ⁻¹)		9,20	25,80			
pH		4,00	8,00			
H_2O_2 (mg L ⁻¹)		500,00	1000,00			
Teste	Fe^{2+}	pH	H_2O_2			
1	+	+	+	8,60	8,10	12,40
2	+	+	-	3,50	5,20	10,50
3	+	-	+	65,30	85,30	79,30
4	-	-	+	65,20	93,20	89,50
5	-	+	+	1,61	6,20	10,50
6	-	+	-	1,89	8,10	7,30
7	-	-	+	13,30	16,10	11,20
8	-	-	-	15,30	27,20	27,20

Pela análise dos valores da tabela 1 foi possível observar que os testes 03 e 04 apresentaram elevados níveis de remoção tanto para os valores na DQO quanto para os valores de turbidez e absorvância. A partir dos percentuais de remoção observa-se que a eficiência do reagente de Fenton, nestas condições reacionais, pode estar sendo influenciada em maior efeito pela concentração de Fe^{+2} e pelo pH, sendo a concentração de H_2O_2 o parâmetro que pode sofrer

maior variação durante o processo de otimização.

Para melhor interpretação dos efeitos da combinação das variáveis (Planejamento Fatorial 2^3) em relação à redução dos valores na DQO foi construído um diagrama geométrico (Figura 1). Pôde ser observado que o aumento da concentração de Fe^{2+} teve uma influência significativa no rendimento catalítico apresentando melhora em torno de 50,20% quando a concentração de Fe^{2+} passa de 9,20 mg L⁻¹

para 25,80 mg L⁻¹ no nível inferior (concentração H₂O₂ 500,00 mg L⁻¹) e rendimento catalítico de 52,00% no nível superior (concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹).

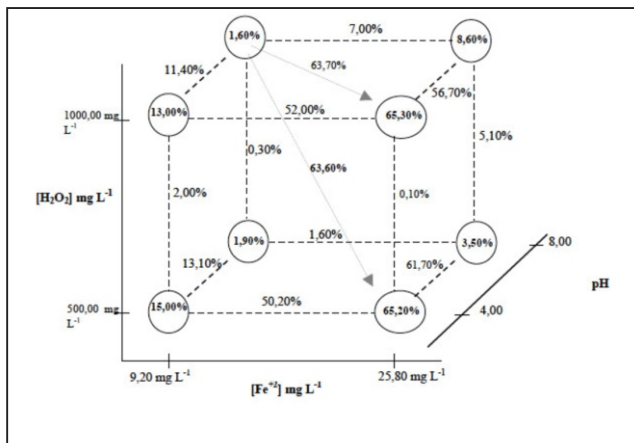


Figura 1 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da DQO para o tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar

Com a diminuição da concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹ para 500,00 mg L⁻¹ o rendimento catalítico foi de 2,00% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 9,20 mg L⁻¹. Quando utilizado uma concentração de Fe²⁺ de 25,80 mg L⁻¹ e com o aumento da concentração de 500,00 mg L⁻¹ para 1000,00 mg L⁻¹ o rendimento catalítico foi de 0,10%. O valor do pH em 4,00 favoreceu o processo em 61,70% quando a concentração de Fe²⁺ é mais elevada (25,80 mg L⁻¹).

Observando as condições do menor nível para concentração de H₂O₂ 500,00 mg L⁻¹, e do maior nível para concentração de Fe²⁺ (25,80 mg L⁻¹) e valor de pH 4,00 o maior rendimento catalítico foi em torno de 63,60%, indicando que estas condições são as ideais para o tratamento proposto.

No diagrama da figura 2 pode-se observar à melhor eficiência na remoção dos valores de turbidez, o aumento da concentração de Fe²⁺ teve uma influência significativa no rendimento catalítico apresentando eficiência em torno de 66,00% quando a concentração de Fe²⁺ passa de 9,20 mg L⁻¹ para 25,80 mg L⁻¹ no nível inferior (concentração H₂O₂ 500,00 mg L⁻¹) e rendimento catalítico de 69,20% no nível superior (concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹).

Com a diminuição da concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹ para 500,00 mg L⁻¹ o rendimento catalítico foi de 11,10% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 9,20 mg L⁻¹ e de 7,90% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 25,80 mg L⁻¹. O valor do pH em 4,00 favoreceu o processo em 88,00% quando a concentração de Fe²⁺ é mais elevada (25,80 mg L⁻¹).

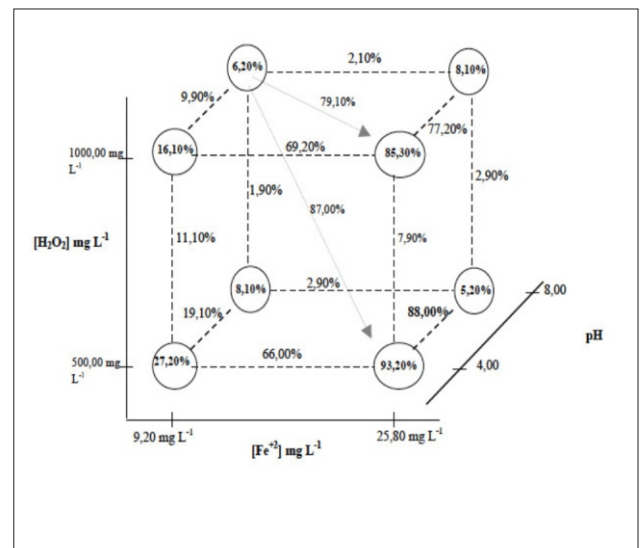


Figura 2 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da turbidez para o tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar.

Com a diminuição da concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹ para 500,00 mg L⁻¹ o rendimento catalítico foi de 11,10% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 9,20 mg L⁻¹ e de 7,90% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 25,80 mg L⁻¹.

O valor do pH em 4,00 favoreceu o processo em 88,00% quando a concentração de Fe²⁺ é mais elevada (25,80 mg L⁻¹).

Observando as condições do menor nível para concentração de H₂O₂ 500,00 mg L⁻¹, e do maior nível para concentração de Fe²⁺ (25,80 mg L⁻¹) e valor de pH 4,00 o maior rendimento catalítico foi em torno de 88,00%, indicando que estas condições são as ideais para o tratamento proposto.

O diagrama da figura 3 traz a tendência da remoção da coloração (valores de absorvância) em relação aos experimentos do planejamento fatorial da tabela 1.

Pode ser observado que o aumento da concentração de Fe^{2+} teve uma influência significativa no rendimento catalítico apresentando melhora em torno de 62,30% quando a concentração de Fe^{2+} passa de 9,20 mg L^{-1} para 25,80 mg L^{-1} no nível inferior (concentração H_2O_2 500,00 mg L^{-1}) e rendimento catalítico de 68,10% no nível superior (concentração H_2O_2 1000,00 mg L^{-1}).

Com a diminuição da concentração H_2O_2 1000,00 mg L^{-1} para 500,00 mg L^{-1} o rendimento catalítico foi de 16,00% utilizando uma concentração de Fe^{2+} de 9,20 mg L^{-1} e de 10,20% utilizando uma concentração de Fe^{2+} de 25,80 mg L^{-1} .

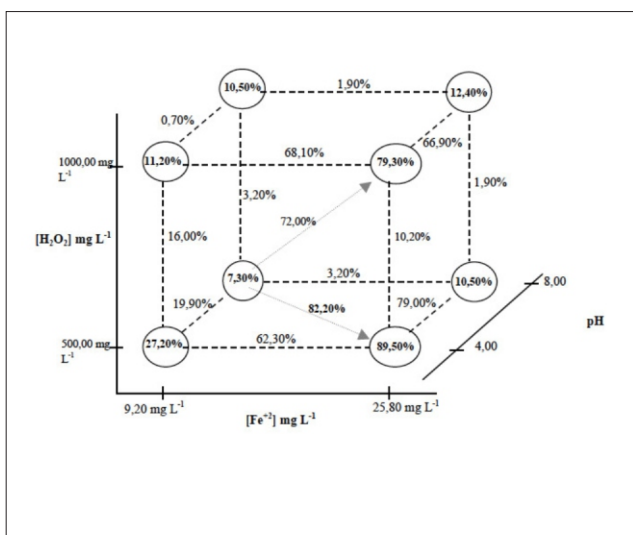


Figura 3 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da absorvância para o tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar

A partir da análise dos três diagramas foi possível observar a tendência na remoção dos valores dos três parâmetros, em ser conduzida para a maior eficiência com o reagente de Fenton, sob condições: concentração de Fe^{2+} de 25,80 mg L^{-1} , pH 4,00 e H_2O_2 500,00 mg L^{-1} . Os maiores rendimentos catalíticos eventualmente encontrados na concentração de H_2O_2 de 1000,00 mg L^{-1} não justificam a utilização de uma maior concentração do reagente químico frente as eficiências encontradas na concentração de 500,00 mg L^{-1} .

A partir da verificação da elevada tendência do efluente real “bruto” em ser tratado via reagente de Fenton, foi realizado à otimização do processo com

abertura de faixas de concentração de Fe^{2+} de 18,42 a 221,05 mg L^{-1} , H_2O_2 de 200,00 a 1100,00 mg L^{-1} e valores de pH de 3,00 a 7,00 para determinar as condições ideais de tratamento dessa matriz poluente.

Efeito da concentração de Fe^{2+}

Para verificar a influência da concentração do catalisador Fe^{2+} no tratamento do efluente real “bruto”, vários testes foram realizados com intervalos de concentrações entre 18,42 e 221,05 mg L^{-1} , mantendo constantes a concentração do H_2O_2 e pH, como é mostrado no gráfico da figura 4.

No intervalo de concentração de 18,42 a 36,57 mg L^{-1} foi possível observar uma crescente na eficiência da remoção dos valores na DQO, sendo todos os valores de remoção acima de 60,00%. A partir desta concentração observa-se um aumento significativo na eficiência (20,00%) de remoção do valor desse parâmetro com a concentração do catalisador sendo duplicada de 36,57 para 73,68 mg L^{-1} .

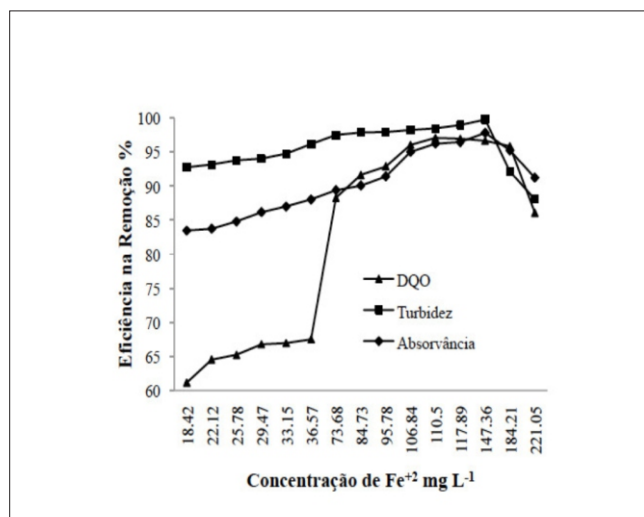
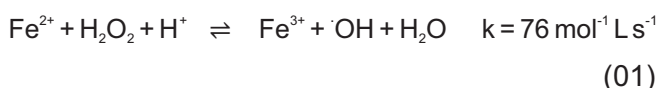


Figura 4 – Estudo da concentração absoluta de Fe^{2+} da reação de Fenton (pH = 4,00, $\text{H}_2\text{O}_2=500,00 \text{ mg L}^{-1}$) em relação a redução de DQO, turbidez e absorvância.

na redução da coloração (valores da absorvância) e dos valores da turbidez foi possível observar uma redução acima de 80,00% para as concentrações analisadas. A eficiência na remoção

dos valores desses dois parâmetros é crescente até a concentração de 147,36 mg L⁻¹ de Fe²⁺, a partir daí a eficiência começa a diminuir.

De acordo com a reação representada pela equação 01 da fase 01 do reagente de Fenton, os íons Fe⁺² alimentam a formação do radical hidroxila a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio. Esta reação possui constante de velocidade baixa, na ordem de 70 mol L⁻¹s⁻¹, sendo dependente da força iônica do meio, que se acentua em pH ácido. Por se tratar de uma reação de oxirredução, onde os íons Fe⁺² são oxidados a Fe⁺³, a formação do radical hidroxila é dependente primária da concentração do catalisador Fe⁺² (KARTHIKEYAN et al., 2011).



Sendo assim a concentração “ótima” de Fe⁺² para o efluente “bruto” real situa-se na faixa de 106,84 a 147,36 mg L⁻¹, sendo a concentração de 110,50 mg L⁻¹ a que apresentou maior eficiência na remoção dos valores dos parâmetros analisados.

A partir da otimização da concentração “ótima” de Fe⁺² para o tratamento do efluente real “bruto”, a próxima etapa caracterizou-se pela otimização dos valores de pH.

Efeito dos valores de pH

Na figura 5 analisa-se a influencia do pH no reagente de Fenton comparando a remoção dos valores na DQO, coloração (valores de absorvância) e turbidez. Nesta etapa o pH foi verificado na faixa de 3,00 a 7,00, com concentração de Fe⁺² e H₂O₂ fixas em 110,50 e 500,00 mg L⁻¹ respectivamente.

O tratamento do efluente real “bruto” via reagente de Fenton, apresentou valores mais eficientes em pH 4,00-4,50, com eficiência na remoção dos valores na DQO de 97,06%. Acima desses valores de pH a remoção diminuiu mantendo-se acima de 85,00% até pH 6,00.

A baixa eficiência na remoção dos valores dos

três parâmetros analisados, DQO, turbidez e coloração (valores de absorvância), em pH abaixo de 4,00 se justifica pela formação de complexos [Fe(H₂O)₆]⁺² predominantes em valores baixos de pH. A reação desse complexo com o peróxido de hidrogênio é consideravelmente lenta, o que diminui a taxa de formação do radical hidroxila (WU et al., 2011).

Outra barreira é a formação do íon oxônio [H₃O₂]⁺ pela reação do próton H⁺ com peróxido de hidrogênio, em pH extremamente baixo. Desta forma, consumindo H₂O₂ do meio e impedindo assim a reatividade com os íons Fe⁺² o que limita a formação do radical hidroxila, diminuindo a eficiência do tratamento em valores muito baixos de pH (ÖZBAY et al., 2014).

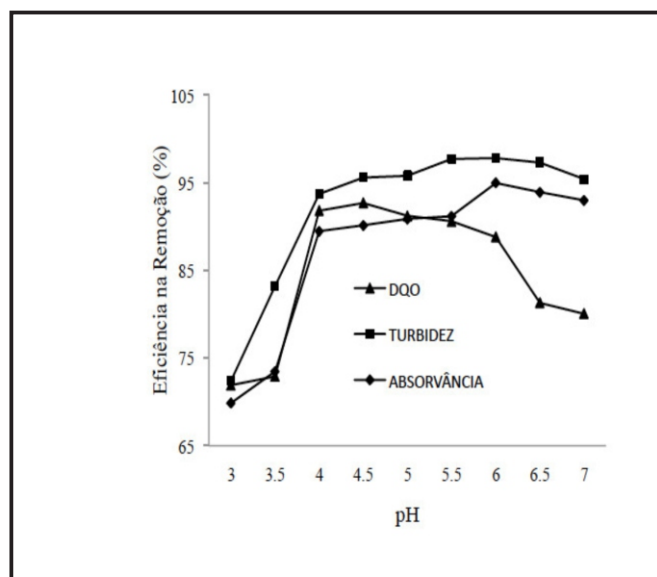


Figura 5 – Estudo do valor de pH “ótimo” para a reação de Fenton em relação a DQO, Absorvância e Turbidez (Fe⁺² = 110,50 mg L⁻¹; H₂O₂ = 500,00 mg L⁻¹)

Segundo Wu e colaboradores (2011), em pH extremamente baixo a presença de colóides não dissociados, formados por cargas negativas exige uma neutralização mais efetiva a partir dos íons férricos. Como consequência os compostos orgânicos permanecem suspensos na solução apresentando coloração escura do sobrenadante.

Com relação à turbidez e coloração (valores de absorvância) a eficiência em sua remoção na

faixa de pH de 4,00 a 7,00 permanece acima de 90,00%, sendo o valor máximo em pH 6,00 com 97,80% de remoção. A elevada eficiência na remoção do valor desse parâmetro nesta longa faixa de pH se justifica pelo efeito coagulante do reagente de Fenton. Em pH acima de 4,00 ocorre a polimerização das espécies de Fe^{+3} , formando um precipitado amorfo, que efetivamente retira ferro da reação, cessando o processo Fenton, mas auxiliando no processo de coagulação/floculação (MAe XIA, 2009).

A desestabilização das partículas coloidais é a principal força motriz da coagulação e tal estabilidade está diretamente relacionada ao potencial Zeta e o pH da solução. Em pH próximo da neutralidade a desestabilização é alcançada com maior facilidade, aumentando a eficiência da coagulação/floculação (MA e XIA, 2009; MANDAL et al., 2010).

Portanto a concentração “ótima” de Fe^{2+} , foi de 110,50 mg L⁻¹ e o valor de pH 4,50 levando em consideração a remoção dos valores dos três parâmetros estudados: DQO, turbidez e absorvância. Após esses estudos a próxima etapa foi à otimização da concentração de H₂O₂, que, embora já utilizada em 500,00 mg L⁻¹, necessita de uma determinação da dosagem ideal para a maior eficiência do reagente de Fenton.

Efeito da concentração de H₂O₂

A reação direta que ocorre entre o H₂O₂ com íons metálicos possui a capacidade de formar espécies altamente oxidantes, como por exemplo, o radical hidroxila (SEKAR e DICHRISTINA, 2014; CAMPOS e BRITO, 2014). Portanto a concentração de peróxido de hidrogênio é fator de determinação da eficiência no processo Fenton.

Durante o tratamento do efluente real “bruto” da linha de produção de filtro solar a otimização da

concentração desse reagente foi realizada mantendo constante a concentração de Fe^{2+} em 110,50 mg L⁻¹ e pH em valor 4,50. Os dados obtidos nesta otimização, podem ser visualizados no gráfico da figura 6.

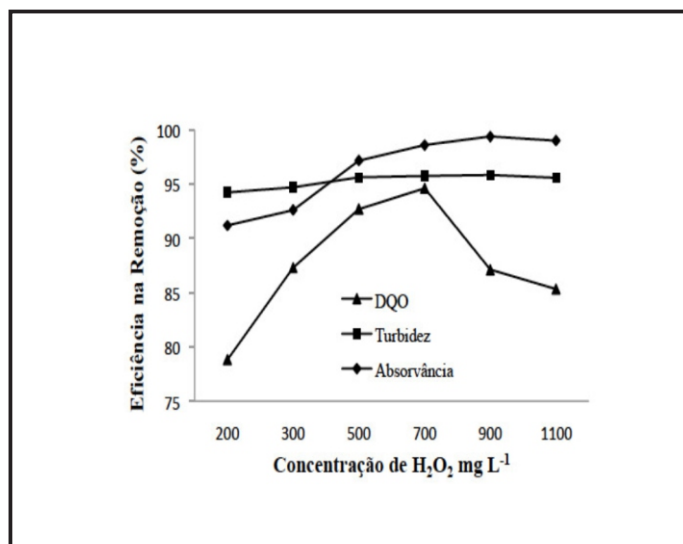
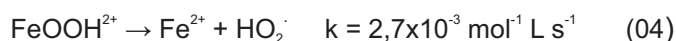
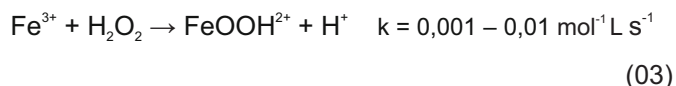


Figura 6 – Estudo da concentração absoluta de H₂O₂ da reação de Fenton (pH = 4,50; Fe^{+2} = 110,50 mg L⁻¹) em relação a redução de DQO, turbidez e absorvância.

Pela análise dos valores apresentados no gráfico (figura 6), foi possível observar um aumento na eficiência da remoção dos valores dos três parâmetros até a concentração de 700,00 mg L⁻¹ de H₂O₂, quando a eficiência na remoção do valor na DQO começou a diminuir. A eficiência na remoção dos valores da turbidez e da coloração (valores de absorvância) se mantém crescente até 900,00 mg L⁻¹ de H₂O₂, quando começam a sofrer diminuição.

Algumas reações intermediárias ao processo Fenton justificam a diminuição da eficiência na remoção dos valores dos parâmetros. O principal fator é a diminuição da produção do radical hidroxila que pode ser influenciada por duas vias; sequestro de radicais hidroxilas pelo excesso de H₂O₂ (equação 02) e regeneração do catalisador a partir da redução de Fe^{+3} por parte do peróxido de

hidrogênio (reação redox), o que forma radical hidroperoxila (equações 03 e 04) (ANDRADE et al., 2015; MORAIS e BRITO, 2015).



Comparando as constantes cinéticas das equações 02, 03 e 04, verifica-se que o processo mais provável que justifica a diminuição da eficiência do tratamento, causado pela elevada concentração de H_2O_2 é o sequestro de radicais hidroxilas por este reagente (equação 02) (LUSTOSA et al., 2013).

Segundo Soon e Hameed (2011), na degradação de 100 mg L^{-1} de corante têxtil reativo vermelho HE-3B as melhores condições operacionais alcançadas foram: pH 3,0; concentração de H_2O_2 500 mg L^{-1} e concentração de nanocompósito de Fe^{2+} 1000 mg L^{-1} .

Sendo assim neste tratamento as condições ideais encontradas para a remediação do efluente cosmético da linha de produção do filtro solar com uma DQO de entrada em torno de $9660,00 \text{ mg L}^{-1}$ foram: Fe^{2+} $110,50 \text{ mg L}^{-1}$, valor de pH 4,50 e H_2O_2 de $700,00 \text{ mg L}^{-1}$. Com isso a relação $[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ foi de 1:6,33, dentro da faixa especificada por Bianco e colaboradores (2011), de 1:5 a 1:10.

Outros parâmetros analisados

No efluente “bruto” real e no efluente tratado via reagente de Fenton foram realizados alguns estudos analíticos referentes aos parâmetros ambientais tais como: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Turbidez, Absorvância, Oxigênio Dissolvido (OD), Carbono Orgânico Total (COT), Óleos e Graxas (OG), Ferro Total e Peróxido de Hidrogênio Residual e encontram-se na Tabela 2. Após a disposição das análises foi realizada uma

comparação entre os valores obtidos e os valores especificados pela resolução Conama 430 de 2011.

Tabela 2

Comparação dos parâmetros analisados entre o efluente ‘bruto’ real e o efluente real tratado

Parâmetros	Efluente Real “Bruto”	Efluente Real Tratado	Redução (%)	Resolução CONAMA 430
DQO mg L^{-1}	9660,00	158,40	98,30%	Redução de 60,00% de DBO
Turbidez NTU	5080,00	19,40	99,60%	Abaixo de 100,00NTU CONAMA 357/2005.
Absorvância	1,25	0,13	89,84%	NE
OD mg L^{-1}	0,92	4,02	Aumento de 77,00%	Acima de $4,00 \text{ mg L}^{-1}$ CONAMA 357/2005
Carbono Orgânico Total mg L^{-1}	15800,00	594,00	96,20%	NE
Óleos e Graxas mg L^{-1}	4216,00	31,00	99,30%	Até $70,0 \text{ mg L}^{-1}$
Ferro Total mg L^{-1}	NR	5,50	-----	$15,00 \text{ mg L}^{-1}$
Peróxido de hidrogênio residual mg L^{-1}	NR	13,48	-----	NE

NE: Não Existe NR: Não Realizado

Estudo da DQO

Para análise de DQO ao final do processo de otimização do tratamento, o efluente real “bruto” teve a análise de DQO reduzida de $9660,00 \text{ mg L}^{-1}$ para $158,40 \text{ mg L}^{-1}$, caracterizando uma redução de 98,30%. Embora a resolução Conama 430 de 2011 não referencia valores para remoção do valor na DQO, a mesma estipula uma remoção mínima de 60,00% de DBO.

A remoção dos valores na DQO foi alcançada neste tratamento utilizando uma concentração de $110,50 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{+2} . Segundo Bautista e colaboradores (2007) para a aplicação do reagente de Fenton em efluente cosmético, uma concentração de Fe^{+2} na ordem de 200 mg L^{-1} , é suficiente na maioria dos casos para a degradação dos contaminantes orgânicos.

A concentração de H_2O_2 utilizada no reagente de Fenton, como visualizado no gráfico da figura 6, para alcançar esta remoção foi de $700,00 \text{ mg L}^{-1}$, fato que fornece uma relação entre $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ igual a 1:6,33. Bianco e colaboradores (2011) em tratamento via reagente de Fenton de lixiviado de aterro sanitário, que possui elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante, atingiram uma relação $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ de 1:3,00, o que mostra que o efluente cosmético de filtro solar também pode ser classificado como um efluente de elevado poder de contaminação por matéria orgânica.

Outras fontes de poluentes altamente recalcitrantes também apresentam uma relação entre $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ equivalente à relação obtida neste tratamento. Como Oliveira e Leão (2009) que conseguiram uma remoção de 93,00% do valor na DQO de efluentes têxteis com uma relação de $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ na ordem de 1:5.

Estudo da turbidez

Para a análise da turbidez, o efluente real tratado via reagente de Fenton, apresentou remoção de 99,60%, atingindo valor de 19,40 NTU ao final do tratamento. A turbidez para águas doces classe 1 deve ter um valor máximo de 40,00 NTU, o valor conseguido com o tratamento proposto está bem abaixo do recomendado pela Resolução Conama 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água.

Resultados na remoção acima de 95,00% para outras matrizes poluidoras classificam o tratamento realizado para efluente cosmético de filtro solar como eficiente para a remoção dos valores da turbidez, com remoção de 99,60%. No entanto, a remoção do valor desse parâmetro não depende somente da matriz poluidora, mas também do tratamento empregado. Um exemplo é o tratamento de esgoto sanitário realizado por Cheng e colaboradores (2011), aplicando ozonização, que teve uma remoção do valor de turbidez medida em 79,00%.

A remoção de 99,60% do valor da turbidez é um valor de extrema importância no acompanhamento na desinfecção de efluentes, visto que este parâmetro sofre influência direta de sólidos suspensos totais e coloidais. Uma vez em efluentes, estes contaminantes fornecem proteção para micro-organismos que se deseja inativar por agentes químicos (ARANTES et al., 2013).

Segundo Villota et al. (2014), a turbidez pode ser considerada um parâmetro representativo da presença de espécies intermediárias oxidadas que são geradas durante a decomposição de espécies recalcitrantes tais como o fenol. Importante deixar claro que a presença de turbidez possui também uma dependência linear com a dosagem do catalisador que é determinada pela concentração de contaminantes iniciais.

Durante o processo de oxidação em matrizes que apresentam fenóis podem ser produzidos intermediários coloridos, diidroxilados e quinonas que provocam turbidez. Estes mesmos compostos intermediários são precursores da formação de ácidos biodegradáveis, quando o tratamento chega neste estágio há um decréscimo da turbidez. Desta forma, quando a remediação apresenta altas taxas de oxidação, na presença de fenóis, por exemplo, o decréscimo da turbidez é observado, este fato mostra uma tendência paralela à diminuição na concentração de espécies tóxicas.

Estudo dos valores de absorvância

A análise dos valores de absorvância foi realizada no comprimento de onda de 400 nm, obedecendo à varredura espectral realizada durante a caracterização do efluente real "bruto", a qual apresentou maior absorção em 400 nm, ou seja, pico de maior sensibilidade no comprimento de onda referente à faixa do visível (que é passível de se enxergar, caso haja um derramamento ou descarte em um manancial e que também pode representar compostos recalcitrantes). O efluente real "bruto", neste comprimento de onda apresentou uma

absorvância de 1,25. Após o tratamento, este valor diminuiu para 0,13, caracterizando uma remoção de 89,84%

Elevadas absorções em comprimentos de ondas próximos a 350-400 nm indicam uma elevada concentração de matéria orgânica no efluente. Portanto a diminuição da intensidade de absorção no comprimento de onda de 350-400 nm pode indicar uma degradação eficiente nos compostos orgânicos em solução (MANDAL et al., 2010).

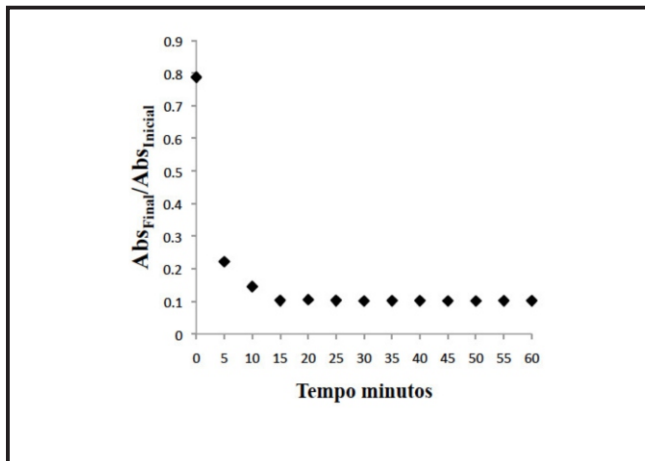


Figura 7 – Relação entre a absorvância do efluente tratado pela absorvância do efluente “bruto”, no intervalo de 5 em 5 minutos.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 7 após o tratamento incluindo mistura rápida (20 segundos) e mistura lenta (6 minutos e 10 segundos) foram necessários mais 15 minutos para que houvesse um decaimento de 90,00% dos valores da absorvância, após este tempo as remoções encontradas não são consideráveis.

Foi realizado também um estudo dos valores de absorvância (efluente “bruto” e tratado) versus comprimento de onda nos tempos 0 a 60 minutos (de 5 em 5 minutos), conforme Figura 8.

No gráfico da Figura 8 podem ser visualizados outros picos máximos com indicativos de potencial remoção dos valores de absorvâncias tais como: Em 200 nm 77,00% de redução do valor da absorvância em 45 minutos de tratamento (tempo total 51 minutos e 30 segundos). Em 250 nm 83,00% de redução do valor da absorvância em 60 minutos de tratamento (tempo total 66 minutos e 30 segundos); Em 300 nm 86,00% de redução do valor da

absorvância em 15 minutos de tratamento (tempo total 21 minutos e 30 segundos) e em 500 nm 91,00% de redução do valor da absorvância em 35 minutos de tratamento (tempo total 41 minutos e 30 segundos).

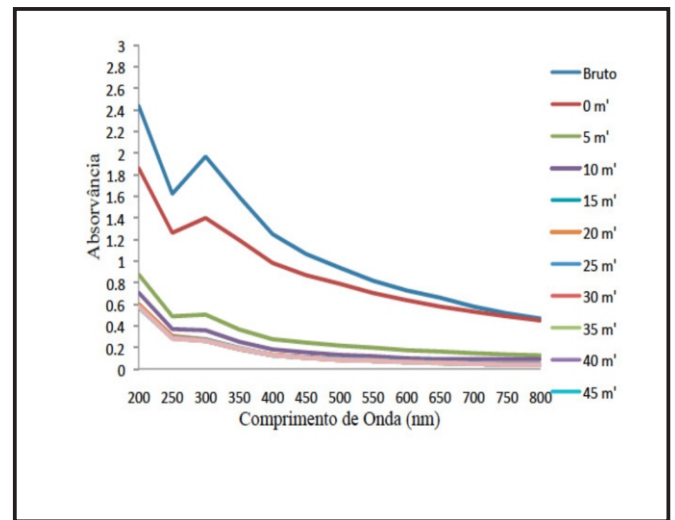


Figura 8 – Estudo da remoção da cor pela análise de absorvância (200-800 nm) no tratamento com reagente de Fenton ($Fe^{+2} = 110,50 \text{ mg L}^{-1}$; pH 4,50; $H_2O_2 = 700,00 \text{ mg L}^{-1}$), de 5 em 5 minutos durante 60 minutos de tratamento.

Segundo Boroski et al. (2009), os comprimentos de onda tem potencial para representar alguns grupos de espécies químicas; em torno de 254 nm correspondem regiões alifática, em 284 nm é relatado grupos aromáticos, por exemplo, fenóis, em 310 nm correspondem a anéis aromáticos conjugados em 500 nm moléculas que absorvem radiação visível.

Os mesmos autores estudando o tratamento de efluentes de indústria farmacêutica e cosmética integrando as tecnologias de tratamento via eletrocoagulação e fotocatalise TiO_2/UV alcançaram após 4 horas de irradiação em pH 3,0 75% de remoção do valor da absorvância no comprimento de onda de 254 nm e em pH 7,0 alcançaram 63% de remoção do valor da absorvância no mesmo comprimento de onda (BOROSKI et al., 2009).

Damodar e You (2010), também corroboram com Boroski e colaboradores (2009), que relatam que o pico de 595 nm na região do visível é uma típica característica de cromóforos contendo sistema π conjugado. Absorção e picos de 310 nm e

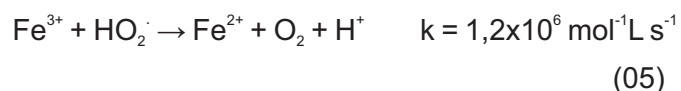
254 nm na região ultravioleta (UV) são picos característicos de estrutura de anéis de naftaleno e benzeno que possuem sistema de transição de elétrons $\pi-\pi^*$.

Estudo do oxigênio dissolvido

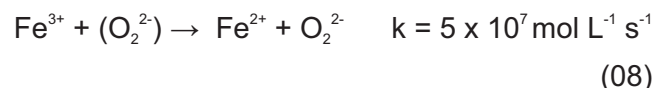
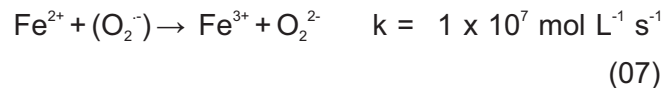
A análise de oxigênio dissolvido (OD) para o efluente real “bruto” revelou uma concentração extremamente baixa (0,92 mg L⁻¹). Após o tratamento, esta concentração teve seu valor medido em 4,02 mg L⁻¹, um aumento de 77,00%.

A importância dessa análise não se restringe apenas a manutenção da vida aquática, em corpos hídricos é o oxigênio dissolvido que promove a oxidação de poluentes orgânicos presentes em efluentes descartados indiscriminadamente. A partir da oxidação da matéria orgânica pelo oxigênio dissolvido, a concentração deste vai diminuindo gradativamente, o que se justifica pelo baixo valor na concentração verificada no efluente real “bruto”. Em águas naturais, se a concentração for abaixo de 4,00 mg L⁻¹, a maioria das espécies de peixes não sobrevivem (ARANTES et al., 2013).

O aumento na concentração desse parâmetro se justifica pelas reações intermediárias ao processo Fenton. Uma vez formado, o radical hidroperoxila promove a regeneração do catalisador a partir da redução do Fe⁺³ a Fe⁺² (reação redox), como mostra a equação 05, produzindo oxigênio molecular (NOGUEIRA et al., 2007).



Outra possibilidade é a decomposição do radical hidroperoxila formando o íon superóxido (O₂⁻) que por sua vez se envolve no ciclo de oxirredução do ferro liberando oxigênio (eq. 06-08) (BIANCO et al., 2011; JI et al., 2013).



De acordo com a cinética química das quatro reações (05-08), a via mais provável de produção e aumento do oxigênio dissolvido é a de regeneração do catalisador, representada pela equação 05, que por ter maior constante cinética do que a equação 06, não beneficia a decomposição do radical hidroperoxila a íons superóxidos e H⁺ que alimentam as equações 07 e 08.

Estudo do Carbono Orgânico Total

A análise desse parâmetro para o efluente real “bruto” revelou um valor de 15800,00 mg L⁻¹, o que se justifica pela composição orgânica dos princípios ativos utilizados na manipulação do filtro solar (SAKKAS et al., 2003). Após o tratamento via reagente de Fenton a concentração desse parâmetro (COT) diminuiu de 15800 para 594,00 mg L⁻¹, caracterizando uma redução de 96,20%.

A redução de 96,20% é considerada uma elevada eficiência, visto que outros autores, aplicando reagente de Fenton nas mais variadas formas de efluentes, atingiram valores inferiores na remoção, como Martinez e colaboradores (2013), que obtiveram uma redução de 88,80%, aplicando o reagente de Fenton a efluente de laboratório químico, com uma concentração de Fe²⁺ otimizada em 50 mg L⁻¹.

Perdigon-Melon e colaboradores (2010), aplicando o reagente de Fenton integrado à coagulação/floculação a efluente de indústria cosmética alcançou uma redução de 96,70% com a concentração de Fe²⁺ otimizada em 843,00 mg L⁻¹, um valor mais de sete vezes maior do que a concentração otimizada neste trabalho (110,50 mg L⁻¹). Isso mostra que mesmo ainda restando contaminantes presentes no efluente tratado, o tratamento proposto, neste trabalho,

apresentou elevada eficiência em comparação a outros estudos.

Embora expressem grandezas distintas, a razão entre COT e DQO ideal para muitos pesquisadores situa-se na faixa de 2 a 7. No efluente real “bruto” esta razão (15800:9660) apresenta valor de 1,63. Após o tratamento a razão (594,00:158,40) aumentou para 3,75.

Estudo de Óleos e Graxas

A análise desse parâmetro para o efluente real “bruto” revelou um valor de 4216,00 mg L⁻¹ este valor é considerado elevado, visto que está acima da concentração encontrada em vários segmentos industriais, como efluente de restaurante (98,00 mg L⁻¹), fábrica de sorvete (845,00 mg L⁻¹), esgoto sanitário (50,00 a 150,00 mg L⁻¹) e fábrica de batata frita (102,00 a 200,00 mg L⁻¹).

A concentração de óleos e graxas encontrada no efluente real “bruto” só perde para a indústria têxtil (9.000,00 a 50.000,00 mg L⁻¹) e laticínios (4.680,00 mg L⁻¹). Em sua maior parte estes efluentes não são tratados, ou recebem tratamento inadequado, o que os tornam um preocupante problema ambiental, frente ao seu impacto causado (OLIVEIRA et al., 2014).

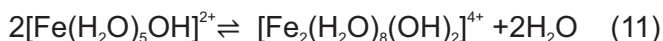
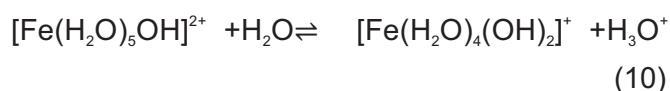
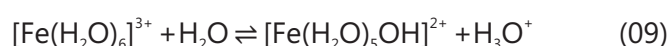
Segundo Wang e colaboradores (2008), a decomposição de óleos e graxas, em grande concentração em um efluente, consome uma grande quantidade de oxigênio dissolvido, o que gera um baixo índice dessa substância no meio aquático, aumentando tanto a DQO quanto a DBO e causando alterações no ecossistema aquático.

A eficiência do reagente de Fenton para o efluente real “bruto”, considerando este parâmetro foi de 99,30% com uma concentração final de 31,00 mg L⁻¹. A resolução Conama 430 de 2011 especifica um valor máximo de 70,00 mg L⁻¹, o que caracteriza o efluente real tratado como adequado para lançamento em corpos hídricos em relação a esse parâmetro analítico.

Estudo do Ferro Total

A análise de ferro total no efluente real “bruto” após tratamento via reagente de Fenton foi de 5,50 mg L⁻¹, este valor se comparado com a concentração de Fe⁺² utilizada inicialmente (110,50 mg L⁻¹) é um valor baixo de ferro residual no efluente tratado. Tal diminuição pode ser explicada pelo processo de coagulação/floculação integrada ao processo Fenton, em que íons ferrosos e férricos remanescentes em solução promovem a formação de flocos a partir da precipitação na forma de hidróxidos formando lodo, que, por sedimentação retira o excesso de ferro no efluente tratado (EL GOHARY et al., 2010).

Os íons ferrosos em solução, quando em contato com o peróxido de hidrogênio catalisam sua decomposição formando o radical hidroxila, que é responsável pelo poder de oxidar a matéria orgânica. A forma oxidada Fe⁺³ em pH acima de 4,50, tem potencial para a formação de complexos de Fe⁺³ na forma insolúvel, que se precipitam e por sedimentação se depositam como lodo finalizando o processo de coagulação/floculação como mostram as equações 09, 10 e 11 (MA e XIA, 2009; WU et al., 2011).



A quantidade de ferro remanescente em um efluente tratado é motivo de preocupação em um procedimento industrial, visto que a resolução Conama 430 de 2011 delimita uma concentração máxima de 15,00 mg L⁻¹ de ferro total para lançamento do efluente em corpos hídricos após o tratamento. De acordo com esta especificação, o efluente real “bruto” após tratamento se encontra

em conformidade para descarte.

Estudo do Peróxido de Hidrogênio Residual

A análise de peróxido de hidrogênio residual revelou uma concentração de 13,48 mg L⁻¹. Este valor é uma concentração baixa comparada à concentração desse reagente utilizada inicialmente de 700,00 mg L⁻¹, no entanto as vias reacionais do processo de Fenton justificam esta diminuição na concentração.

De acordo com a fase 01 do reagente de Fenton, representada pela equação 01, o consumo de H₂O₂ se inicia pela sua decomposição catalisada pela oxidação de Fe⁺² a Fe⁺³. Além desta, outras vias acentuam a diminuição desse reagente no efluente tratado: efeito de sequestro por parte do excesso de radicais hidroxilas (equação 02), reação de fase 02 do reagente de Fenton (equação 03), e outras reações intermediárias, como mostram as equações 12 e 13 (BACH et al., 2010; KAMEEL et al., 2014).



Em estudos realizados por Boroski e colaboradores (2009), no tratamento de águas residuárias provenientes da indústria de fármacos e cosméticos foi possível observar após 3 horas de irradiação utilizando fotocatalise com TiO₂/H₂O₂/UV em pH 3,00 (tratamento mais enérgico) todo o H₂O₂ foi consumido durante a reação de tratamento.

Já em estudos realizados por Módenes e colaboradores (2012), no tratamento de efluente têxtil via Foto Fenton alcançaram um valor baixo de peróxido de hidrogênio residual de 0,40 mg L⁻¹ com um remoção de 93,30%, no entanto cabe salientar que, houve a utilização de uma fonte de radiação ultravioleta (lâmpada de vapor de mercúrio 250 W) durante o tratamento e o tempo total para alcançar esse resultado foi de 360 minutos.

Cabe ressaltar também que existe a possibilidade do H₂O₂ residual ser removido

posteriormente por outro método de tratamento, ou seja, ainda assim o tratamento é viável, sendo que a remoção dos valores de peróxido de hidrogênio pode ser relativamente mais simples que o tratamento da matriz poluente como um todo.

Outros estudos no tratamento de resíduos líquidos de filtro solar também podem ser destacados como o realizado por Ferrero e colaboradores (2012) que destacam uma remoção de 95% da concentração inicial (250 µg L⁻¹) de um filtro solar denominado BP3 por um fungo *T. versicolor* durante 2 horas de tratamento.

Li e colaboradores (2013) no tratamento de água residuária contendo concentrações de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal observaram que esses compostos foram completamente removidos utilizando a reação de Fenton: 20 mg L⁻¹ Fe²⁺/Fe³⁺, taxa molar de H₂O₂/Fe²⁺ Fe³⁺ de 2,5, pH 3,0 e tempo de reação de 30 minutos.

Andrade e Brito (2016) no tratamento de efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares alcançaram remoções de cor de 33,70% e DQO de 56,38% utilizando a tecnologia de tratamento via degradação redutiva com ferro valência zero. Para isso as condições operacionais otimizadas foram: lã de aço n.1, 3,0 g de massa de lã de aço e pH 7,00 durante 60 minutos de tratamento.

CONCLUSÕES

Quando aplicados de maneira isolada, os processos oxidativos avançados não apresentam boa eficiência. No entanto, o caminho percorrido pelo tratamento via reagente de Fenton não se processa de forma isolada, sendo a coagulação/floculação a tecnologia integrada neste processo de forma natural, a partir da hidrólise de complexos ferrosos e férricos o que proporciona uma maior eficiência no tratamento como um todo. Para o efluente cosmético real “bruto” foi possível observar 98,30% de remoção dos valores na DQO

apresentando DQO final de 158,40 mg L⁻¹O₂; 89,84% de remoção da coloração (valor da absorvância) apresentando absorvância final de 0,13 e 99,60% de remoção dos valores da turbidez apresentando turbidez final de 19,40 NTU. Importante ressaltar também que o tempo delimitado de tratamento a fim de alcançar essas remoções foi de 226 minutos e 30 segundos. Portanto a partir de todos os procedimentos e análises realizadas, foi possível concluir que o tratamento via reagente de Fenton integrado à tecnologia coagulação/floculação apresenta elevada capacidade para uma aplicação em escala real no segmento cosmético, sendo que possíveis contaminantes não removidos podem ser tratados via reação foto-Fenton; apresentando um conjunto de promissoras características para fazer parte de uma rotina nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE).

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION-APHA. 1998. **Standard Methods for the Water and Wastewater**. 20 ed. New York: APHA.

ANDRADE, P.M.; BRITO, N. N. Degradação redutiva de efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares. In: **Congreso Interamericano de Ingeniería sanitaria y ambiental-AIDIS**, Cartagena-Colômbia, 21-24 Agosto, 2016.

ANDRADE, P. M. ; CARVALHO, M. A. F. ; MIRANDA, A. S. ; MARQUES, H. R. ; CAMPOS, S. R. ; BRITO, N. N. Remediation of textile dyes mixtures using TiO₂/Vis photocatalysis and Fenton Fe²⁺/H₂O₂. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, São Paulo-Brazil, v. 9, p. 328-338, 2015.

ARANTES, A.G.S.; MENDES, A.G.; AZEREDO, W. A.; BRITO, N.N. Environmental and statistical analysis on water quality of João Leite creek in Goiânia-GO, Brazil. **International Journal of Lakes and Rivers**, India, v. 6, n. 1, p.69-83, 2013.

BACH, A.; SHEMER, H.; SEMIAT, R. Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation. **Desalination**, Wales, v. 264, p. 188–192, 2010.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M. A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v.143, p.128-134, 2007.

BIANCO, B.; MICHELIS, I.; VEGLIÓ, F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. **Journal Hazardous Materials**, United States of America, v.186, p.1733-1738, 2011.

BOROSKI, M; RODRIGUES, A.C; GARCIA, J.C.; SAMPAIO, L.C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ 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, DF. 2011.

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.

CAMPOS, V.M ; BRITO, N. N. Photochemical Treatment with H₂O₂/UV Applied to the Remediation of Dispersive Textile Dye. **Oxidation Communications**, Bulgária, v. 37, p. 583-595, 2014

CHENG L.H.; BI X.J.; JIANG, T.T.; LIU, C.Q. Effect of ozone enhanced flocculation of treatment of secondary effluent. **Procedia Environmental**

Sciences, India, v. 10, p.555-560, 2011.

DAMODAR, R. A.; YOU, S-J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. **Separation and Purification Technology**, Belgium, v. 71, p. 44-49, 2010.

EL-GOHARY, F.; 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.

FERERRO, P.G.; FABREGAT, M.B.; OLIVARES, A.; PIÑA, B.; BLÁNQUEZ, P.; VICENT, T.; CAMINAL, G.; DÍAZ-CRUZ, M.S.; BARCELÓ, D. Evaluation of fungal and photo-degradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1. **Science of the Total Environment**, Spain, v. 427-428, p.355-363, 2012.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro-Brasil, v.4, n. 6, p.777-787, 2012.

JI, Z.; 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.

KAMEEL, F. R.; RIBONI, F.; HOFFMANN, M. R.; ENAMI, S.; COLUSSI, A. J. Fenton Oxidation of Gaseous Isoprene on Aqueous Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**. United States of America, v.118, p. 29151–29158, 2014.

KARTHIKEYAN, S.; TITUS, A.; GNANAMANI, A.; MANDAL, A.B.; SEKARAN, G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. **Desalination**, Wales, v.281, p. 438-455, 2011.

LI, W.; NANABOINAV.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G.V.

Changes of excitation/emission matrixes of wastewater caused by Fenton and Fenton like treatment and their associations with the generation of hydroxyl radicals , oxidation of effluent organic matter and degradation of trace- level organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v.244-245, p.698-708, 2013.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M.; DA SILVA, C. E. Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro-Brasil, 2013, v. 5, p. 973-980, 2013.

MA, X.J.; XIA, H.L. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v.162, p.386-390, 2009.

MALHEIROS, F.; CAMPOS, V.M.; CARVALHO, R.R.; CARVALHO, R.S.A.; 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-Brasil, v.749, n.7, 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**, United States of America, v.180, p. 204–211, 2010.

MARTINEZ, O.M.; RAMIREZ, J.H.; TOLEDO, M.L. Total organic carbon removal from a chemical lab's wastewater using Fenton's reagent. **Ingeniería e Investigación**, Colômbia, v. 33, n. 2, p. 30-35, 2013.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; MANENTI, D.R.; BORBA, F.H.; PALÁCIO, S.M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, Belgium, v.104, p. 1-8, 2012.

MORAIS, W.O.; BRITO, N. N . Treatment of simulated wastewater via Fenton reaction at a production line of sunscreen. **Oxidation Communications**, India, v. 38, p. 2261-2272, 2015.

NATURA. **Relatório anual 2007**. São Paulo, 2008 126 p.

- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; DA SILVA, M.R.A.; VILLA, R. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto Fenton. **Química Nova**, São Paulo-Brasil, v.30, n.2, p.400-408, 2007
- OLIVEIRA, D. M.; LEÃO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de Fenton. **Química Nova**, São Paulo-Brasil, v. 32, n. 9, p. 2282-2286, 2009.
- OLIVEIRA, J. P.; ANTUNESA, P. W. P.; PINOTTI, L. M.; CASSINIA, S. T. S. Caracterização físico-química de resíduos oleosos do saneamento e dos óleos e graxas extraídos visando a conversão em biocombustíveis. **Química Nova**, São Paulo- Brasil, v. 37, n. 4, p. 597-602, 2014.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F. e 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- Brasil, v.24, n.2, p. 188-190, 2001.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PEREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. **Science of the total environment**, Spain, v. 409, p.4141-4166, 2011.
- ÖZBAY, N.; YARGIÇ, A. Ş.; ÖNAL, E.; YARBAY ŞAHİN, R. Z.; KARA, Y. Use of Fenton Reagent in the Degradation of Reactive Turquoise in Aqueous Medium. In: **Digital Proceeding Of The ICOEST'2014-, SIDE**, Turkey, May 14 – 17, 2014.
- PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GARCÍA-CALVO, E., Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v. 181, p. 127-132, 2010.
- SAKKAS, V.A.; GIOKAS, D.L.; LAMBROPOULOU, D.A.; ALBANIS, T.A. Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-*p*-aminobenzoic acid Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water. **Journal of Chromatography A**, Australia, v. 1016, p.211-222, 2003.
- SEKAR, R.; DICHRISTINA, T.J. Microbially driven Fenton reaction for degradation of the widespread environmental contaminant 1,4-dioxane. **Environmental Science Technology**, United States of America, v. 48, n. 21, p.12858-12867, 2014
- SOON, A.N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of syntetic dyes in aqueous media using Fenton and Photo-assisted Fento process. **Desalination**, Wales, v.269, p. 1-16, 2011.
- VILLOTA, N., CAMARERO, L.M., LOMAS, J.M., PEREZ, J. Changes of turbidity during the phenol oxidation by photo-Fenton treatment. **Environmental Science Pollution Research**, France, v. 21, p. 12208-12216, 2014.
- ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Quimica Nova**, São Paulo-Brasil, v. 33, n. 5, 1039-1043, 2010.
- ZBILJIC, J.; VAJDLE, O.; GUZSVÁNY, V.; MOLNAR, J.; AGBABA, J.; DALMACIJA, B.; KALCHER, K. Hydrodynamic chronoamperometric method for the determination of H₂O₂ using MnO₂-based carbon paste electrodes in groundwater treated by Fenton and Fenton-like reagents for natural organic matter removal. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v. 283, p. 292–301, 2015.
- WANG, X.J.; SONG, J.; MAI, J.S. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v.160, p. 344-348, 2008.
- WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; ZHAO, R.; CHENC, D. Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, France, v. 379, p. 151–156, 2011.
- YUEFEI J.; 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.