



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PRYSCILLA MARTINS DE ANDRADE**

**TRATAMENTO QUÍMICO DE POLUENTES EMERGENTES DA INDÚSTRIA  
COSMÉTICA UTILIZANDO MATERIAIS DE BAIXO CUSTO**

Goiânia, 2019

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR  
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES  
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico:       Dissertação       Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Priscilla Martins de Andrade

Título do trabalho: TRATAMENTO QUÍMICO DE POLUENTES EMERGENTES DA INDÚSTRIA COSMÉTICA UTILIZANDO MATERIAIS DE BAIXO CUSTO

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento  SIM       NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Priscilla Martins de Andrade

Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

Nilva Natália de Brito

Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>

Data: 01 / 10 / 19

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

<sup>2</sup> A assinatura deve ser escaneada

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PRYSILLA MARTINS DE ANDRADE**

**TRATAMENTO QUÍMICO DE POLUENTES EMERGENTES DA INDÚSTRIA  
COSMÉTICA UTILIZANDO MATERIAIS DE BAIXO CUSTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Goiás para obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Analítica  
**Orientadora:** Prof. Dr<sup>a</sup>. Núbia Natália de Brito.

Goiânia, 2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Andrade, Priscilla Martins de  
Tratamento químico de poluentes emergentes da indústria cosmética utilizando materiais de baixo custo [manuscrito] / Priscilla Martins de Andrade. - 2019.  
173 f.

Orientador: Profa. Dra. Núbia Natália de Brito.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2019.

Inclui abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Tratamento químico. 2. Foto Fenton Like. 3. Resíduo metalúrgico. 4. Remoção. 5. Filtração. I. de Brito, Núbia Natália, orient.  
II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**

Ata nº **318** da sessão de Defesa de Dissertação de **Pryscilla Martins de Andrade**, que confere o título de Mestre(a) em **Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **seis dias do mês de setembro de dois mil e dezenove**, a partir da(s) **09:00 horas**, no **Anfiteatro II** do **Instituto de Química, bloco 2**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada **“Tratamento químico de poluentes emergentes da indústria cosmética utilizando materiais de baixo custo”**. Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, Prof. Dra. **Núbia Natália de Brito (UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Prof. Dr. **Elias Yuki Ionashiro (UFG)** e Prof. Dra. **Andréa Fernandes Arruda (UFG)**. Durante a arguição os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Professora Doutora **Núbia Natália de Brito**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **seis dias do mês de setembro de dois mil e dezenove**.

## TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Elias Yuki Ionashiro, Professor do Magistério Superior**, em 06/09/2019, às 11:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andrea Fernandes Arruda, Professor do Magistério Superior**, em 06/09/2019, às 11:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Nubia Natalia De Brito, Professor do Magistério Superior**, em 06/09/2019, às 12:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0876623** e o código CRC **081F9901**.

*Você não sabe o quanto eu caminhei  
Para chegar até aqui  
Percorri milhas e milhas antes de dormir  
Eu não cochilei  
Os mais belos montes escalei  
Nas noites escuras de frio chorei*

Cidade Negra – A estrada

Dedico este trabalho aos meus pais Eder e Lucivânia, e minha irmã, Flavianne, que sempre me motivaram e estiveram ao meu lado. Dedico também ao meu namorado Cyro, que pacientemente esteve ao meu lado, me incentivando e cuidando de mim. Eu amo muito vocês!

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por toda a força, sabedoria e proteção a mim dada, para seguir com os meus sonhos!

Aos meus pais, Eder e Lucivânia, a minha irmã, Flavianne, por todo o carinho, compreensão, apoio e incentivo, e por toda a motivação diária. Ao namorado, Cyro, que pacientemente esteve ao meu lado, me incentivando e motivando, a conquistar os meus objetivos. Eu amo muito vocês!

A minha orientadora prof<sup>a</sup> Dr. Núbia Natália, pela compreensão, confiança, amizade, por sempre me orientar com dedicação e paciência, e principalmente pelos ensinamentos dados durante os anos de pesquisa.

Aos meus amigos, em especial, Jorge Luiz, que sempre estiveram comigo, nos piores e melhores momentos, me incentivaram e ajudaram, e principalmente, compreenderam a minha necessidade de abdicação por diversas vezes.

Aos colegas de laboratório, em especial, Weberson, Christopher, Felipe e Vanessa, que me apoiaram e me ajudaram durante o trabalho.

Aos professores Paulo Sérgio (IQ) e Carlos Eduardo (ICB), que gentilmente me cederam seus laboratórios para a realização desta pesquisa, e que contribuíram para o meu aprendizado. Ao técnico, Wesson, que sempre esteve disponível e me auxiliou em diversos momentos da pesquisa.

Ao professor Elias (IQ), que gentilmente realizou as análises de espectroscopia de infravermelho e termogravimétricas, e que me orientou, com relação as mesmas.

Aos demais docentes e servidores, que também contribuíram para o meu aprendizado.

A CAPES, pela bolsa concedida, para a realização do estudo.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>5</b>
3.1 INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS.....	5
3.2 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS .....	6
3.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO .....	9
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	11
3.4.1 Reagentes de Fenton e Fenton Like.....	15
3.4.2 Foto Fenton e Foto Fenton Like .....	17
3.4.3 Fotocatálise heterogênea.....	21
3.4.4 Óxidos de ferro empregados como catalisadores.....	25
3.4.5 Efeito da concentração do catalisador.....	27
3.4.6 Efeito da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	28
3.4.7 Efeito do pH.....	30
3.4.8 Efeito da adsorção no catalisador.....	33
3.5 POLIMENTO FINAL –FILTRAÇÃO .....	35
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
4.1 REAGENTES.....	38
4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	38
4.3 METODOLOGIA.....	39
4.3.1 Efluente da indústria de cosmético.....	39
4.3.2 Caracterização e avaliação do efluente .....	39
4.3.3 Preparo e caracterização do resíduo metalúrgico .....	41
4.3.4 Construção do reator fotocatalítico em circulação.....	43
4.3.5 Ensaios fotocatalíticos .....	46
4.3.6 Análise do lodo químico formado pós tratamento.....	49
4.3.6 Construção e ensaio de filtração .....	50
4.3.7 Determinação de metais no efluente pós tratamento.....	53
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE E DO RESÍDUO METALÚRGICO.....	54
5.2 TRATAMENTO QUÍMICO – FOTO FENTON <i>LIKE</i> .....	63
5.3 FOTO FENTON <i>LIKE</i> HOMOGÊNEO .....	77
5.4 FOTO FENTON <i>LIKE</i> HETEROGÊNEO - ELIMINANDO O PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	88
5.5. FOTO FENTON <i>LIKE</i> HETEROGÊNEO (COM PROCESSO DE ADSORÇÃO SIMULTÂNEO)	
.....	106
5.6 POLIMENTO FINAL.....	126
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>134</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>137</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema de reação por fotocatalise heterogênea, para a geração de radicais hidroxilas.....	23
<b>Figura 2</b> - Estrutura cristalina dos óxidos de ferro. a) hematita e em b) da magnetita. Fonte: Zhu et. al., 2016. ....	27
<b>Figura 3</b> - Gráfico da distribuição das espécies de ferro III. Fonte: LABRIOLA, 2017. ....	30
<b>Figura 4</b> - Fluxograma referente ao preparo do material resíduo metalúrgico. ....	41
<b>Figura 5</b> - Resíduo metalúrgico usado na aplicação do tratamento de efluente cosmético via foto Fenton Like. Em a) o resíduo sem tratamento ácido e em b) o resíduo com tratamento ácido.....	42
<b>Figura 6</b> - Representação esquemática do reator fotocatalítico construído para a execução do projeto. ....	43
<b>Figura 7</b> - Análise de transmitância da mangueira de policloreto de vinila (PVC) flexível. Em a) 2,0 mm de espessura, e em b) 1,2 mm de espessura. ....	44
<b>Figura 8</b> - Representação esquemática da mangueira e as lâmpadas que compõe o reator. ....	45
<b>Figura 9</b> - Fotos do reator fotocatalítico construído para o tratamento químico do efluente real da indústria de cosméticos. ....	46
<b>Figura 10</b> - Resíduos agroindustriais preparados para compor o filtro de polimento final. Em a) Sabugo de milho carbonizado, em b) vermiculita e em c) cascas de arroz. ....	51
<b>Figura 11</b> - Filtro construído com camadas de resíduos agroindustriais como polimento final. ....	52
<b>Figura 12</b> - Determinação da proporção modal das fases cristalinas do resíduo metalúrgico sem tratamento ácido, por DRX. ....	55
<b>Figura 13</b> - Análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em a) análise termogravimétrica em b) do resíduo metalúrgico sem tratamento ácido..	57
<b>Figura 14</b> - Determinação do pH do ponto de carga zero para o resíduo metalúrgico sem tratamento ácido. Curvas convergindo para o $pH_{PCZ}$ 7,36. ....	58
<b>Figura 15</b> - Determinação da proporção modal das fases minerais cristalinas do resíduo metalúrgico com tratamento ácido, por difração de raios X. ....	59
<b>Figura 16</b> - Análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em a) e análise termogravimétrica em b), do resíduo metalúrgico com tratamento ácido. ....	61
<b>Figura 17</b> - Determinação do pH do ponto de carga zero do resíduo metalúrgico pós lavagem ácida. Curva convergindo para o $pH_{PCZ}$ 10,04. ....	62

- Figura 18** - Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da DQO para o planejamento fatorial  $2^3$ , sendo as variáveis, concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) e de resíduo metalúrgico ( $\text{g L}^{-1}$ ) e valores pH. .... 64
- Figura 19** - Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da DQO, para o planejamento fatorial  $2^4$ , com repetição do ponto central, com variáveis de concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) e de resíduo metalúrgico ( $\text{g L}^{-1}$ ), pH e tempo de tratamento. Em a) nível menor de tempo 3 minutos e em b) maior nível de tempo, 9 minutos. .... 65
- Figura 20** - Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do lodo químico gerado pelo ensaio nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$  do resíduo metalúrgico tratado com HCl, pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  e tempo de tratamento 6 minutos. .... 69
- Figura 21** - Análise termogravimétrica do lodo químico formado pelo ensaio nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$  do resíduo metalúrgico tratado com HCl, pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  e 6 minutos de tratamento. .... 70
- Figura 22** - Análise do gás de saída proveniente da queima do lodo químico gerado pelo ensaio nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo metalúrgico tratado com HCl, pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  e 6 minutos de tratamento. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise de espectroscopia de infravermelho. .... 70
- Figura 23** - Gráfico da disponibilização de ferro solúvel total para o resíduo metalúrgico com lavagem ácida e sem lavagem ácida. .... 72
- Figura 24** - Análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier do lodo químico formado pelo ensaio nas condições de tratamento resíduo não tratado quimicamente na dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , lixiviando  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  de ferro total solúvel, em pH 3,0 e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , totalizando 12 minutos de tratamento. .... 74
- Figura 25** - Análise termogravimétrica do lodo químico gerado pelo tratamento foto Fenton Like homogêneo, com lixiviação de  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  para a solução. Condições do tratamento de resíduo não tratado quimicamente, dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , no tempo de 12 minutos. .... 75
- Figura 26** - Análise do gás de saída proveniente da queima do lodo químico gerado pelo ensaio nas condições de resíduo não tratado quimicamente, dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$  (lixiviação de  $0,04 \text{ g L}^{-1}$ ), pH 3,0 e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , no tempo de 12 minutos totais. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise espectroscópica de infravermelho. .... 76
- Figura 27** - Variação da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo não tratado quimicamente (lixiviando  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  de ferro total solúvel, durante 6 min), pH 3,0 e tempo total de 12 minutos. .... 77
- Figura 28** - Variação de tempo de tratamento, nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo não tratado quimicamente (lixiviando  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  para solução, durante 6 min), efluente em pH 3,0 e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,16 \text{ g L}^{-1}$ . .... 78
- Figura 29** - Varredura espectral do sobrenadante do ensaio de foto Fenton Like homogêneo nas condições de dosagem de resíduo não tratado quimicamente em  $10 \text{ g L}^{-1}$

(lixiviando 0,04 g L <sup>-1</sup> durante 6 min), pH 3,0, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,16 g L <sup>-1</sup> , totalizando 12 minutos de tratamento.....	80
<b>Figura 30</b> - Curva de decaimento da matéria orgânica versus tempo de tratamento, para o ensaio nas condições de dosagem de resíduo não tratado quimicamente em 10 g L <sup>-1</sup> (lixiviando 0,04 g L <sup>-1</sup> de ferro total solúvel, durante 6 min), pH 3,0, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,160 g L <sup>-1</sup> , totalizando 12 minutos.....	81
<b>Figura 31</b> - Experimentos complementares para a avaliação da contribuição de outros processos oxidativos avançados, no processo de foto Fenton Like homogêneo. ....	82
<b>Figura 32</b> - Mecanismo de tratamento do efluente cosmético via processo Foto Fenton Like com lixiviação de ferro solúvel (homogêneo), com contribuição das reações de Fenton Like. ....	83
<b>Figura 33</b> - Análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier do lodo químico formado, nas condições de tratamento resíduo não tratado quimicamente com dosagem de 10 g L <sup>-1</sup> (lixiviando 0,04 g L <sup>-1</sup> durante 6 min), pH 3,0, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,16 g L <sup>-1</sup> durante 6 min. Totalizando 12 minutos. ....	85
<b>Figura 34</b> - Análise termogravimétrica do lodo químico gerado pelo tratamento foto Fenton Like homogêneo, com lixiviação de 0,04 g L <sup>-1</sup> de ferro total solúvel para a solução. Condições de resíduo não tratado quimicamente com dosagem de 10 g L <sup>-1</sup> , pH 3,0 e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,16 g L <sup>-1</sup> , total de 12 minutos de tratamento. ....	86
<b>Figura 35</b> - Análises realizadas do gás de saída gerado pela queima do lodo químico. Condições de resíduo não tratado quimicamente com dosagem de 10 g L <sup>-1</sup> (lixiviado 0,04 g L <sup>-1</sup> , durante 6 min), pH 3,0 e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,16 g L <sup>-1</sup> , no tempo de 12 minutos totais. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise de espectroscopia de infravermelho. ....	87
<b>Figura 36</b> - Equilíbrio de adsorção e dessorção do efluente, frente ao resíduo metalúrgico tratado com lavagem ácida. ....	89
<b>Figura 37</b> - Avaliação do processo de Foto Fenton Like heterogêneo, a partir da variação da dosagem de resíduo metalúrgico tratado, eliminando o processo da adsorção (100 min iniciais). Condições de pH 3,0, concentração de 0,10 g L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 6 min de tratamento. ....	90
<b>Figura 38</b> - Avaliação do processo de Foto Fenton Like heterogêneo, a partir da variação da dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , eliminando o processo da adsorção (100 min iniciais). Condições de pH 3,0, concentração de 3 g L <sup>-1</sup> de resíduo metalúrgico tratado e 6 min de tratamento. Tempo total de 12 minutos. ....	91
<b>Figura 39</b> - Avaliação do processo Foto Fenton Like heterogêneo, a partir da variação do pH inicial, eliminando o processo da adsorção (100 min iniciais). Condições de concentração de 3 g L <sup>-1</sup> de resíduo metalúrgico tratado com ácido, concentração de 0,15 g L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e tempo de 6 minutos. ....	93
<b>Figura 40</b> - Avaliação do processo Foto Fenton Like heterogêneo, a partir da variação do tempo, eliminando o processo da adsorção (100 min iniciais). Condições de	

concentração de 3 g L <sup>-1</sup> de resíduo metalúrgico tratado, concentração de 0,15 g L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pH inicial 3,0. ....	95
<b>Figura 41</b> - Varredura espectral do sobrenadante do ensaio de foto Fenton Like heterogêneo nas condições de eliminação do processo de adsorção com dosagem de resíduo 3 g L <sup>-1</sup> e pH 3,0 (durante 100 min), entrada de radiação e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,15 g L <sup>-1</sup> durante 6 min. Totalizando 12 minutos de tratamento. ....	97
<b>Figura 42</b> - Curva de decaimento da matéria orgânica pelo tempo de tratamento oxidativo, para o ensaio de foto Fenton Like heterogêneo com eliminação do processo de adsorção, nas condições de dosagem de resíduo tratado em 3 g L <sup>-1</sup> e pH 3,0 (durante 100 min), entrada de radiação e 0,05 g L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Totalizando 106 minutos. ....	98
<b>Figura 43</b> - Experimentos complementares para a avaliação da contribuição de outros processos oxidativos avançados, no processo de foto Fenton Like eliminando a adsorção. ....	99
<b>Figura 44</b> - Mecanismo de tratamento do efluente cosmético via processo Foto Fenton Like com eliminação da adsorção, com contribuição de fotocatalise heterogênea e reações de Fenton Like. ....	100
<b>Figura 45</b> - Análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier do lodo químico formado, nas condições de tratamento de resíduo tratado com dosagem de 3 g L <sup>-1</sup> (pH 3,0 durante 100 minutos, no escuro), entrada de radiação e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,15 g L <sup>-1</sup> , duração de 6 min. Totalizando 106 minutos. ....	102
<b>Figura 46</b> - Análise termogravimétrica do lodo químico gerado pelo ensaio nas condições de dosagem de resíduo tratado em 3 g L <sup>-1</sup> em contato com o efluente em pH 3,0 durante 100 minutos (escuro), entrada de radiação e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,15 g L <sup>-1</sup> durante 6 min. Totalizando 106 minutos. ....	103
<b>Figura 47</b> - Análises realizadas do gás de saída gerado pela queima do lodo químico. Condições de resíduo tratado dosagem de resíduo 3 g L <sup>-1</sup> em contato com o efluente em pH 3,0 durante 100 minutos (escuro), entrada de radiação e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,15 g L <sup>-1</sup> durante 6 min. Totalizando 106 minutos. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise espectroscópica de infravermelho. ....	104
<b>Figura 48</b> - Avaliação do processo de foto Fenton Like heterogêneo com adsorção simultânea, por meio da variação da dosagem de resíduo metalúrgico tratado. Condições de concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,10 g L <sup>-1</sup> , pH inicial 3,0 e tempo de 6 minutos de tratamento. ....	107
<b>Figura 49</b> - Avaliação do processo de foto Fenton Like heterogêneo com adsorção simultânea, por meio da dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Condições de 6 min de tratamento, em dosagem de resíduo 8,0 g L <sup>-1</sup> e pH inicial 3,0. ....	109
<b>Figura 50</b> - Avaliação do processo de foto Fenton Like heterogêneo com adsorção simultânea, por meio da variação do pH inicial. Ensaio realizado nas condições de 6 min de tratamento, em dosagem de resíduo tratado 8,0 g L <sup>-1</sup> e concentração de peróxido de hidrogênio em 0,05 g L <sup>-1</sup> . ....	110

<b>Figura 51</b> - Distribuição das espécies do ácido fenólico versus pKa.....	112
<b>Figura 52</b> - Avaliação do processo foto Fenton Like heterogêneo com o processo de adsorção simultânea, por meio da variação do tempo. Condições de dosagem de resíduo tratado em 8,0 g L <sup>-1</sup> , concentração de peróxido de hidrogênio em 0,05 g L <sup>-1</sup> e pH inicial 3,0.....	112
<b>Figura 53</b> - Foto do efluente tratado nas condições de dosagem de resíduo tratado em 8 g L <sup>-1</sup> , concentração de peróxido de hidrogênio de 0,05 g L <sup>-1</sup> , pH 3,0, em diferentes tempos de tratamento, após sedimentação de 180 minutos. ....	113
<b>Figura 54</b> - Varredura espectral dos sobrenadantes dos ensaios de foto Fenton Like heterogêneo com adsorção simultânea, nas condições de dosagem de resíduo tratado em 8 g L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,05 g L <sup>-1</sup> , pH 3,0 durante os tempos de 1 e 6 min. ....	114
<b>Figura 55</b> - Experimentos complementares para a avaliação da contribuição de outros processos oxidativos avançados, no processo de foto Fenton Like heterogêneo sem eliminar o processo de adsorção, no tempo de 1 minuto para o tratamento. ....	116
<b>Figura 56</b> - Experimentos complementares para a avaliação da contribuição de outros processos oxidativos avançados, no processo de foto Fenton Like heterogêneo sem eliminar o processo de adsorção, no tempo de 6 minuto para o tratamento. ....	116
<b>Figura 57</b> - Mecanismo de tratamento do efluente cosmético, via processo Foto Fenton Like, com contribuição de fotocatalise heterogênea e reações de Fenton Like.....	118
<b>Figura 58</b> - Análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier do lodo químico formado, nas condições de tratamento resíduo tratado com dosagem de 8 g L <sup>-1</sup> , pH 3,0 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,05 g L <sup>-1</sup> . Em a) tempo de tratamento de 1 minuto e em b) tempo de tratamento de 6 minutos. ....	120
<b>Figura 59</b> - Análise termogravimétrica (TGA) dos lodos químicos gerados, nas condições de dosagem de resíduo tratado em 8 g L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,05 g L <sup>-1</sup> e pH 3,0. Em a) tratamento com duração de 1 minuto e em b) tratamento com duração de 6 minutos. ....	121
<b>Figura 60</b> - Análises realizadas do gás de saída gerado pela queima do lodo químico. Condições: resíduo tratado quimicamente dosagem de resíduo 8 g L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,05 g L <sup>-1</sup> e pH 3,0 durante 1 minuto de tratamento. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise de espectroscopia de infravermelho.....	122
<b>Figura 61</b> - Análises realizadas do gás de saída gerado pela queima do lodo químico. Condições: resíduo tratado dosagem de resíduo 8 g L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,05 g L <sup>-1</sup> e pH 3,0 durante 6 minutos de tratamento. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise de espectroscopia de infravermelho.....	123
<b>Figura 62</b> - Curva de ajuste a Lei de velocidade integrada, assumindo a concentração de radicais hidroxilas constante, para o ensaio de foto Fenton Like heterogêneo com adsorção simultânea, assumindo cinética de pseudo- primeira ordem. ....	125
<b>Figura 63</b> - Efluente real da indústria de cosméticos bruto e tratado. Em a) efluente bruto, em b) efluente pós processo oxidativo avançado de foto Fenton Like/fotocatalise	

heterogênea, em c) efluente após sedimentação e em d) efluente pós polimento final (filtração lenta)..... 132

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Tratamentos via Processos Oxidativos Avançados mais estudados. ....	14
<b>Tabela 2</b> - Exemplo do planejamento fatorial $2^3$ (dois níveis e três variáveis) do tratamento por foto Fenton, no efluente “bruto” da indústria cosmética durante 3 minutos.....	47
<b>Tabela 3</b> - Condições experimentais dos ensaios complementares.....	49
<b>Tabela 4</b> - Caracterização do efluente bruto por meio dos principais parâmetros ambientais. ....	54
<b>Tabela 5</b> - Análise química de FRX do resíduo sem lavagem ácida, dos óxidos maiores analisados.....	56
<b>Tabela 6</b> - Análise quantitativa pelo método de Rietveld, do resíduo metalúrgico submetido à lavagem ácida. ....	59
<b>Tabela 7</b> - Análise química dos óxidos maiores analisados, do resíduo submetido ao tratamento ácido.....	60
<b>Tabela 8</b> - Comparação das melhores remoções de parâmetros analíticos ambientais, frente ao preparo do material (resíduo metalúrgico com e sem lavagem ácida), usado como fonte de ferro para o processo Foto Fenton <i>Like</i> .....	67
<b>Tabela 9</b> - Caracterização dos ensaios realizados com disponibilização de ferro solúvel total, com o resíduo tratado e não tratado quimicamente (lavagem ácida HCl 10%).....	73
<b>Tabela 10</b> - Caracterização do efluente cosmético tratado por foto Fenton <i>Like</i> homogêneo, nas condições de dosagem de resíduo não tratado quimicamente em $10 \text{ g L}^{-1}$ (lixiviando $0,04 \text{ g L}^{-1}$ durante 6 min), pH 3,0, $\text{H}_2\text{O}_2$ em $0,16 \text{ g L}^{-1}$ . Totalizando 12 minutos de tratamento.....	84
<b>Tabela 11</b> - Caracterização do efluente cosmético após tratamento por foto Fenton <i>Like</i> heterogêneo, nas condições de dosagem de resíduo $3 \text{ g L}^{-1}$ em contato com o efluente em pH 3,0 durante 100 minutos (escuro), entrada de radiação e $\text{H}_2\text{O}_2$ em $0,15 \text{ g L}^{-1}$ durante 6 min. Totalizando 12 minutos. ....	101
<b>Tabela 12</b> - Caracterização do efluente cosmético após tratamento por foto Fenton <i>Like</i> heterogêneo e fotocatalise heterogênea, nas condições de dosagem de resíduo tratado em $8 \text{ g L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ em $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 durante os tempos de 1 e 6 min. ....	118
<b>Tabela 13</b> - Quadro comparativo entre os melhores experimentos de cada bloco de experimentos.....	127
<b>Tabela 14</b> - Massas de matéria orgânica não tratada pelos processos oxidativos Avançados.....	129
<b>Tabela 15</b> - Caracterização do ensaio de foto Fenton <i>Like</i> heterogêneo e fotocatalise heterogênea, seguido de filtração lenta, nas condições de dosagem de resíduo tratado em $8 \text{ g L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ em $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 durante o tempo de 6 min. ....	130



## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>ABIHPEC</b>	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
<b>ANVISA</b>	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
<b>BC</b>	Banda de condução
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>COT</b>	Carbono orgânico total
<b>DBO</b>	Demanda bioquímica de oxigênio
<b>DE</b>	Disruptores endócrinos
<b>DQO</b>	Demanda química de oxigênio
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>DSC</b>	Curva de calorimetria exploratória diferencial
<b>ETE</b>	Estação de tratamento de esgoto
<b>FRX</b>	Fluorescência de raios X
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
<b>GOI</b>	Ganho de ignição
<b>HPPC</b>	Higiene pessoal, perfumaria e cosméticos
<b>IC</b>	Circulação interna
<b>ICSD</b>	Inorganic Crystal Structure Database
<b>LED</b>	Diodo emissor de luz
<b>LOI</b>	Perda de ignição
<b>LQ</b>	Limite de quantificação

<b>NBR</b>	Norma brasileira
<b>OD</b>	Oxigênio dissolvido
<b>P.A</b>	Padrão analítico
<b>pH<sub>PCZ</sub></b>	Ponto de carga zero
<b>POA</b>	Processos oxidativos avançados
<b>PVC</b>	Policloreto de vinila
<b>TDH</b>	Tempo de detenção hidráulica
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica
<b>UASB</b>	Reator anaeróbio de fluxo ascendente
<b>UV/Vis</b>	Ultravioleta/visível

## Resumo

A indústria de cosméticos apresenta uma variedade de produtos, que contém inúmeras estruturas orgânicas, que uma vez em contato com a água, liberam efluentes com baixa biodegradabilidade, alta carga orgânica, níveis elevados de sólidos suspensos, gorduras e óleos. Estes efluentes quando submetidos ao tratamento convencional (isolado) nas estações de tratamento de esgoto, baseados principalmente em degradação microbiológica, não são tratados de forma eficiente, restando ao final do tratamento concentrações significativas de poluentes emergentes. Como alternativa para o tratamento de efluentes, proveniente da indústria de cosméticos, as tecnologias de tratamentos via processos oxidativos avançados (POA), que envolvem a geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), de potencial redox 2,8 V, se mostram interessantes, pois apresentam capacidade de mineralização da matéria orgânica. Dentre eles, o processo foto Fenton *Like* apresenta-se promissor, pois possui como diferencial, a viabilização do aproveitamento da energia solar, como fonte de radiação e o aproveitamento de subprodutos da indústria siderúrgica/metalúrgica, além disso, proporciona a menor geração de lodo. Neste trabalho, foi proposto o tratamento foto Fenton *Like* para o efluente de cosméticos, utilizando como fonte de ferro, resíduo metalúrgico, e como fonte de radiação, lâmpadas de diodo emissor de luz (LED) e a construção do reator fotocatalítico em recirculação. Como polimento final, a integração de tecnologias foi proposta, através de um filtro construído com camadas de resíduos agroindustriais (cascas de arroz, vermiculita e sabugo de milho carbonizado). O resíduo metalúrgico com lavagem ácida, apresentou em sua composição, cerca de 96% de óxido de ferro III, confirmando sua viabilidade para a aplicação do processo foto Fenton *Like* heterogêneo. Nas condições de resíduo metalúrgico com lavagem ácida (HCl) em dosagem de  $8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , efluente com ajuste de pH 3,0 e tempo de 6 minutos, o tratamento oxidativo avançado, proporcionou remoções de demanda química de oxigênio de 99,25% e carbono orgânico total de 75,73%. A análise termogravimétrica do lodo químico revelou a presença de 14% em massa de matéria orgânica, no resíduo metalúrgico, indicando que a maior parte da matéria orgânica presente na matriz cosmética, foi oxidada. E através da análise de espectroscopia de infravermelho, constatou-se que o pouco material adsorvido, possivelmente refere-se à parafina. Com o processo conjunto, oxidação avançada por foto Fenton *Like* heterogêneo e filtração lenta, foi possível alcançar uma remoção global de 99,48% de DQO com valor final de  $255,98 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ , valor este que se enquadra nos parâmetros estaduais exigidos para descarte em mananciais. Através destes resultados, a integração das tecnologias de tratamento, se mostrou satisfatória para a remediação dessa matriz recalcitrante, uma vez que, foi alcançado elevadas remoções dos valores de parâmetros de matéria orgânica, que pode ser indicativo de possibilidade de integração com as tecnologias de tratamentos convencionais.

## Abstract

The cosmetics industry presents a variety of products that contain numerous organic structures, which once in contact with water, release effluents with low biodegradability, high organic load, high levels of suspended solids, fats and oils. These effluents, when subjected to conventional (isolated) treatment at sewage treatment plants, based mainly on microbiological degradation, are not treated efficiently, leaving significant concentrations of emerging pollutants at the end of the treatment. As an alternative for effluent treatment from the cosmetics industry, advanced oxidation process (AOP) treatment technologies, which involve the generation of hydroxyl radical ( $\bullet\text{OH}$ ), with a 2.8 V potential redox, are interesting because present mineralization capacity of organic matter. Among them, the photo Fenton Like process is promising, as it has as its differential the feasibility of harnessing solar energy as a source of radiation and the utilization of by-products from the steel/metallurgical industry, besides providing the lowest generation of sludge. In this work, the photo Fenton Like treatment was proposed for the cosmetic effluent, using as source of iron, metallurgical residue, and as radiation source, light-emitting diode lamps (LED) and the construction of a recirculating photocatalytic reactor. An integration of technologies was proposed as the final polish using a filter built with layers of agro-industrial waste (rice husks, vermiculite and carbonized corn cob). The acid-washed metallurgical residue had about 96% iron oxide III in its composition, confirming its viability for the application of the heterogeneous photo Fenton Like process. Under the conditions of metallurgical residue with acid wash (HCl) in dosage of  $8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $0.05 \text{ g L}^{-1}$ , effluent with pH 3.0 adjustment and time of 6 minutes, the advanced oxidative treatment provided 99.25% chemical oxygen demand removals and 75.73% total organic carbon. Thermogravimetric analysis of the chemical sludge revealed the presence of 14% by mass of organic matter in the metallurgical residue, indicating that most of the organic matter present in the cosmetic matrix was oxidized. Infrared spectroscopy analysis found that the small amount of material adsorbed and possibly related to paraffin. With the combined process, advanced oxidation by heterogeneous photo Fenton Like and slow filtration, it was possible to achieve an overall removal of 99.48% COD with a final value of  $255.98 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ , which meets the required state parameters for disposal in water sources. Through these results, the integration of the treatment technologies proved to be satisfactory for the remediation of this recalcitrant matrix, since high removal of the organic matter parameter values was achieved, which may be indicative of the possibility of integration with the treatment technologies conventional.

## 1. Introdução

A indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos surgiu desde a antiguidade, mas com a crescente participação feminina no mercado de trabalho, adquiriu força durante o século XX (TREVISAN, 2011). Os cosméticos não estão voltados somente à beleza e vaidade humana, visto que hoje, eles atuam também como agentes de proteção corporal, capilar e dermatológico (NAUMCZYK et al., 2014). Assim como toda atividade industrial, a geração de resíduos é altamente significativa, e é de fundamental importância a realização de um tratamento adequado, para diminuir os impactos ambientais causados, tendo em vista que a poluição hídrica é um dos problemas mais graves, atualmente (MONSALVO et al., 2014).

A indústria cosmética apresenta diversos produtos, e por consequência uma variedade de composições químicas. Desse modo, os processos de lavagem de reatores, tubulações e linhas de envase, promovem à junção de água com as matérias primas utilizadas para a produção, gerando então, efluentes com baixa biodegradabilidade, com alta carga de matéria orgânica recalcitrante, bem como, níveis elevados de sólidos suspensos, gorduras e óleos. O tratamento convencional aplicado no efluente de cosméticos, de forma isolada, não apresenta eficácia, visto que ao final do tratamento, têm-se concentrações significativas de matéria orgânica (BERGER et al., 2018).

Algumas matérias primas, usadas pela indústria, merecem destaque por participarem da categoria de desreguladores endócrinos (DE). As classes de ftalatos, parabenos e triclosan são usadas como aditivos, conservantes e agentes microbianos respectivamente, e são encontrados em quantidades significativas neste efluente (VIÑAS, 2013; DHILLON et. al., 2015). Esses compostos podem ser absorvidos por via cutânea, podendo ser metabolizados em nível hepático, e partes dos metabólitos excretados pelas fezes e urina. Apesar do mercado da indústria cosmética apresentar-se em ascensão, não são encontrados muitos estudos sobre o tratamento dos efluentes e a aplicação de reuso nos processos industriais (IAVICOLI, et. al., 2009; BERGER, et. al., 2018).

O tratamento via Processos Oxidativos Avançados (POA), se apresenta como alternativa para o aumento da biodegradabilidade e para a degradação da elevada matéria orgânica, com potencial de mineralização ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ânions inorgânicos), ao contrário de alguns processos que só transferem de fase, como a coagulação/floculação, incineração, precipitação, entre outros. Estes processos se fundamentam na geração de

radicais livres altamente oxidantes para promover a degradação de poluentes ( FIOREZE, et. al., 2014; ARAÚJO et al., 2016).

Dentre os processos oxidativos avançados, a remediação via foto Fenton, se apresenta interessante para aplicação em matrizes recalcitrantes. O tratamento se baseia na decomposição do peróxido de hidrogênio, catalisada pelo íon ferroso, gerando o íon férrico e o radical hidroxila, que apresenta um potencial de redução de 2,8 V, e tem como vantagem uma alta reatividade e baixa seletividade (DURIGÁN, et. al., 2012). O íon férrico reage novamente com o  $H_2O_2$ , e com o subsídio de radiação, os íons ferrosos são regenerados com consequente formação de um mol de radical hidroxila (CLARIZIA et al., 2017).

O processo foto Fenton, apresenta como vantagem a possibilidade de utilizar como fonte de radiação artificial, lâmpadas UV-A ( $> 300$  nm), o que se torna interessante para uma aplicação industrial, viabilizando assim o aproveitamento da energia solar, acarretando em menor custo energético. Além disso, há a alternativa de se trabalhar com materiais de baixo custo, como resíduos metálicos que contenham ferro, utilizar meios reacionais com pH próximo a neutro, formação de pouco lodo químico, e ainda recuperar o ferro do meio, para posterior reutilização. As reações de Foto Fenton também podem ser catalisadas por íons férricos, dando lugar ao processo denominado foto Fenton *Like*. Embora cineticamente mais desfavorecida, esta reação leva à geração de espécies radicalares, bem como a regeneração de  $Fe^{2+}$  responsável pelo ciclo catalítico do sistema (CLARIZIA et al., 2017; MOREIRA et al., 2017)

A integração de tecnologias se mostra necessária para matrizes complexas, visto que um único tratamento não é o suficiente para atender as legislações federais, para o descarte adequado. Ao aplicar um tratamento via POA, ocorre na matriz uma diminuição das espécies persistentes, o que melhora as condições de biodegradabilidade, tornando viável a integração de outra tecnologia como polimento final, por exemplo, processos de filtração. A integração de tecnologias para o tratamento é importante, pois é possível suprir as deficiências de um processo, quando aplicado separadamente (MORAIS, et. al, 2006; ZANELLA, et. al., 2010).

Sendo assim, este trabalho visou a remediação de um efluente real proveniente da indústria de cosméticos via foto Fenton, utilizando-se para isto, como fonte de ferro, resíduo metalúrgico proveniente da construção civil. Os resíduos foram caracterizados conforme difração de raios X, fluorescência de raios X, pH do ponto de carga zero, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho. Foi utilizado como fonte

de radiação, um conjunto de lâmpadas de diodo emissor de luz (LED) na cor branca, as quais simulam os espectros da radiação solar. Esperando-se reduzir os valores de alguns parâmetros de controle ambiental, tais como, a Demanda Química de Oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), turbidez, absorvância, fenóis totais e ainda monitorar o oxigênio dissolvido (OD), ferro total solúvel remanescente e peróxido de hidrogênio residual. O lodo químico gerado ao final do tratamento foi analisado através de análises termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Como polimento final, o efluente foi percolado em um filtro constituído por camadas de materiais de baixo custo (resíduos agroindustriais) cascas de arroz, sabugo de milho carbonizado e vermiculita.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo geral, avaliar a máxima eficiência de remoção dos valores de parâmetros de controle ambiental, utilizando materiais de baixo custo, para proporcionar o tratamento de efluente da indústria cosmética, pela tecnologia Foto Fenton seguida de filtração lenta, para polimento final. Foi utilizado radiação na faixa do visível (simulação solar via lâmpadas de Diodo Emissor de Luz -LED), como fonte de ferro resíduos da indústria metalúrgica, e como camadas filtrantes, resíduos agroindustriais (cascas de arroz e sabugo de milho) e o mineral (vermiculita).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Construir o reator fotocatalítico em recirculação.
- Caracterizar o resíduo metalúrgico, usado com fonte de ferro para o sistema catalítico, através das análises de difração de raios X, fluorescência de raios X, pH do ponto de carga zero, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho.
- Propor a remediação do efluente “bruto” da indústria de cosmético via tecnologia de foto Fenton utilizando radiação na faixa do visível (lâmpadas de Diodo Emissor de Luz -LED), com resíduos de ferro da construção civil, bem como verificar as indicações mecanísticas do tratamento.
- Construir o filtro a partir de resíduos agroindustriais, constituídos de cascas de arroz e sabugo de milho carbonizado, e ainda utilizando o mineral vermiculita. Aplicar a tecnologia de filtração, pós tratamento oxidativo avançado, como polimento, avaliando ao final, as concentrações de metais como cádmio, chumbo, níquel, manganês, cobalto e magnésio.
- Avaliar no efluente tratado as reduções dos níveis de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), turbidez, ferro solúvel total residual, peróxido de hidrogênio residual, fenóis totais, absorbância e oxigênio dissolvido.
- Estudar o lodo químico formado durante o tratamento oxidativo avançado, através das análises de termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

### 3. Referencial teórico

#### 3.1 Indústria de cosméticos

O surgimento dos cosméticos se iniciou desde os tempos primitivos, por volta de 30 mil anos atrás, onde o hábito de pintar o corpo e fazer tatuagens, usando terra, cascas de árvores e seivas de plantas, era comum para propósitos religiosos. Ao que tudo indica, foi no Egito que os cosméticos foram usados pela primeira vez. Os egípcios utilizavam o óleo de castor como bálsamo protetor e tomavam banho com misturas perfumadas de cinzas e argila. Também usavam pigmentos para pintar os olhos e o rosto como, por exemplo, o *khol* (minério de antimônio ou manganês), o verde malaquita (minério de cobre) e o cinabre (sulfeto de mercúrio), além de usar extratos vegetais como *henna*. Como símbolo de beleza e vaidade, a Cleópatra surgiu como figura feminina referencial do Egito e conseqüentemente do mundo (TREVISAN, 2011).

A indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC), surgiu com força no início do século XX, quando um grande número de mulheres passou a assumir uma posição no mercado de trabalho. Ademais, o aumento da renda, a longevidade e a qualidade de vida, levaram o ser humano a se preocupar com a aparência. Além disso, o desenvolvimento de novas embalagens, novos produtos e a propaganda publicitária são fatores que levaram ao aumento da produtividade deste setor (SEBRAE/ESPC, 2008; GALEMBECK e GSORDAS, 2009).

Nos últimos anos, o setor de HPPC vem se destacando em relação a outros seguimentos da indústria. O Brasil é o quarto maior consumidor de cosméticos mundial. Somente o Brasil em 2017, exportou um valor de 98,3 milhões de dólares, com destinação a 178 países. O valor correspondente ao consumo brasileiro, em 2017, é equivalente a 32,1 bilhões de dólares. O país apresenta em seu escopo 2718 empresas regularizadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), sendo 154 indústrias no estado de Goiás, e 18 no Distrito Federal (ABIHPEC 2017).

Em uma pesquisa de percepção do setor de cosméticos realizada pela ABIHPEC, 95% dos entrevistados apresentaram uma assimilação positiva com relação ao setor, respaldado pelo bem-estar, saúde e autoestima, bem como na qualidade dos produtos e no desenvolvimento econômico. Os entrevistados acrescentaram ainda que, os produtos de HPPC, são indispensáveis para os cuidados básicos e que promovem um aumento na qualidade de vida (ABIHPEC 2017).

Alguns fatores influenciaram diretamente no crescimento proeminente deste setor, resultando em números significativos. O principal fator está relacionado ao aumento do poder de consumo das classes C e D, visto que o setor é dependente da renda per capita, o que implica em um aumento do consumo, enquanto há um incremento da renda. Outros importantes fatores são a participação crescente da figura feminina no mercado de trabalho, o aumento da expectativa de vida, a cultura difundida dos cuidados com a saúde e o bem-estar, e um aumento da participação do homem neste cenário (HIRACUTA et. al., 2009; ABIHPEC 2017).

O procedimento de fabricação da indústria de cosméticos é relativamente simples, procedendo-se de forma geral em batelada. As principais etapas envolvidas no processo de fabricação são o recebimento de matérias primas, armazenamento, pesagem e separação para a produção de um determinado produto, produção em reatores, análises do controle de qualidade, envase, expedição e carregamento, chegando às lojas e farmácias, para então encontrar o consumidor final. A cerca da demanda de matérias primas, a água é utilizada para a lavagem de reatores, bem como limpeza de outros equipamentos e materiais. Além disso, ela compõe aproximadamente 90% da maioria das formulações, sendo a principal matéria prima de fabricação destes produtos (GTA, 2015).

### **3.2 Efluente da indústria de cosméticos**

A geração de efluentes da indústria de cosméticos configura em torno da utilização da principal matéria prima, a água. Os procedimentos de lavagem de materiais, sanitização de equipamentos, assim como a limpeza das linhas de envase, são processos que demandam elevada quantidade de água, e por consequência geram um alto volume deste efluente. Sendo os efluentes industriais, a principal fonte poluidora de recursos hídricos, o estudo do tratamento deste efluente se torna relevante, visto que, o mesmo apresenta características singulares (FRIHA, et. al., 2014; GTA, 2015).

A indústria de cosméticos apresenta diversos produtos, sendo as principais, os condicionadores capilares, xampus, produtos de coloração, fixadores e modeladores, maquiagem, protetores solares, cremes e loções para pele, perfumes, águas de colônia, sabonetes líquidos, entre outros (GALEMBECK, GSORDAS, 2009). Devido a essa diversidade das linhas de produção, o efluente industrial de cosméticos é muito heterogêneo, no que se refere à composição química (BOGACKI, et. al., 2015).

Entre as principais matérias primas utilizadas para a fabricação de cosméticos, tem-se a água, tensoativos, surfactantes, emolientes, emulsificantes, espessantes, corantes, pigmentos e essências, que uma vez que entram em contato com a água, liberam efluentes com baixa biodegradabilidade e alta concentração de matéria orgânica recalcitrante, representada por carbono orgânico total. Diversas estruturas químicas presentes nestas matérias primas aparecem no efluente final, apresentando características tóxicas, irritantes e/ou corrosivas, que podem acometer diretamente o ecossistema aquático (MELO e MOUNTEER, 2017).

Além disso, algumas classes de compostos presentes neste efluente, apresentam propriedades disruptoras endócrinas, como por exemplo, os parabenos, ftalatos, ácido etileno-diamino tetra acético (EDTA) e o triclosan (SOUZA, et. al., 2014; SU, et. al., 2015; DHILLON et. al., 2015; BERGER, et. al., 2019). Entende-se por disruptores ou desreguladores endócrinos (DE) as substâncias que são externas ao corpo, mas que podem interferir na síntese, secreção, transporte, metabolismo ou eliminação de vários hormônios. O contato com essas substâncias pode ocorrer através da exposição, por inalação ou simplesmente pelo contato com a pele. Para cada tipo de contato, há diferentes ações resultantes, que vão depender da suscetibilidade de cada indivíduo e de sua genética (PONTELLI, et. al., 2016).

A classe dos ftalatos é comumente usada na produção de condicionadores e xampus, como aditivos, concedem textura cremosa ao produto e uma maior fixação à pele. Os principais ftalatos utilizados pela indústria são dibutilftalato (DBF), ftalato de benzil-butilo (BBP), dietilftalato (DEP), di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) e o dimetilftalato (DMP). Esta classe possui uma meia vida de horas após o primeiro contato, podendo ser metabolizados e/ou parte excretada pelas fezes e urina (CASTRO-CORREIA, FONTOURA, 2015; BERGER, et. al., 2019).

Outra classe importante são os parabenos, utilizados como conservantes na indústria de cosméticos, sendo os principais o metilparabeno (MP), etilparabeno (EP), propilparabeno (PP), butilparabeno (BP), isobutilparabeno (IBP), isopropilparabeno (IPP), benzilparabeno (BeP) e heptilparabeno (HP) e seus respectivos sais de sódio. Estas substâncias podem ser altamente absorvidas de forma rápida por via cutânea, podendo ser metabolizados em nível hepático e tendo alguns de seus metabólitos excretados (SOUZA et al., 2014; CASTRO-CORREIA, FONTOURA, 2015; BERGER, et. al., 2019).

De acordo com PARENTE e colaboradores 2015, os xenoestrógenos (como por

exemplo, o bisfenol A - BPA, bifenilpoliclorado – PCB, éteres difenílicos polibromados –PBDE, dicloro difenil tricloroetano - DDT e ftalatos) são compostos químicos, que podem ser naturais ou sintéticos, que atuam no aumento da síntese de estrógeno e endógeno, e por isso podem ser considerados desreguladores endócrinos. Uma das vias de contato desses compostos, é a via cutânea, através do uso diário de desodorantes e loções hidratantes. Estudos apontados neste trabalho mostram que baixas concentrações de parabenos atuam estimulando o crescimento celular anormal quando combinados a outros xenoestrógenos, o que pode estar relacionado ao câncer de mama (TAVARES e PEDRIALI, 2011; VIÑAS, 2013).

O composto que é amplamente utilizado na indústria cosmética é o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA,  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ), com função de agente quelante. Alguns estudos apontam que, esta matéria prima aumenta a absorção dos produtos cosméticos na pele humana, bem como, se apresenta de forma persistente e acumulativa, sendo pouco biodegradável, e ainda apresentando a possibilidade de complexar com metais presentes no meio ambiente (SU, et.al., 2015).

O triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) - fenol) é usado com função bactericida e como agente microbiano, em cosméticos destinados a limpeza como xampus e condicionadores. Sua presença nos corpos hídricos torna-se preocupante, uma vez que em contato com a radiação solar, eles são convertidos em dioxinas (dibenzodioxinas policloradas), que se acumulam no organismo dos animais aquáticos (DHILLON et. al., 2015).

Outros compostos orgânicos que se apresentam potencialmente tóxicos são os etoxilatos, carboxilatos, terpenóides, fenóis e alquilfenóis, toluenos, que apresentam propriedades físico-químicas persistentes, volatilidade e lipofilicidade e que estão sendo introduzidos no meio ambiente em larga escala, e que podem impactar a saúde ambiental por um período de tempo relativamente longo (SILVA, CONFORTI, 2013).

Além das classes de matérias primas apresentadas, há muitas outras que estão em estudo, com relação aos impactos negativos a curto e longo prazo. Esses compostos são considerados poluentes emergentes, os quais por definição são encontrados em matrizes ambientais ou biológicas e que ainda não são monitorados e não estão contemplados na legislação regulatória, mas que são potencialmente perigosos à saúde dos seres humanos e ao meio ambiente. Por este motivo, efluentes que apresentam estes compostos, devem receber o tratamento adequado, atingindo os níveis impostos pelas legislações vigentes, e evitando assim, problemas relacionados aos poluentes

emergentes e suas potencialidades tóxicas e/ou corrosivas (SILVA, CONFORTI, 2013; PONTELLI, et. al., 2016).

### **3.3 Processos Convencionais de Tratamento**

Os processos convencionais de tratamento são divididos em preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar envolve a retirada de sólidos grosseiros e de areia objetivando a proteção de bombas e tubulações, bem como as unidades posteriores de tratamento, sendo aplicados principalmente por gradeamento e desarenadores.

A remoção de sólidos sedimentáveis, é realizada pela etapa de tratamento primário, que é aplicada através da implantação de decantadores primários. Esta etapa visa à retirada de matéria orgânica/inorgânica presente em suspensão, que é denominada posteriormente, de lodo primário. Para aumentar a potencialidade desta etapa, pode ser realizado a adição de agentes químicos, com o intuito de promover a coagulação química. (VON SPERLING, 1996; GERBA e PEPPER, 2019).

O processo de coagulação e floculação é considerado um tratamento primário avançado e se apresenta interessante do ponto de vista econômico, por se tratar de uma técnica relativamente simples, não exigindo maquinário sofisticado e utilizando pouca energia, se tornando então, um método de baixo custo. Este tratamento almeja a retirada de matéria orgânica coloidal e suspensa, que ocorre através da aglomeração destas partículas, seguida da sedimentação (SANTOS, 2007; AMORIN, et. al., 2009; DOTTO, et. al., 2019).

Inicialmente, é empregado reagente químico coagulante em geral sulfato de alumínio ou cloreto férrico, que se hidrolisam em meio aquoso, formando espécies catiônicas de alumínio/ferro, que irão interagir com as partículas coloidais, que são carregadas negativamente, promovendo a formação do floco. Nesta etapa, pode-se utilizar outros agentes, os polieletrólitos (polímeros naturais ou sintéticos) com o intuito de auxiliar na formação do floco. Posteriormente, a agitação lenta do processo, promove a aderência entre os flocos, resultando em flocos maiores e coesos, os quais podem sedimentar em decantadores ou flotar através dos flotores (OLADOJA, et. al., 2016; TEH, et. al., 2016).

Para a remoção de matéria orgânica dissolvida ou em suspensão (a qual a velocidade de sedimentação é muito lenta), aplica-se o tratamento secundário. Nesta fase os tratamentos empregados são via mecanismos biológicos, através de reações bioquímicas realizadas por micro-organismos (bactérias, protozoários, micrometazoários, entre outros). O contato direto destes micro-organismos com a matéria orgânica, promove a conversão dos poluentes em gás carbônico, água e material celular. Em condições anaeróbias, também é produzido metano (CH<sub>4</sub>) (FREIRE, et. al., 2000; DI BERNARDO, 2005; JORDÃO e PESSOA, 2015).

No tratamento aeróbio, os micro-organismos utilizam o oxigênio como acceptor de elétrons, enquanto que a matéria orgânica é assimilada como fonte de energia. Para proporcionar a aeração do meio, pode ser usado aeradores mecânicos, os quais causam agitação na água, ou utilizar o próprio ar atmosférico como fonte de oxigênio. Os sistemas aeróbios mais comuns são lagoas aeradas, filtros biológicos e os sistemas de lodos ativados (VON SPERLING, 1996; NGES e LIU, 2009; METCALF e EDDY, 2015).

O principal tratamento biológico aerado é o sistema de lodos ativados. O princípio básico deste processo ocorre através da biomassa que foi sedimentada, para o fundo da unidade de decantação, e que é recirculada para o tanque de aeração, através de bombas hidráulicas, e assim a concentração de bactérias é aumentada. Por este motivo, é possível obter maiores remoções de matéria orgânica, em um tempo de detenção hidráulica (TDH) em torno de 6 a 8 horas. Em contrapartida, tem-se que o lodo gerado pelo tratamento, é mantido por tempos superiores, ficando em torno de 4 a 10 dias no sistema (JORDÃO e PESSOA, 2015; HAYDAR, et. al., 2007).

Entre os sistemas anaeróbios existem as lagoas anaeróbias, os tanques sépticos, os filtros anaeróbios e os reatores de alta taxa, que são aptos a receber maiores quantidades de carga orgânica por unidade volumétrica, como os reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) ou reatores anaeróbios de fluxo ascendente. Nestes sistemas a matéria orgânica é utilizada como fonte de energia pelas bactérias, as quais trabalham na ausência de oxigênio e utilizam geralmente como acceptor de elétrons o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) (VON SPERLING, 1996; NGES e LIU, 2009; METCALF e EDDY, 2015).

O principal tratamento anaeróbio é o de reator de circulação interna (IC). Este reator consiste na construção de um tanque cilíndrico de altura variando de 16 a 25 metros, baseado estruturalmente em dois reatores UASB. A parte inferior do reator

recebe elevada carga orgânica, onde é misturado com o efluente tratado e o lodo anaeróbio que foram recirculados. Durante o tratamento, a matéria orgânica é convertida em biogás, o qual é coletado através de um separador, e é usado como gás de arraste, que promove a elevação do efluente e do lodo, ao topo do reator. Na parte superior do reator, o biogás é separado, e o lodo mais o efluente tratado, são recirculados para a parte inferior do reator, resultando em um fluxo de circulação interna. A mistura que passou pelo primeiro separador, agora com pouca quantidade de biogás, é levada para a zona de polimento, passando por um segundo separador, onde o restante do biogás é retido e o efluente tratado é retirado do reator IC (HABETS, 1999; SERENO FILHO, et. al., 2013; WANG, et. al., 2017).

Apesar dos sistemas convencionais apresentarem remoções interessantes dos valores de parâmetros ambientais, eles apresentam limitações, como por exemplo, a formação dispendiosa de lodo, o qual concentra parte dos contaminantes não degradados, e que precisam de operações adicionais para a disposição final. Além disso, a presença de matrizes tóxicas e recalcitrantes dificulta a degradação via mecanismo biológico, e na maioria dos casos, promove a inativação e até morte dos micro-organismos (JORDÃO e PESSOA, 2015).

Como complemento aos tratamentos convencionais, tem-se o tratamento terciário. Nesta etapa de tratamento, o objetivo é a desinfecção e remoção de poluentes específicos, como por exemplo, diversos nutrientes (fósforo, nitrogênio, potássio), compostos não biodegradáveis, recalcitrantes e tóxicos, evitando assim, a descarga de efluente em mananciais, com elevadas concentrações destes poluentes. Dentre as técnicas mais estudadas, pode-se citar a adsorção em carvão ativado, *air stripping* (arraste com ar), osmose reversa e os processos oxidativos avançados (POA) (ALMEIDA, et. al., 2015; MAŽEIKIENĖ, 2019).

### **3.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Os efluentes gerados por diferentes setores das indústrias possuem uma composição diversificada, no que se refere à composição química do mesmo. Podendo variar desde compostos inorgânicos e orgânicos, metais e outros poluentes recalcitrantes, configurando assim, poluentes com baixa biodegradabilidade e potencialmente tóxicos. Os processos convencionais, quando aplicados isoladamente, não são suficientes para promover a degradação destes poluentes. Dessa forma, o

tratamento de águas residuárias via processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se como alternativa para diversas matrizes recalcitrantes (SANTOS, et. al., 2016; ANDRADE, et. al., 2017).

Em trabalho realizado por Liz e colaboradores (2017) avaliou-se a degradação fotocatalítica de três hormônios estrogênicos, por fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2$  imobilizado, obtendo remoção de 90% após 60 minutos de tratamento. Gilpavas et. al., 2018, estudou a degradação de efluente da indústria têxtil, através da coagulação química acoplada ao processo Fenton e Foto Fenton (intensificada com ultrassom), obtendo remoções de 82% e 95%, respectivamente, de matéria orgânica por demanda química de oxigênio (DQO), em 90 minutos de tratamento.

Segundo Galvéz e colaboradores 2001, os tratamentos via processos oxidativos avançados, quando aplicados de forma isolada, são adequados para águas residuárias com matéria orgânica por Demanda Química de Oxigênio (DQO) até  $5 \text{ g L}^{-1}$ . Os POA se caracterizam pelo seu potencial de oxidar os contaminantes orgânicos de forma parcial ou total levando-os a ânions inorgânicos,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (no caso de mineralização total), ou por transformá-los em produtos menos tóxicos e mais biodegradáveis (oxidação parcial). Estes tratamentos ocorrem através de reações químicas que envolvem a geração de radicais livres, sendo o principal, o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) (TAO, et. al., 2013; ŠKODIČ, et. al., 2017).

A geração do radical hidroxila pode se dar através de reações, que resultam da combinação de reagentes oxidantes e catalisadores, com ou sem radiação. As vantagens que envolvem a geração desse radical são, a não seletividade do ataque à matéria orgânica, tempo de vida curto e alta reatividade, apresentando um potencial de redução de 2,80 V. Com exceção do flúor, que apresenta o potencial redox de 3,03 V, o radical hidroxila é o que apresenta maior capacidade de oxidação da matéria orgânica (TEXEIRA e JARDIM, 2004; WANG, et. al 2006; RIBEIRO, et. al., 2015; ARAÚJO, et. al., 2016).

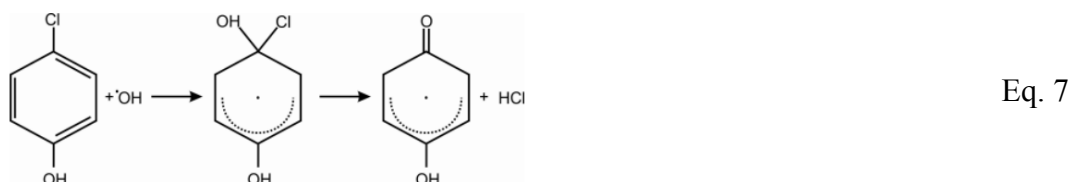
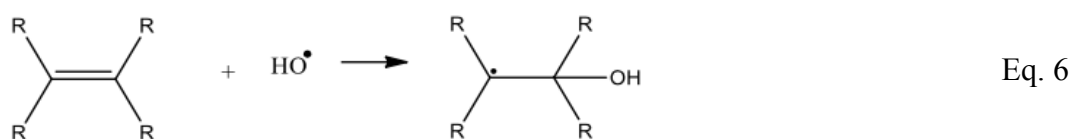
O radical hidroxila pode reagir com a matéria orgânica por diferentes mecanismos, sendo eles o de abstração de hidrogênio, adição eletrofílica ou transferência de elétrons (MARTINS, et. al., 2011; BRITO e SILVA, 2012; LUSTOSA, et. al., 2013; FIOREZE, et. al., 2014).

Na reação por abstração de hidrogênio, os radicais hidroxilas promovem a formação de radicais orgânicos (equação 1), dando início as reações de degradação em

cadeia. O  $\bullet\text{OH}$  pode sofrer recombinação radicalar, gerando peróxido de hidrogênio, que uma vez atacado por um radical orgânico, leva a formação do radical hidroxila e de espécies mais oxidadas (equações 2 e 3). A matéria orgânica radicalar pode reagir com o oxigênio, produzindo radicais peróxidos, como apresentado pela equação 4. Os radicais peróxidos podem atacar a matéria orgânica, formando outras espécies radicalares (equação 5). Após inúmeras etapas de oxidação, os intermediários podem ser degradados até  $\text{CO}_2$ , água e sais inorgânicos (NOGUEIRA, et. al., 2007; FIOREZE et. al., 2014; SERPONE, et. al., 2017)



O mecanismo de adição eletrofílica, ocorre em compostos insaturados, levando a formação de radicais orgânicos, conforme pode ser visualizado pela equação 6. A descloração de espécies clorofenóis, também é interpretada como adição eletrofílica, o que gera íons cloretos (equação 7). Quando a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio não são favorecidas, ocorre a transferência eletrônica, como apresentado na equação 8 (NOGUEIRA, et. al., 2007; FIOREZE, et. al., 2014;).



O ataque da matéria orgânica via radical hidroxila, é promissora para o tratamento de contaminantes persistentes e tóxicos, aplicável ao tratamento de águas residuárias, devido à grande eficiência na rápida mineralização, com taxas cinéticas de  $10^8 - 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , de diferentes espécies químicas de importância ambiental (RIBEIRO, et al., 2015; SERPONE, et al., 2017).

Os tratamentos oxidativos avançados se dividem em duas classes, os homogêneos e os heterogêneos (necessita a presença de um catalisador sólido), os quais podem ser subdivididos por obter subsídio de radiação ou não (RIBEIRO, et al., 2015). Uma Tabela com os tratamentos POA mais explorados, está apresentada a baixo.

**Tabela 1-** Tratamentos via Processos Oxidativos Avançados mais estudados.

Sistema Homogêneo		Sistema Heterogêneo	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup>	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /catalisador
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+/3+</sup>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+/3+</sup> /UV			

Fonte: Adaptado de Fioreze et. al., 2014 e Gonçalves, 2016.

Os tratamentos fotoquímicos se baseiam na produção de radical hidroxila, por meio da fotólise do peróxido de hidrogênio e do ozônio, sendo eles os H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (BASTURK, et. al., 2015; WU, et. al., 2017). Outro método é a fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/UV ou TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), onde a formação de radicais hidroxilas ocorre através da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução de um semicondutor. Neste tratamento, o oxigênio ou o peróxido de hidrogênio, podem atuar como aceptores de elétrons, evitando assim a recombinação eletrônica (LÓPEZ-MUÑOZ, et. al., 2017). As reações de Fenton, Fenton *Like*, foto Fenton e foto Fenton *Like*, (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+/3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+/3+</sup>/UV) são reações que envolvem o ferro II ou III como catalisador (suportado ou não), com o peróxido de hidrogênio, podendo ou não utilizar a radiação (WANG, et. al., 2016; CLARIZIA et al., 2017).

Os POA de um modo geral apresentam como vantagem a versatilidade, pois apresenta a possibilidade de integração com tecnologias convencionais, para o pré ou pós-tratamento (aplicado como polimento), modificando estruturas químicas, transformando-as em espécies inócuas (mineralização). Além disso, ocorre a

decomposição dos reagentes oxidantes, em espécies de menor impacto ambiental (PIGNATELLO, et al., 2006; ARAÚJO et. al., 2014).

Como desvantagens vale ressaltar o custo operacional, alto custo dos reagentes químicos (oxidantes e catalisadores), mão de obra qualificada e o custo energético. Entretanto há a viabilidade de redução do custo energético, visto que a radiação solar pode assumir este papel, além disso, o desenvolvimento de catalisadores de menor custo pode viabilizar a aplicação dessas técnicas (PIGNATELLO, et al., 2006; ARAÚJO et. al., 2014).

### 3.4.1 Reagentes de Fenton e Fenton Like

Dentre os processos oxidativos avançados, o tratamento via Fenton merece destaque, por utilizar reagentes de menor custo e menor toxicidade. Este processo foi proposto pela primeira vez por Henry John Horstman Fenton em 1894, que observou a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio, na presença de íons ferrosos. O tratamento via Fenton clássico, ocorre através da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio através do íon ferroso, sendo oxidado a ferro III, gerando o radical hidroxila; esta reação pode ser observada pela equação 9 (AGUIAR e FERRAZ, 2007; YOUSSEF et. al., 2016; LIMA et. al., 2018).



A formação do íon férrico apresenta como possibilidade, a precipitação na forma de hidróxido férrico -  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que é insolúvel e que pode propiciar a uma coagulação/floculação indesejada. Diante disso, é necessário que o pH do meio seja acidificado, tendo em vista que, os íons hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) formados pela reação 9 irão reagir com os íons hidrônios ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) resultantes da acidificação, formando água, e assim deslocando o equilíbrio para a formação do radical hidroxila, como apresentado pela equação 10. Esta etapa é conhecida como fase 1 do processo (HUANG et. al., 2017; LIMA, et. al., 2018; RICARDO, et. al., 2018).



A segunda etapa do ciclo catalítico envolve a reação do ferro III com o peróxido de hidrogênio, a qual forma-se o radical hidroperoxila, que apresenta menor potencial de redução, sendo 1,42 V. Desse modo, ao final desta reação, pode-se observar o

decaimento do pH, devido a geração dos íons  $H^+$ , conforme pode ser visualizado pela equação 11. A fase 2 da reação de Fenton, também é conhecida como a fase lenta do processo, devido a sua constante de velocidade ser menor, comparado com a fase 1 (BAUTISTA et. al., 2014; MIRZAEI, et. al., 2017; LEIFELD, et.al., 2018).



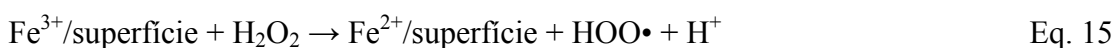
Outras possíveis rotas para regeneração de íons ferrosos podem ocorrer através da reação dos íons de ferro III, com o radical hidroperoxila equação 12, com um radical orgânico (equação 13) ou com o ânion radical superóxido (equação 14) (NIDHEESH, et. al., 2013; OTURAN e AARON, 2014).

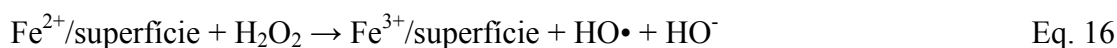


O ferro II pode ser utilizado como catalisador na forma de um sal (como por exemplo, o sulfato ferroso heptahidratado –  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) ou na forma de um mineral como o óxido de ferro II ( $FeO$ ), caracterizando-se assim, as reações de Fenton homogêneas e heterogêneas, respectivamente.

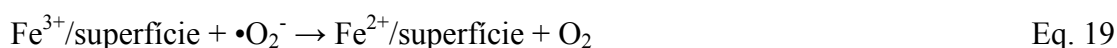
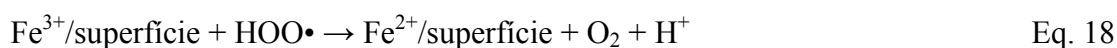
A equação 11, também constitui o processo conhecido por reação do tipo Fenton ou Fenton- *Like*. As reações de Fenton *Like* podem utilizar como catalisador alguns metais, como o ferro III, o qual apresenta cinética lenta em referência ao ferro II, sendo gerados inicialmente os radicais hidroperoxila. O ferro III pode ser usado na forma de um sal, como o cloreto férrico-  $FeCl_3$  (caracterizando o processo homogêneo), ou na forma de um mineral ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , sendo o processo heterogêneo) (WANG, et. al., 2016; CHEN, et. al., 2017; LEIFELD, et. al., 2018).

Tratando-se das reações via Fenton *Like* heterogêneo, tem-se que o  $H_2O_2$  passa pela superfície de ferro III, decompondo-se e formando radical hidroperoxila e ferro II suportado. A superfície de ferro II reage novamente com o peróxido de hidrogênio, regenerando o ferro III com conseqüente formação de radical hidroxila. Estas reações podem ser observadas pelas equações 15 e 16 (WANG, et. al., 2016; CHENG, et. al., 2018).





É importante salientar que, para as reações de Fenton *Like* heterogêneo, a restauração de ferro II em superfície no sistema, provoca um aumento na velocidade de formação de radicais hidroxilas, sustentando o processo de degradação dos poluentes de interesse. Este processo ocorre através da reação de ferro III suportado, com o radical hidroperoxila e sua espécie em equilíbrio o radical ânion superóxido ( $\text{HOO}\cdot$  e  $\cdot\text{O}_2^-$ ) restabelecendo assim, a superfície de ferro II. A reação 17 apresenta o equilíbrio químico e as equações 18 e 19 a etapa de regeneração (HE, et. al., 2016; NIU, et. al., 2018).



Entre as vantagens do processo Fenton e Fenton *Like*, é relevante citar que, o ferro constitui aproximadamente 5% da crosta terrestre, sendo o quarto elemento e o segundo metal mais abundante na natureza, e por este motivo, é um metal de baixo custo. O processo exige uma engenharia simples, e não necessita de condições de temperatura e pressão extremas. Uma das limitações deste tratamento envolve a formação de complexos estáveis entre o ferro e compostos orgânicos presentes na matriz a ser tratada, e que são responsáveis pelo aprisionamento do ferro, não participando do ciclo das reações de Fenton e Fenton *Like*.

Estes complexos são, em geral, fotoativos, e esta limitação pode ser superada ao aplicar o processo Foto Fenton. Ainda como desvantagens, há a formação excessiva de lodo químico, devido à dualidade do reagente de Fenton/coagulação-floculação, o que implica em etapas adicionais de tratamento da fase sólida gerada. Apesar disso, o processo apresenta alta eficiência na degradação da matéria orgânica para diversas matrizes poluentes (PEREIRA e FREIRE, 2005; MANENTI, et. al., 2015; QUEIROZ, et. al., 2016).

### 3.4.2 Foto Fenton e Foto Fenton *Like*

O processo foto-Fenton se difere das reações de Fenton através da incidência de radiação na faixa do UV-Vis (315 a 450 nm), que provoca a fotólise dos complexos de

ferro III formados no meio. Por consequência, ocorre a geração de um adicional de radicais hidroxilas, sendo este o diferencial com relação ao reagente de Fenton. A decomposição do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ocorre através da catálise transcorrida pelo ferro presente no meio, que pode ser na forma iônica e/ou matriz sólida (minerais tais como, hematita, magnetita, goetita, ilmenita, entre outros) (BRILLAS, 2014; CLARIZIA et al., 2017; GIANNAKIS, 2019).

Inicialmente, ocorre a reação de fase 1 do processo de Fenton clássico, onde há a formação do radical hidroxila (•OH) e por consequência, ocorre à oxidação do ferro II para o ferro III, em condições ácidas, levando a um deslocamento do equilíbrio químico para a formação de radicais •OH (apresentada anteriormente pela equação 10). Em um segundo momento, os íons férricos presentes em água, formam os aquo-complexos de ferro III, que uma vez que absorvem radiação, é foto-reduzidos a íons ferrosos. E em razão disso, ocorre à geração do radical hidroxila, como pode ser observada pelas equações 20 e 21 (BRILLAS, 2014; LIU, et. al., 2018; RICARDO, et. al., 2018).



O processo foto Fenton ocorre através da transferência de cargas entre um metal e um ligante, formando então complexos de ferro II e III, que ao serem irradiados desencadeiam a formação do radical hidroxila (GIANNAKIS, 2019). Estes ligantes são geralmente, bases de Lewis que apresentam a possibilidade de formar complexos. Sendo assim, pode ocorrer a recuperação de ferro II, através da foto-redução destes complexos, posto que os íons férricos formam complexos estáveis e/ou pares de íons com carboxilatos e policarboxilatos, no entanto, os mesmos são fotoativos. As reações podem ser observadas pelas equações 22 e 23

.Além disso, o peróxido de hidrogênio ao sofrer fotólise (se radiação UV utilizada, emitindo em comprimento de onda < 280 nm), pode gerar dois mols de radicais hidroxilas, como apresentado pela equação 24. (DANESHVAR e KHATAEE, 2006; GIANNAKIS et al., 2016; PÁRAMO-VARGAS, et. al., 2016).

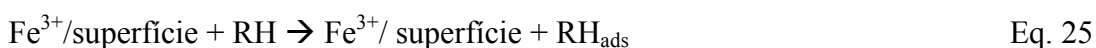


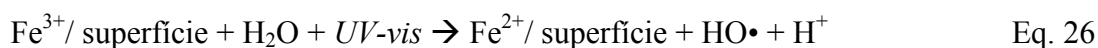
Alguns outros metais estão sendo extensivamente estudados, como catalisadores para substituir o ferro II, este processo é denominado de foto Fenton *Like*. Os íons férricos, por exemplo, podem desencadear as reações de formação de radicais, que resultam em reações de Fenton em cadeia. Outros materiais utilizados que permitem a ocorrência deste ciclo catalítico no sistema são  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ , a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), óxidos de ferro ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ferro de valência zero. Estes processos podem ser homogêneo ou heterogêneo, e a diferença entre eles compreende nas localidades em que as reações ocorrem (GHISELLI et al., 2004; BAUTISTA et al., 2014; REZAEI e VIONE, 2018).

No processo Foto Fenton *Like* homogêneo, as reações transcorrem a partir do ferro III, que em água forma o complexo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , sendo o principal precursor da formação de radicais hidroxilas (apresentadas anteriormente pelas equações 20 e 21). A partir dos íons de ferro II, tem-se a geração de radical hidroxila, através da reação clássica de Fenton (equação 10), fundamentando então o ciclo catalítico entre ferro II e III. Neste processo, a catálise pode se decorrer mediante uma combinação de íons metálicos, complexos ou ligantes orgânicos, e ocorre por toda a extensão da solução. (LIU et.al., 2015; REZAEI e VIONE, 2018).

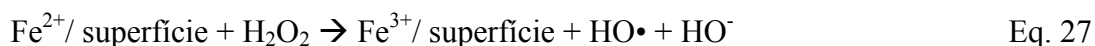
Já o processo foto Fenton *Like* heterogêneo, se dá através da superfície do catalisador, sendo que neste caso, há a probabilidade da ocorrência do processo de difusão e de adsorção na superfície do mesmo, o que torna significativa para a obtenção de maiores remoções de matéria orgânica. Alguns catalisadores atribuem a sua atividade catalítica por meio da dissolução dos íons metálicos advindos da superfície, ao mesmo tempo em que, outros executam este papel através dos sítios ativos presentes na superfície. Alguns catalisadores utilizados são os óxidos de ferro ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e as superfícies metálicas (por exemplo,  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ ) (KWAN et. al., 2003; CLARIZIA et al., 2017; GIANNAKIS, 2019).

Neste processo a geração de radicais hidroxilas ocorre através da ativação do peróxido de hidrogênio pela superfície do catalisador. A matéria orgânica desloca-se pela superfície mineral, e em um primeiro contato, esta pode ser adsorvida, como apresentado pela equação 25. A água ao passar pela superfície de ferro III, na presença de radiação, proporciona a redução de ferro III para ferro II, com conseqüente formação do radical hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ), conforme a equação 26 (LIN, et. al., 1998; XU, et. al., 2013; WANG, et.al., 2016; CHANGOTRA, et. al., 2018).



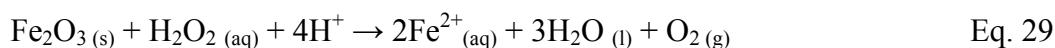


O peróxido de hidrogênio entra em contato com a superfície de ferro II, e é reduzido a radical hidroxila, e o ferro II da superfície é oxidado a ferro III, como destacado pela equação 27. E por fim, a matéria orgânica adsorvida ou em solução, é atacada pelo radical hidroxila, formando outros produtos de degradação (equação 28) (XU, et. al., 2013; WANG et al., 2016; CHANGOTRA, et. al., 2018).



Assim como para as reações de Fenton *Like* heterogêneas, a restauração da superfície de ferro II apresenta-se relevante, para o processo foto Fenton *Like* heterogêneo, uma vez que, as reações partindo de ferro II se mostram com velocidade cinética maior, comparadas ao ferro III. Desta forma, a produção de radicais hidroxilas, é favorecida através da superfície de ferro II. As reações de regeneração do ferro II foram apresentadas anteriormente pelas equações 17, 18 e 19. É importante destacar que, devido ao processo de fotólise dos complexos de ferro III, tem-se a recuperação de ferro II no sistema, acarretando em menores concentrações de catalisadores, comparadas ao processo Fenton e Fenton *Like* (XU, et. al., 2013; NIU, et. al., 2018).

Em catalisadores sólidos, como por exemplo, a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), tem-se a possibilidade do peróxido de hidrogênio, aliado ao meio ácido, promover uma dissolução redutiva de ferro II para o meio homogêneo, conforme a equação 29. Esta é outra importante via de formação de íons ferrosos em meio aquoso, o que contribuem significativamente com a remoção da matéria orgânica, por meio das reações homogêneas, partindo de cinéticas mais elevadas, propiciadas pelo ferro II (FIRAK, 2015).



Alguns fatores podem limitar o processo Foto Fenton e Foto Fenton *Like*, como por exemplo, efluente com elevada quantidade de sólidos suspensos ou efluentes de alta coloração. A presença de sólidos suspensos e de cor prejudica a irradiação do efluente por toda a sua extensão. Além disso, nestes processos pode haver a formação de intermediários, os quais podem absorver fortemente a radiação incidente, competindo com os aquo-complexos, impedindo assim o ciclo catalítico das reações de

Fenton e foto Fenton (JIA, et. al., 2017; COSTA, et. al., 2018). A principal vantagem deste processo envolve a possibilidade de trabalhar com comprimentos de onda maiores, uma vez que o ferro III pode ser fotoreduzido com a incidência de radiação na região do UV-Vis, permitindo a utilização do sol, como fonte de radiação (CLARIZIA, et. al., 2017).

### 3.4.3 Fotocatálise heterogênea

Ao se utilizar catalisadores sólidos para a remediação de águas residuárias, via processo foto Fenton *Like* heterogêneo, menciona-se a possibilidade de ocorrer simultaneamente, outro processo oxidativo avançado, a fotocatálise. O princípio fotocatalítico se baseia na energia do fóton, o qual incide a superfície do catalisador, e possui energia maior ou igual a do *band gap* (energia mínima entre os níveis de menor e maior energia, banda de valência - BV para a banda de condução -BC, respectivamente), o que provocará uma transição eletrônica entre as bandas. Dessa forma, o elétron é promovido da BV para a BC, formando sítios oxidantes e redutores, que são capazes de catalisar reações, que vão oxidar a matéria orgânica à CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes, que podem ser adsorvidas na superfície do material, pelos sítios ativos (DONG, et. al., 2015; LÓPEZ-MUÑOZ, et. al., 2017).

Os catalisadores podem ser classificados quanto a sua condutividade elétrica, em três tipos, sendo os condutores, os quais apresentam os níveis de energia contínuos não existindo separação entre BC e BV, os semicondutores são os catalisadores que exibem certa descontinuidade entre as bandas de energia, sendo que os elétrons da banda de valência conseguem alcançar a banda de condução. E tem-se ainda os não condutores, os quais apontam descontinuidade entre as bandas de energia, e que os elétrons não conseguem alcançar a promoção eletrônica (VALVERDE, et. al., 2016).

Para a escolha do catalisador, os semicondutores se tornam mais interessantes, em vista de que há a possibilidade da promoção eletrônica de uma banda de menor energia, para outra de maior energia, além disso, os materiais condutores dissipam muito rápido a energia que seria utilizada para a fotodegradação. Outras características para um bom semicondutor é a elevada área superficial, tamanho uniforme das partículas, não apresentar toxicidade e insolubilidade em água. Materiais sólidos como,

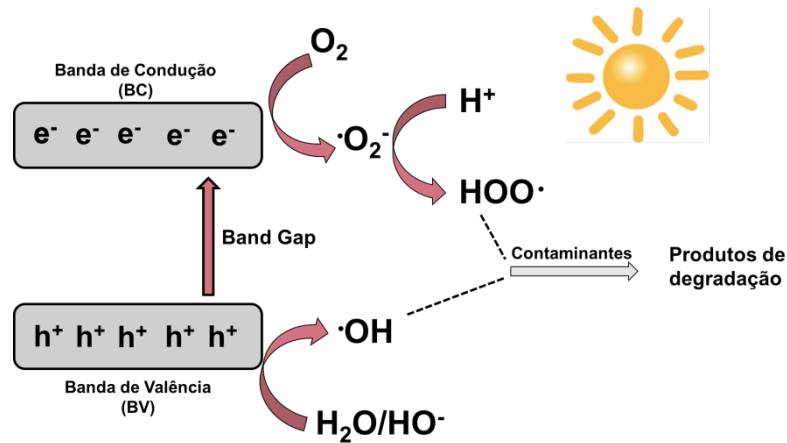
TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entre outros, são utilizados como catalisadores (SILVA, et. al., 2012; GAYA, 2013; VALVERDE, et. al., 2016).

O processo de degradação da matéria orgânica via fotocatalise pode decorrer-se através de mecanismos direto ou indireto. Na fotocatalise direta, os poluentes de interesse são degradados pela superfície do catalisador, através das lacunas geradas no decurso da excitação eletrônica. Já o mecanismo indireto ocorre durante o ataque do radical hidroxila que foi produzido na superfície do semicondutor. O mais provável é que ocorra integração entre os dois mecanismos, sendo um majoritário perante o outro. Se houver concentração de poluentes orgânicos sobre a superfície do catalisador, prevalece o mecanismo direto, e caso haja a adsorção de água pelos sítios ativos do catalisador, o mecanismo indireto predomina, através do ataque dos radicais hidroxilas (GAYA, 2013; DONG, et. al., 2015).

Na fotocatalise, a incidência de radiação UV-Vis na superfície de um óxido, como por exemplo, a hematita, que apresenta *band gap* de 2,3 eV, excita um elétron da banda de valência (BV) que vai para a banda de condução (BC) do fotocatalisador, ocasionando na formação de um sítio ativo, chamado de lacuna (h<sup>+</sup>), como pode ser observado pela equação 30 (CHAN, et.al., 2015; RIBEIRO, et. al., 2015; MARQUES, et. al., 2017).



Uma vez gerado o par h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> (lacuna/elétron), o processo de oxidação e redução na superfície é viabilizado. A geração de radicais oxidantes caracteriza o mecanismo indireto, e pode decorrer de duas formas, conforme esquematização apresentada pela Figura 1 (CHAN, et.al., 2015; FIEDLER et al., 2017; MARQUES, et. al., 2017).



**Figura 1** - Esquema de reação por fotocatalise heterogênea, para a geração de radicais hidroxilas.

Pelo mecanismo indireto, a água ou os íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), ao passar pela lacuna são oxidados, levando a formação de radicais hidroxilas, como apresentado pela equação 31. E numa segunda via, o oxigênio pode capturar o elétron da banda de condução, sendo reduzido ao ânion radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ); esta reação pode ser observada pela equação 32 (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZIOLLI, et. al., 1998; VARGAS et. al., 2018).



O ânion radical superóxido pode reagir com os íons hidrônios provenientes da água, formando o radical hidroperoxila (equação 33). O radical  $\text{HOO}\bullet$  pode reagir com outro radical, levando a formação de peróxido de hidrogênio, como observado na equação 34. Uma via adicional é a reação do radical hidroperoxila com o ânion radical superóxido, originando o íon  $\text{HOO}^-$ , dando sequência a formação de peróxido de hidrogênio, como pode ser observado pelas equações 35 e 36 (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; DONG, et. al., 2015).





A partir do peróxido de hidrogênio, há a formação de radicais hidroxilas. Esta geração de radicais pode se dar através da captura do elétron da banda de condução, e pela reação com o ânion radical superóxido; estas reações seguem pelas equações 37 e 38 (ZIOILLI, et. al., 1998; TEODORO, et. al., 2017). O radical hidroxila pode atacar a matéria orgânica em solução e/ou matéria orgânica/intermediários de degradação, que podem ser adsorvidos pela superfície, via os sítios ativos gerados durante a excitação do semicondutor, como apresentada na equação 39, (OPPENLÄNDER, 2007; RIBEIRO, et. al., 2015; TANG, 2016).

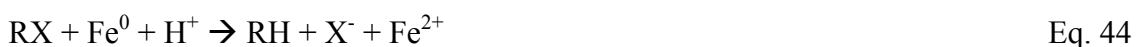


Pelo mecanismo de Langmuir, mecanismo direto, a lacuna formada é preenchida por uma molécula orgânica/intermediários de degradação que pode ser adsorvida sobre o catalisador (em estado excitado) vindo a sofrer oxidação, formando produtos mais simples e regenerando o catalisador ao final do processo (equação 40 e 41). A molécula orgânica em estado excitado pode capturar um elétron da banda de condução do semicondutor se neutralizando, o que acarreta numa menor eficiência do processo, como apontado pela equação 42. O processo de adsorção e dessorção da matéria orgânica e/ou intermediários de degradação podem ser observados pela equação 43 (SILVA, et. al., 2012; TANG, 2016).



A degradação da matéria orgânica em meio ácido, também pode se dar através da lixiviação de ferro para o sistema, promovendo uma oxidação do metal, o que permite a liberação de elétrons do semicondutor para o sistema. Os elétrons liberados no

sistema podem ser utilizados para a redução de estruturas da matéria orgânica (degradação redutiva). A equação 44 apresenta o processo de degradação redutiva de ferro zero, com um haleto de alquila (SANTOS, et. al., 2016).



A escolha da relação entre catalisador e radiação pode contribuir com melhores eficiências no processo, tornando-o mais vantajoso, uma vez que pode favorecer o processo de degradação. A utilização de sistemas que permitem sistemas aerados minimiza a recombinação eletrônica e contribui para o aumento de espécies reativas, viabilizando esta técnica (VARGAS, et. al., 2018).

Outra vantagem é a possibilidade de utilizar a radiação solar como fonte de energia, devido aos *band gaps* localizados em comprimentos de energia da região do visível. Uma das limitações deste processo é a dificuldade de penetração de radiação em certas matrizes (com alta concentração de sólidos suspensos). Além disso, há a dificuldade de separação do catalisador (quando em sistemas em suspensão) e o efluente tratado, uma vez que, necessita de uma etapa de separação ao final do processo, como por exemplo centrifugação, filtração ou sedimentação.

Por outro lado, o catalisador em suspensão proporciona maior superfície de contato, o que permite maior aproveitamento de energia (fótons), que são emitidos pela fonte de radiação. Dessa forma há a obtenção de maiores eficiências do processo (BORGES, 2015; LOPES, et. al., 2015; DONG, et. al., 2015).

#### 3.4.4 Óxidos de ferro empregados como catalisadores

Os óxidos de ferro são de ocorrência natural e se encontram em abundância na crosta terrestre. Existem um total de 16 diferentes tipos de óxidos, entre eles, os mais comuns são a goetita, hematita, magnetita, wuestita, entre outros, que podem ser também hidróxidos de ferro ou oxi-hidróxidos de ferro, onde o ferro está ligado pelo oxigênio e/ou pela hidroxila (O e/ou OH). Na maioria dos tipos de óxidos, o ferro está no estado de oxidação +3, com exceção aos compostos FeO, Fe(OH)<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que contém ferro II em sua estrutura (SILVA, et. al., 2015).

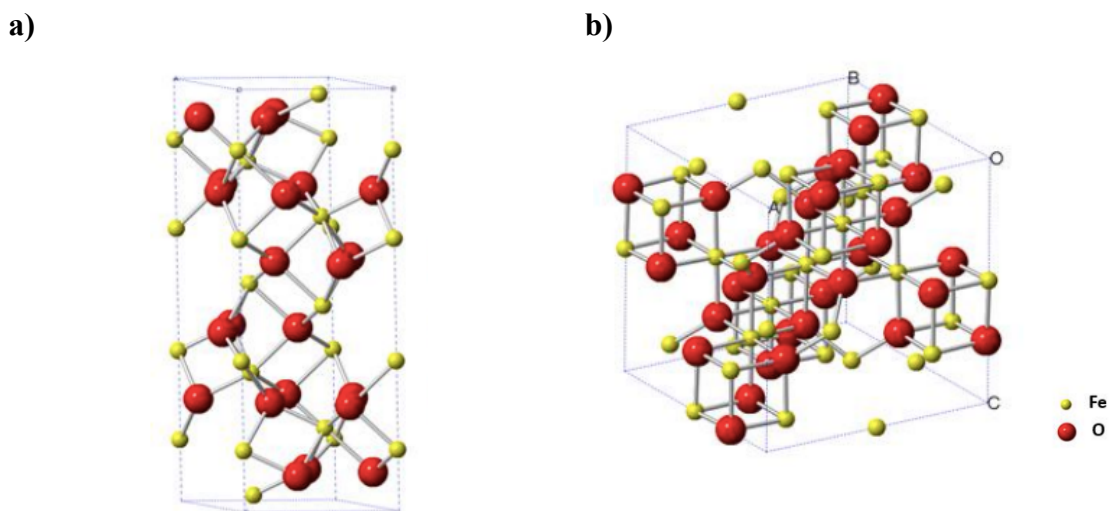
Os óxidos de ferro se apresentam normalmente, em arranjos hexagonais ou cúbicos, onde os interstícios são preenchidos com ferro de valência II ou III predominando uma coordenação octaédrica ou tetraédrica (OLIVEIRA, et. al., 2013).

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é amplamente estudada como catalisador em reações de Fenton heterogêneas. É um óxido do tipo espinélio inverso, com fórmula química de  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}} \text{O}_4$ , ou seja, consiste em íons de  $\text{Fe}^{2+}$  ocupando apenas sítios tetraédricos e íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando sítios tetraédricos e octaédricos numa célula unitária. Além disso, a magnetita é considerada um semicondutor, e apresenta um *band gap* na faixa de 2,12 – 2,84 eV, o que propicia a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea (PEREIRA, et. al., 2012; PARKINSON, 2016; GOBARA, et. al., 2016; BAGBI, et. al., 2017).

No processo Fenton, este material ganha destaque devido as suas características como o comportamento ferromagnético o que facilita no processo de separação sólido/líquido, e devido à presença de ferro II em sua composição, o que aumenta a eficiência de produção de radicais hidroxilas via Fenton. Além disso, tem-se a possibilidade de modificação estrutural por diferentes metais de transição o que pode proporcionar sistemas mais ativos (PEREIRA, et. al., 2012; POURAN, et. al., 2014).

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é o principal minério presente em jazidas de ferro. Sua estrutura cristalina é hexagonal, consistindo em átomos de ferro envoltos de seis átomos de oxigênio. Segundo Mishra e Chun (2015), a hematita é antiferromagnética em temperaturas menores que 260 K e pouco ferromagnética em temperatura ambiente, além de ser um semicondutor, apresentando *band gap* em torno de 2,0 a 2,2 eV. Isto implica que, este material se torna interessante para a aplicação de fotocatalise heterogênea, uma vez que absorve fortemente o espectro da luz na região [UV-vis](#) (POURAN, et. al., 2014; MA e CHEN, 2018).

As estruturas cristalinas da hematita e magnetita podem ser visualizadas na Figura a seguir.



**Figura 2** - Estrutura cristalina dos óxidos de ferro. a) hematita e em b) da magnetita. *Fonte: Zhu et. al., 2016.*

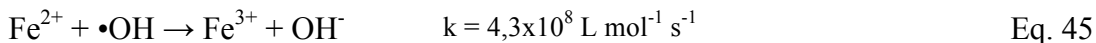
Em estudo realizado por Ye e colaboradores (2019), foi proposto a síntese da hematita em um sistema romboédrico, para aplicação em fotocatalise heterogênea. O material apresentou eficiência de 91% para a degradação do bisfenol A (30 mg L<sup>-1</sup> iniciais), usando 1 g L<sup>-1</sup> de hematita, em uma faixa de pH entre 6 – 8, em 6 horas de tratamento, utilizando para isto uma simulação da luz solar. Huang e colaboradores (2017) também avaliou a remoção de bisfenol A (20 μmol L<sup>-1</sup> iniciais), através do processo de foto Fenton heterogêneo modificado de magnetita e ácido etileno diamino di-succínico (EDDS), alcançando degradação de 70% do composto alvo, nas condições de 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,2 g L<sup>-1</sup> de magnetita, 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de EDDS, pH 6,2 em torno de 11 horas de tratamento.

### 3.4.5 Efeito da concentração do catalisador

Para as reações de Fenton e foto Fenton, ou Fenton *Like*, a relação entre catalisador e oxidante, ou seja, ferro e peróxido de hidrogênio representa o aporte de radicais hidroxilas, sendo então determinante no processo de degradação (DUKKANCI, et. al., 2014). Para os processos de tratamento homogêneos, a alta concentração do catalisador de ferro, pode resultar em alta geração de lodo químico, necessitando assim, de etapas adicionais para a remoção do mesmo. Além disso, há a preocupação de atingir os limites impostos pelas legislações vigentes, de concentração deste metal, para o descarte adequado (15 mg L<sup>-1</sup>) (WANG, et. al., 2016).

A geração excessiva de íons ferrosos nos processos homogêneos pode promover

inibição da taxa de degradação, uma vez que, eles competem com o carbono orgânico pelo radical hidroxila e, portanto, na ausência de substrato, os íons ferrosos serão oxidados, levando a formação de íons férricos, como apontado pela equação 45 (ALATON, 2004; DUKKANCI, et. al., 2015; LIU et.al., 2015).



Os íons ferrosos também podem reagir com o radical hidroperoxila, gerando íons férricos e por consequência, liberando oxigênio molecular e íons  $\text{H}^+$ , podendo acidificar desordenadamente o meio, como pode ser observado pela equação 46. A geração excessiva de ferro III no sistema corrobora com menores cinéticas de reação. (RABELO, et. al., 2004; BAÑUELOS et al., 2014; FIOREZE, et. al., 2014).



Para os processos heterogêneos, as reações que regeneram o ferro II em superfície, se apresentam interessantes (mesmo que ocorra o consumo de radical hidroperoxila e radical ânion superóxido), pois a cinética de reação partindo de ferro II é maior comparada com a reação partindo de ferro III. Portanto as reações 17, 18 e 19 apresentadas anteriormente pelo tópico “reagente de Fenton e Fenton *Like*”, tornam-se relevantes para o processo heterogêneo, impulsionando a geração de radicais hidroxilas. Outra questão importante, com relação ao catalisador sólido é a possibilidade de reciclagem deste material, no entanto, a eficiência do catalisador é afetada pela lixiviação do metal para o meio, que pode resultar em uma desativação do catalisador (NIDHEESH, et.al., 2013; WANG, et. al., 2016).

### 3.4.6 Efeito da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$

Uma vez que a relação entre ferro II e/ou ferro III e peróxido de hidrogênio é importante, para manter a eficácia no processo de degradação, a concentração de peróxido de hidrogênio torna-se um parâmetro relevante para estudo.

A taxa de degradação da matéria orgânica diminui quando há uma elevada concentração de peróxido de hidrogênio, pois este reagente em excesso, pode reagir com os radicais hidroxilas, levando a formação do radical hidroperoxila ( $\text{HOO}\bullet$ ), o qual apresenta potencial de redução menor ( $E^\circ = 1,42 \text{ V}$ ). Esta reação pode ocorrer tanto para

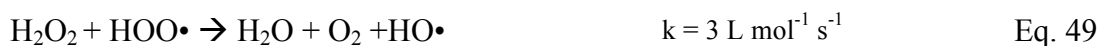
sistemas homogêneos, quanto para heterogêneos, e pode ser observada pela equação 47 (BAÑUELOS et al., 2014; WANG, et. al., 2016).



A decomposição do peróxido de hidrogênio via superfície de ferro (como por exemplo, em óxidos de ferro), também é possível através de uma via não radicalar. O excesso de peróxido de hidrogênio, pH neutro ou elevadas temperaturas do processo (40-50 °C) promovem a conversão direta, em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, conforme equação 48.



A elevada concentração de peróxido de hidrogênio, também pode proporcionar a formação do radical hidroxila, em sistemas homogêneos e heterogêneos. A primeira via, decorre-se através da reação entre o peróxido de hidrogênio com o radical hidroperoxila, formando radical hidroxila, água e O<sub>2</sub>, conforme apresentado pela equação 49.



A segunda via, envolve a geração dos radicais hidroxila, a partir da reação entre o peróxido de hidrogênio com radicais orgânicos, formados pelo meio reacional, através da transferência de elétrons, conforme pode ser visualizado pela equação 50 (MALIK, et. al., 2018).

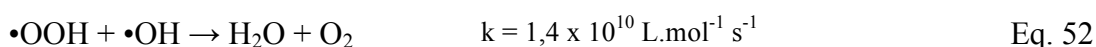
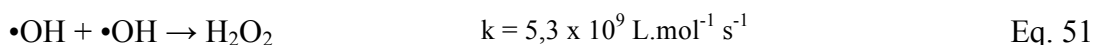
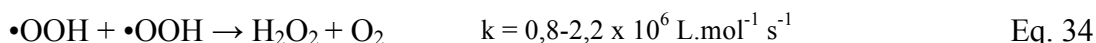


Outras reações de inibição do processo Fenton e foto Fenton, podem ocorrer em sistemas homogêneos, e estas estão apresentadas abaixo (BAUTISTA, et. al., 2014; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; PATAQUIVA, ZEA, RAMIREZ, 2017).

Recombinação dos radicais hidroxilas, regenerando o peróxido de hidrogênio, como já foi apresentada pela equação 34.

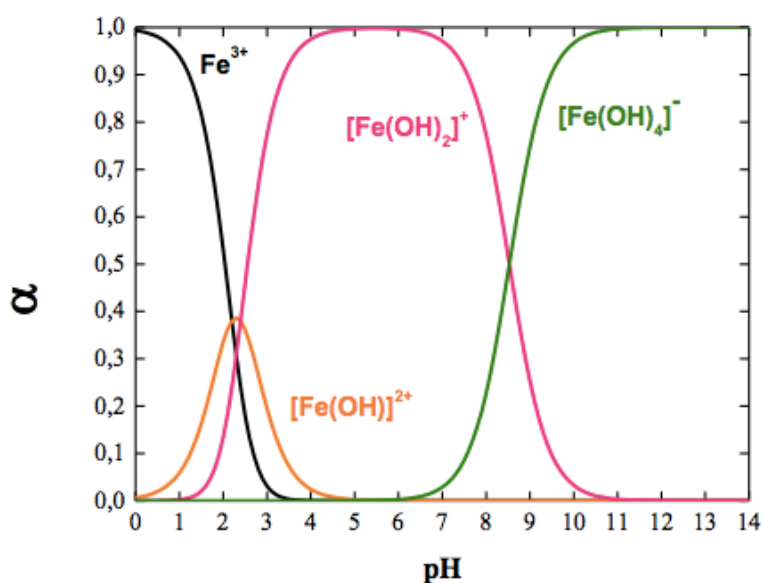
Reação entre dois radicais hidroperoxila, gerando peróxido de hidrogênio, como apontado pela equação 51.

A reação entre os radicais hidroxila e hidroperoxila formando água e oxigênio, apresentado pela equação 52.



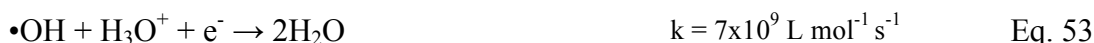
### 3.4.7 Efeito do pH

Em diversos trabalhos, foram estudados a influência do pH sobre o processo de degradação via Fenton e foto Fenton homogêneas. Este parâmetro é determinante na eficácia do tratamento. Conforme a especiação de ferro III, apresentada pela Figura 3, verifica-se que a partir do pH 3,0 oxí-hidróxidos de ferro III amorfos podem precipitar lentamente, promovendo o aumento da turbidez e/ou gerando uma coloração característica marrom/alaranjada (LABRIOLA, 2017).



**Figura 3** - Gráfico da distribuição das espécies de ferro III. *Fonte: LABRIOLA, 2017.*

Para valores de pH muito baixos, a fotoatividade dos complexos de ferro é baixa, desfavorecendo o processo. Em valores de pH menores que 2,5 a velocidade de degradação diminui, pois, os íons hidrônios podem sequestrar os radicais hidroxilas, como indicado na reação 53, o que inviabiliza a remediação dos poluentes orgânicos (STROPARO, et.al., 2016; WANG, et. al., 2016).



Além disso, trabalhando com valores de pH extremamente ácidos, pode acarretar na protonação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formando uma espécie transiente do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ). Esta espécie apresenta maior estabilidade que o peróxido de hidrogênio, e pode ainda reagir por oxidação, condensação catalisada por ácido e/ou rearranjo, o que promove redução da reatividade do peróxido de hidrogênio com os íons de ferro II e III. Esta reação está apresentada pela equação 54 (CLARK, 2012; BOKARE, et. al., 2014; BAÑUELOS et al., 2014; TANG, 2016).



Portanto, os maiores níveis de eficiência de remoção de matéria orgânica, é alcançado em pH 2,5 - 3,0, que corresponde a maior solubilidade dos aquo-complexos de ferro, e a espécie dominante  $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$  apresenta-se mais fotoativa (WANG, et. al., 2016; LABRIOLA, 2017).

Já em condições alcalinas o equilíbrio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$  é favorecido conforme apresentado pela equação 55. A espécie  $\text{HO}_2^-$  possui um coeficiente de absorvidade significativamente maior ( $240 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  em 254 nm) com relação ao peróxido de hidrogênio ( $19 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  em 254 nm) e, portanto, eles competem pela radiação incidida durante o tratamento (OPPENLÄNDER, 2007).



Tem-se ainda que para valores de pH acima de 6,0 pode ocorrer a precipitação de íons férricos, na forma de hidróxidos, levando a uma coagulação e floculação indesejada, como apresentado pela equação 56. O aumento de turbidez, promovida pela formação de complexos férricos insolúveis -  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , durante o processo de fotooxidação, dificulta a absorção de radiação pelo meio, o que também pode ocasionar no decréscimo da eficiência do processo (STROPARO, et.al ., 2016; WANG, et. al., 2016).



Outra limitação deste processo, está relacionada à reação do radical hidroxila com ânions inorgânicos, onde é formado radicais inorgânicos, de menor potencial de redução. Para exemplificação, tem-se a equação 57, utilizando-se o íon bicarbonato

(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (SILVA, et. al., 2017).



Em valores de pH neutros, os íons ferrosos podem ser oxidados a íons férricos, quando há a presença de oxigênio atmosférico, ou por meio do oxigênio gerado pelo sistema (equação 58). Os íons férricos por sua vez, podem precipitar na forma de óxidos de ferro (equação 59), o que promove a limitação de ferro II no sistema de Fenton/Foto Fenton (PIGNATELLO, et. al., 2006; GIANNAKIS, et. al., 2016).



Pode-se observar que a faixa ótima de pH para os processos homogêneos, está em torno de 2,5 – 3,0. No entanto, é possível evitar a formação dos oxi-hidróxidos de ferro, utilizando-se agentes complexantes, como por exemplo, o oxalato, EDTA, citrato, tartarato, entre outros, e subsidiando com radiação. Os complexos formados com o ferro III, apresentam-se de forma estável, absorvendo na região do UV-Vis, os quais vão se fotoreduzir, regenerando o ferro II, como apresentado pela equação 60 (BRILLAS, 2014; CLARIZIA et al., 2017; PAIVA, et. al., 2018).



Sendo assim, o processo foto Fenton permite a utilização de valores de pH mais elevados, mesmo que isto não coopere diretamente para a formação dos radicais hidroxilas, que no entanto, pode formar outros radicais que também contribuem para a degradação da matéria orgânica. Além disso, a utilização de ligantes orgânicos, para a formação dos complexos de ferro, apresenta-se interessantes, uma vez que aumenta a eficiência de absorção de luz, estendendo a faixa de absorção até a região do visível, o que pode provocar o aumento do rendimento do processo (BRILLAS, 2014; CLARIZIA et al., 2017).

Outra alternativa, para contornar o efeito limitado do pH nos processos homogêneos, é a utilização de catalisadores sólidos, levando o tratamento via foto Fenton *Like* heterogêneo. Os catalisadores sólidos de ferro, como a hematita, goetita e a magnetita, e outros materiais com impregnação de ferro, apresentam como vantagem o confinamento do ferro III na superfície, o que implica em pouca lixiviação de íons férricos, reduzindo assim a possibilidade de precipitação de hidróxido férrico. Sendo

assim, os catalisadores heterogêneos permitem uma faixa de pH maior, com pouca formação de hidróxido férrico, e por este motivo, propicia menor formação de lodo químico ao final do processo (BOKARE, et. al., 2014; WANG, et. al., 2016; CLARIZIA, et. al., 2017).

#### **3.4.8 Efeito da adsorção no catalisador**

Os catalisadores sólidos (óxidos de ferro em geral) empregados nos processos via Fenton *Like*, com ou sem radiação, e o de fotocatalise, apresentam como possibilidade de via degradativa o processo de adsorção, o qual transcorre juntamente com estes processos oxidativos avançados. Esta via de tratamento auxilia na remoção dos poluentes, uma vez que, parte da matéria orgânica pode ser adsorvida, e posteriormente vir a ser degradada em superfície pelos radicais hidroxilas gerados por POA (WANG, et. al., 2016; ZANGH, et. al., 2016).

A adsorção é um processo físico-químico, em que se verifica a transferência de massa de um ou mais compostos, que saem de uma fase fluida (líquido ou gás), e se aderem na interface de uma fase líquida ou sólida. O material que é aderido na superfície do catalisador é chamado de adsorbato, e a superfície/catalisador que recebe este composto, é denominado de material adsorvente. Sendo assim, o processo transcorre por meio de uma interação exercida pelos sítios ativos do catalisador com os compostos orgânicos de interesse. Este processo ocorre de forma espontânea, do ponto de vista termodinâmico, pois ao ser adsorvido, o fluido apresenta menor energia interna, quando comparado ao fluido de forma livre (GISI, et. al., 2016; TRAN, et. al., 2017).

O processo de adsorção pode apresentar natureza física ou química. O processo físico, ou também conhecido como fisiossorção, é caracterizado pelas interações de Van der Waals, onde as interações das moléculas da fase fluida com o adsorvente são fracas, formando multicamadas, sendo um processo reversível com o aumento da temperatura. Por outro lado, no processo químico, ou quimiossorção, ocorre à interação adsorvente e adsorbato através da transferência de elétrons, o que corrobora com a formação de ligações químicas entre eles, promovendo a formação de uma única camada adsorvida. Este processo em sua grande maioria é irreversível. Sob condições favoráveis, os dois processos podem ocorrer simultaneamente ou alternativamente (GISI, et. al., 2016; SHAHMIRZADI, et. al., 2018).

Algumas propriedades da fase aquosa, como, por exemplo, o pH, temperatura ou

a concentração do soluto, quando alteradas, podem provocar o processo inverso, referido como dessorção. Desta forma, o soluto pode ser liberado da superfície, portanto transferido para a fase aquosa (WORCH, 2012).

A desativação do catalisador pode ocorrer por diferentes mecanismos. Entre eles, o bloqueio dos poros (também chamado de mascaramento), é causado pelo depósito de substrato na superfície externa do catalisador, ocupando os sítios ativos. Uma vez que, aplicados em processos fotodegradativos, a rápida e elevada adsorção de substrato pela superfície do catalisador, provoca a ocupação dos centros ativos do mesmo, o que compromete significativamente a eficiência dos processos de foto Fenton e fotocatalise (FORZATTI e LIETTI, 1999; INAGAKI, et. al., 2015).

Alguns trabalhos estudaram o pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) dos óxidos de ferro, sendo uma característica do estado elétrico da superfície deste adsorvente. O ponto de carga zero é definido pelo pH no qual, a superfície apresenta carga superficial nula. Sendo assim, para valores acima do  $pH_{PCZ}$  tem-se uma superfície carregada negativamente, o que causa uma repulsão eletrostática, logo a adsorção de cátions é favorecida. Do mesmo modo, para valores de pH menores que o  $pH_{PCZ}$ , tem-se superfície carregada positivamente, logo a adsorção de ânions é beneficiada (GUEDES, et. al., 2004; TONUCCI, et. al., 2015).

Alguns mecanismos de adsorção, em superfícies de óxidos de ferro, podem ser por meio de ligação em sítios superficiais, interação eletrostática ou troca de ânions, troca ou complexação de ligantes, interação hidrofóbica e ligação de hidrogênio. A adsorção de compostos hidrofóbicos pode ser dificultada pela disputa com as moléculas de água pela superfície polar do adsorvente. Para a adsorção em óxidos de ferro, em condições ácidas, a aderência de compostos aniônicos pode ser beneficiada, devido às cargas positivas presente nos óxidos de ferro, que contribuem para a adsorção, levando ao mecanismo por interação eletrostática (HONGHAI, et. al., 2008; PARKINSON, 2016).

Segundo Pirillo e colaboradores 2009, os óxidos de ferro apresentam-se bons adsorventes devido à presença de grupos hidroxilas em sua superfície, que são gerados pela dissociação da água, que compartilha pares de elétrons desemparelhados com o ferro. Por este motivo os grupos hidroxilas, conferem propriedades anfóteras aos óxidos de ferro, elevando a capacidade química reativa da superfície adsorvente. De acordo com Liang e colaboradores, 2012, o processo de adsorção está diretamente ligado pelas propriedades da superfície do material adsorvente. Os óxidos de ferro apresentam

elevada capacidade, pois apresentam elevada área superficial e afinidade química com diferentes compostos.

Embora apresentem a possibilidade de desativação, alguns sólidos contendo óxidos de ferro, apresentam-se promissores para o processo de adsorção, uma vez que apresentam forte capacidade de adsorção, baixo custo, é de fácil separação sólido/líquido e se mostram com elevada estabilidade química. Além disso, quando aplicados estes catalisadores em processos via fotocatalise ou Fenton *Like* (com ou sem radiação), os tratamentos ocorrem simultaneamente com a adsorção, e o sinergismo sucedido com estas vias de tratamento, amplia significativamente as remoções de alguns valores de parâmetros ambientais de interesse (FAN, et. al., 2012; PARKINSON, 2016).

### **3.5 Polimento final –filtração**

A integração de tecnologias se mostra necessária para matrizes complexas, visto que um único tratamento não é o suficiente para atender os limites impostos pelas legislações vigentes, para a realização do descarte adequado. Ao aplicar um tratamento via Processo Oxidativo Avançado, ocorre na matriz uma redução das espécies recalcitrantes, o que melhora as condições de biodegradabilidade, tornando viável a integração de uma tecnologia biológica. Além disso, pode haver a geração de lodo químico que deve ser retido da fase líquida, por exemplo, através de processos de filtração ou coagulação/floculação/sedimentação (ZANELLA, et. al., 2010). Há uma crescente procura por materiais alternativos, de baixo custo, para serem utilizados em processos de filtração, em substituição ao carvão ativado (GAO, et.al., 2015).

Do ponto de vista ambiental, social e econômico, há uma preocupação com relação ao aproveitamento dos resíduos agrícolas que são produzidos todos os dias pela agricultura. As enormes quantidades de resíduos gerados atestam a necessidade de um tratamento, para que sejam descartados apropriadamente, uma vez que, eles apresentam potencialidade poluidora de recursos hídricos e do solo. Alguns resíduos agrícolas contêm celulose, hemicelulose, lignina, pectina e algumas proteínas vegetais, que possuem um grande potencial na adsorção de vários poluentes, bem como de diversos metais. Além disso, estes podem ser usados na produção de carvão ativado, visto que possuem um baixo teor de cinzas, durabilidade, e podem ser obtidos a um preço reduzido (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2010; PETROVIC, et. al., 2017).

A região do centro-oeste brasileiro é responsável por 44,6% da produção de cereais, leguminosas e oleaginosas do Brasil. Dentre toda essa produção, o arroz que é um grão constituinte da dieta brasileira, apresentou produção de aproximadamente 700 mil toneladas do grão, somente em 2018 (IBGE, 2018). A produção deste grão, assim como outros, gera um grande volume de resíduos, estimando que a cada 100 kg de arroz, tem-se 68 kg de grãos, 10 kg de farelo e 22 kg de cascas. As cascas de arroz apresentam características como a natureza abrasiva, baixa densidade, fibrosidade, baixo teor nutritivo, elevada dureza, lenta biodegradação, o que torna difícil a sua destinação final (PENHA, 2009).

Este material se torna interessante quando utilizado como adsorvente, devido a sua superfície de contato, e por apresentar em sua composição 35% de celulose, 12% de lignina, 25% de hemicelulose, 14% de óxidos de silício, além de outros compostos. Materiais lignocelulósicos apresentam potencial como materiais adsorventes de metais dissolvidos em águas superficiais. Tal potencial é atribuído à presença de grupos funcionais oxigenados, que atuam como sítios de adsorção e que estão presentes também em espécies associadas a este material, como por exemplo, a hemicelulose e a lignina. As cascas de arroz são um produto que pode ser obtido a baixo custo, o que o torna interessante para a sua aplicação em processos de filtração (CARVALHO et. al., 2012; OLIVEIRA, et. al., 2018).

Outro cereal que merece destaque na região centro-oeste é o milho, com produção aproximada de 43 milhões de toneladas (1ª e 2ª safra) em 2018 (IBGE, 2018). Dentre os resíduos que envolvem o processamento do milho, tem-se as palhas, folhas, colmo (caule) e o sabugo (que se encontra no centro do vegetal, onde os grãos ficam aderidos). A cada 100 kg de milho, 18 kg são formados pelo sabugo apresentando características de dureza e resistência a abrasão. Em trabalho reportado por Petrovic e colaboradores (2015), a composição do sabugo de milho corresponde a 84,75% de celulose, hemicelulose e lignina, consistindo então em um material fibroso, com presença de grupos –OH e –COOH em sua estrutura. Geralmente este resíduo é descartado ou queimado, sem obter qualquer aplicação benéfica.

Outro material interessante a ser utilizado no processo de filtração, dado a sua disponibilidade é a vermiculita, que é um aluminossilicato, composto principalmente por ferro, alumínio e cálcio, que se apresenta de forma abundante no Brasil, com destaque nos estados de Piauí, Goiás, Paraíba e Bahia. Este material possui baixa

densidade, e é um mineral resistente, capaz de suportar altas temperaturas (SANTANA, 2016).

Este mineral possui uma capacidade de troca iônica interessante, quando comparada a outras argilas como, por exemplo, a hectorita e a saponita. Sabe-se ainda que apresentam uma grande área específica reativa, e é de baixo custo, sendo aplicada principalmente como fertilizantes, na pecuária misturada a ração animal, como isolante térmico e em filtros para adsorção (QUARTARONE, et al., 2012). Este material tem sido estudado em aplicações de remoção de íons, micro poluentes, e como catalisadores em oxidação de poluentes orgânicos em tratamentos de águas residuárias (SILVA et al., 2015).

Portanto, a utilização dos resíduos agroindustriais, cascas de arroz e sabugo de milho, bem como a vermiculita, se mostra interessante para a aplicação do processo de filtração, uma vez que, apresentam características como, grupos funcionais oxigenados presentes na superfície e capacidade de troca iônica, os quais favorecem o processo de adsorção. A junção destes elementos pode proporcionar elevadas remoções de sólidos suspensos, poluentes e intermediários, formados durante o processo oxidativo avançado.

## 4. Materiais e métodos

### 4.1 Reagentes

Para o desenvolvimento desta pesquisa, foram utilizados os principais reagentes listados a baixo.

- Acetato de sódio P.A 99,0% (DINÂMICA);
- Ácido sulfúrico P.A 98,0% (ANIDROL);
- Ácido clorídrico P.A 37,5% (ANIDROL);
- Carbonato de sódio P.A 99,5% (CROMOLINE);
- Cloridrato de hidroxilamina P.A 98,5 % (NEON);
- Dicromato de potássio 99,92% (NEON);
- Fenantrolina 1,10 orto P.A 99,5% (CROMOLINE);
- Hidróxido de sódio P.A 97,0% (NEON);
- Metavanadato de Amônio P.A 99,0% (NEON);
- Peróxido de hidrogênio P.A 35,0% (CROMOLINE);
- Permanganato de Potássio P.A 99,0% (VETEC);
- Reagente Folin Ciocalteau reativo (CROMOLINE);
- Sulfato de mercúrio P.A 99,43% (NEON);
- Sulfato de prata P.A 98,0% (NEON);
- Para ajuste de pH foram preparadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 1,0 mol L<sup>-1</sup> e 3,0 mol L<sup>-1</sup> e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nas concentrações de 0,50 mol L<sup>-1</sup> e 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

### 4.2 Equipamentos utilizados

Na realização deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Bloco digestor AT 525 Microprocessado Alfakit;
- Condutivímetro CG 1800 Gehaka;
- Difrátômetro Bruker D8 Discover;
- Espectrofotômetro Femto alfa 700 plµs;
- Espectrômetro Nicolet iS10 FTIR
- Analisador termogravimétrico Mettler TG-DSC 1
- Absorção atômica Perkin Elmer AAnalyst 400
- Carbono orgânico total Shimadzu, TOC-L CSH

- pHmetro de bancada Digital PG 2000 Gehaka;
- Turbidímetro nefelométrico AP 2000 Policontrol;
- Reator de bancada desenvolvido em laboratório;
- Filtro em camadas agroindustriais desenvolvido em laboratório;

### **4.3 Metodologia**

#### **4.3.1 Efluente da indústria de cosmético**

O efluente de cosméticos real foi fornecido por uma indústria localizada em Goiânia-Goiás-Brasil. A empresa contém como principais linhas de produção, produtos capilares (xampus, condicionadores, mascaras hidratantes), perfumaria, óleos de banho, géis para massagem, sabonetes líquidos, hidratantes corporais, dentre outros.

O efluente foi coletado no primeiro tanque, situado na Estação de tratamento de efluentes da indústria, na qual é responsável por receber toda água residual, descartada durante a lavagem dos reatores de produção, bem como das linhas de envase, sem passar por um tratamento prévio. O esgoto doméstico gerado pela empresa é descartado na rede coletora da estação de tratamento de esgotos da cidade de Goiânia.

Em laboratório, o efluente foi submetido a um processo preliminar, para a retirada de sólidos maiores e indesejáveis, através de uma retenção realizada por um tecido de algodão com gramatura de  $121\text{g/m}^2 \pm 5\%$  (FICHA TECNICA DE TECIDOS, IFRN, 2015).

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos, o efluente foi diluído em 4 vezes, devido a elevada formação de espuma e bolhas gerados pelo efluente bruto sem diluição. A grande geração de bolhas no sistema pode causar cavitação na bomba, prejudicando a execução dos ensaios. Para todas as análises quantitativas, o fator de diluição foi levado em consideração, portanto, os resultados foram apresentados, multiplicados pelo fator 4.

#### **4.3.2 Caracterização e avaliação do efluente**

Na avaliação da eficiência do tratamento proposto foram realizadas análises de absorvância realizada pela varredura espectral da região ultravioleta e visível, turbidez (método 2130 B), ferro solúvel residual total (NBR 13934, 1997), peróxido de hidrogênio residual, condutividade elétrica (método 2510 B), demanda química de oxigênio (DQO) (método 5220 B), carbono orgânico total (COT), oxigênio dissolvido

(OD) (método 4500 G), fenóis totais, e pH (método 4500 B).

Todas as análises (exceto peróxido de hidrogênio residual, ferro total solúvel e fenóis totais) foram realizadas, conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>th</sup> Edition (APHA 2012).

Para a realização das análises de absorvância, ferro solúvel total, peróxido de hidrogênio residual e fenóis totais, as amostras foram filtradas em um papel de filtro qualitativo 80 g, com abertura dos poros da faixa de 26-44  $\mu\text{m}$ .

Para a determinação da concentração de fenóis totais, utilizou-se o método de Folin e Ciocalteu, onde a curva padrão utilizada foi de ácido gálico efetuando a leitura de absorvância em 750 nm (SOUSA, et. al., 2007).

A análise de ferro solúvel total foi realizada pelo método da orto-fenantrolina, em 520 nm, segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 13934, 1997) utilizando espectrofotômetro Fenton (alfa-700 plus).

A determinação do peróxido de hidrogênio residual segue os procedimentos adotados por Oliveira e colaboradores (2001), de acordo com a reação entre peróxido de hidrogênio e o íon vanadato ( $\text{VO}_3^-$ ) em meio ácido. A reação promove a formação de íon peroxovanádio ( $\text{VO}_2^{3+}$ ) de coloração avermelhada que absorve fortemente em 446 nm.

A análise de carbono orgânico total foi realizada pelo equipamento da Shimadzu, modelo TOC-L CSH, usando como padrões de calibração a solução de biftalato de potássio e de carbonato de sódio. Inicialmente, o equipamento realiza a queima a uma temperatura de 700 °C de todo o carbono presente na amostra, obtendo assim, a quantidade de carbono total (CT). Ao acidificar a amostra com HCl (pH < 3,0), tem-se a garantia de que todos os carbonatos contidos na amostra, serão levados a dióxidos de carbono, estes são volatilizados e portanto, tem-se a medida do carbono inorgânico (CI). Por meio da subtração de carbono total pelo carbono inorgânico (COT = CT – CI), tem-se então o carbono orgânico total (COT).

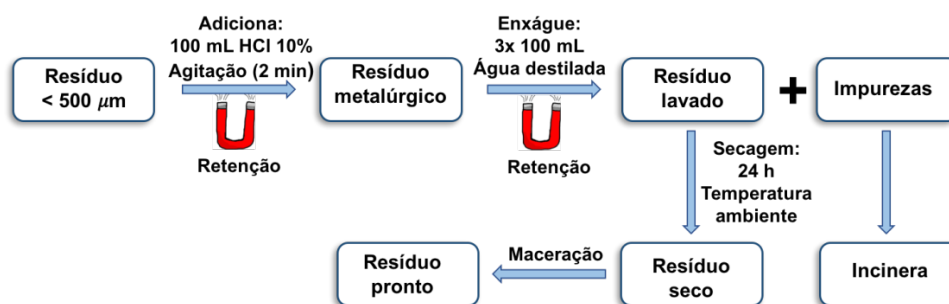
A varredura espectral do efluente bruto, bem como do efluente tratado, foi realizada na região do ultravioleta e do visível (UV-VIS), contemplando os comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Para essa análise foi necessária uma diluição de 20 vezes do efluente, para compor a faixa analisada pelo equipamento.

Todas as análises foram realizadas nos laboratórios de Tratamento de Águas Residuárias, Instrumentação Analítica e na Central Analítica, localizados no Instituto de

### 4.3.3 Preparo e caracterização do resíduo metalúrgico

Inicialmente o resíduo metalúrgico foi separado granulometricamente, com o auxílio de uma peneira com abertura de 500  $\mu\text{m}$  (35 mesh), sendo então utilizado o resíduo com tamanho menor que 500  $\mu\text{m}$ . O material foi lavado com 100 mL de solução de HCl (10%), durante 2 minutos, sob agitação manual, com auxílio de um bastão de vidro. A lavagem foi realizada visando à eliminação de impurezas a fim de obter uma maior disponibilização de sítios ativos. O material foi retido da solução ácida, por separação magnética, utilizando um ímã (separando-se instantaneamente), e posteriormente foi lavado com água destilada, em três porções de 100 mL, também sendo separado da fase aquosa, com um ímã (CAVALOTTI, ZAMORA, 2009).

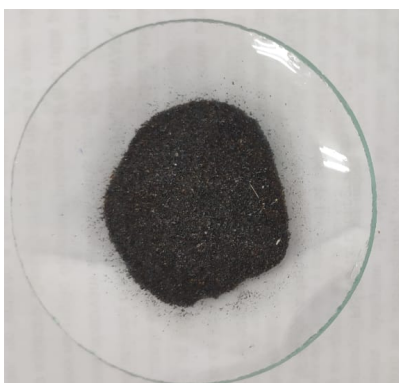
As impurezas separadas do resíduo, foram devidamente armazenadas no LabTAR (Laboratório de tratamento de águas residuárias), e posteriormente, conduzidas ao processo de incineração. O material lavado, foi seco em temperatura ambiente, durante 24 horas, e em seguida, foi macerado com auxílio de gral e pistilo. Um esquema do preparo do material em estudo pode ser visualizado na Figura 4.



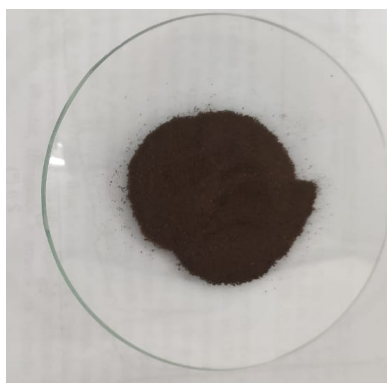
**Figura 4** - Fluxograma referente ao preparo do material resíduo metalúrgico.

A Figura 5 apresenta uma imagem real do resíduo metalúrgico após o preparo do material (peneiramento e lavagem ácida) e do resíduo metalúrgico sem o tratamento ácido, apenas peneirado.

a)



b)



**Figura 5** - Resíduo metalúrgico usado na aplicação do tratamento de efluente cosmético via foto Fenton *Like*. Em a) o resíduo sem tratamento ácido e em b) o resíduo com tratamento ácido.

Para a caracterização do resíduo metalúrgico utilizado como fonte de ferro, foi realizado as análises de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), determinação do pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para  $\text{K}\alpha 1$  operando em 40kV e 40mA. Com configuração Bragg- Brentano  $\theta$ - $2\theta$ , detector unidimensional *Lynxeye*<sup>®</sup>,  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $100^\circ$  e passo de  $0,01^\circ$ . As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm. A composição modal foi obtida pelo método de Rietveld, baseado no ajuste de uma composição calculada ao difratograma experimental.

Para análise de fluorescência de raios X, as amostras foram inicialmente secas em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 12 horas. Para determinação da perda na ignição (LOI) ou ganho na ignição (GOI), as amostras foram calcinadas  $1000^\circ\text{C}$  por 5 horas. Uma alíquota de 1g de amostra previamente calcinada foi fundida com 9g de tetraborato de lítio.

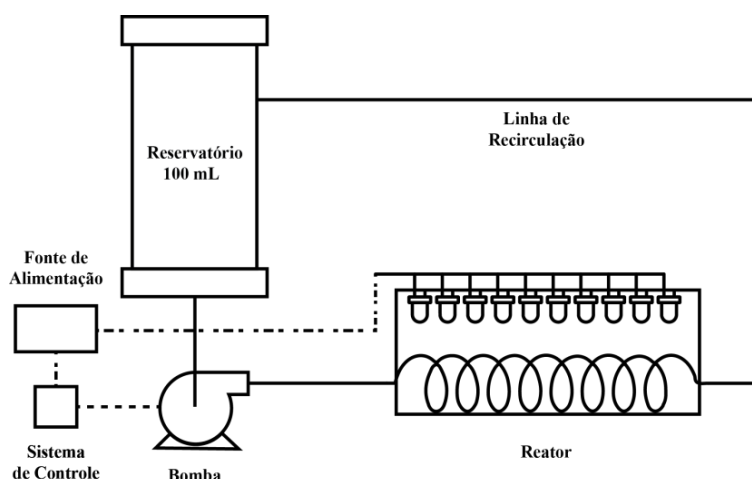
Para a determinação do ponto de carga zero, foi utilizada a metodologia de TONUCCI, et. al., 2015 e VALDES et al., 2002, utilizando uma faixa de massas de 0,1 0,5 0,75 1,0 1,5 1,75 e 2,0 g do resíduo metalúrgico, e realizado o ajuste de pH em 3,0, 6,0 e 9,0 de uma solução de  $\text{NaNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Foi realizado a leitura dos valores de pH final das soluções, e plotou-se um gráfico massa de resíduo *versus* pH.

As análises de FTIR foram realizadas através do espectrômetro *Nicolet iS10 FTIR*, equipado com o acessório ATR com janela de germânio. Os espectros de

infravermelho foram obtidos a partir de 32 varreduras por espectro, com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As análises simultâneas de TG-DSC, foram obtidas pelo equipamento *Thermogravimetric Analyzer Mettler TG-DSC 1*, utilizando ar com fluxo de gás igual a  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Foi adotado uma razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e a análise ocorreu no intervalo de temperatura de 30 a  $1000^\circ\text{C}$ . Foi utilizado para as análises cadinhos de  $\alpha$ -alumina, e a massa de amostras utilizada foi de aproximadamente 25 mg.

#### 4.3.4 Construção do reator fotocatalítico em circulação

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados em um reator de bancada (construído durante a execução do projeto no LabTAR), apresentando volume útil de 100 mL (40 mm de diâmetro e altura total 100 mm). Foi utilizada uma caixa de madeira compensada, que foi revestida de papel laminado, para armazenar a mangueira, a qual ficou exposta a uma fonte de radiação, assegurada por 25 lâmpadas de diodo emissor de luz - LED na cor branca, fixadas na tampa da caixa. As lâmpadas portavam temperatura de cor em 5500 K, com potência de 1 W para cada lâmpada, intensidade de cor entre 1000 e 1200 mcd, contemplando a região do visível, com comprimento de onda na faixa de 380 a 700 nm. O esquema do reator pode ser observado pela Figura 6.



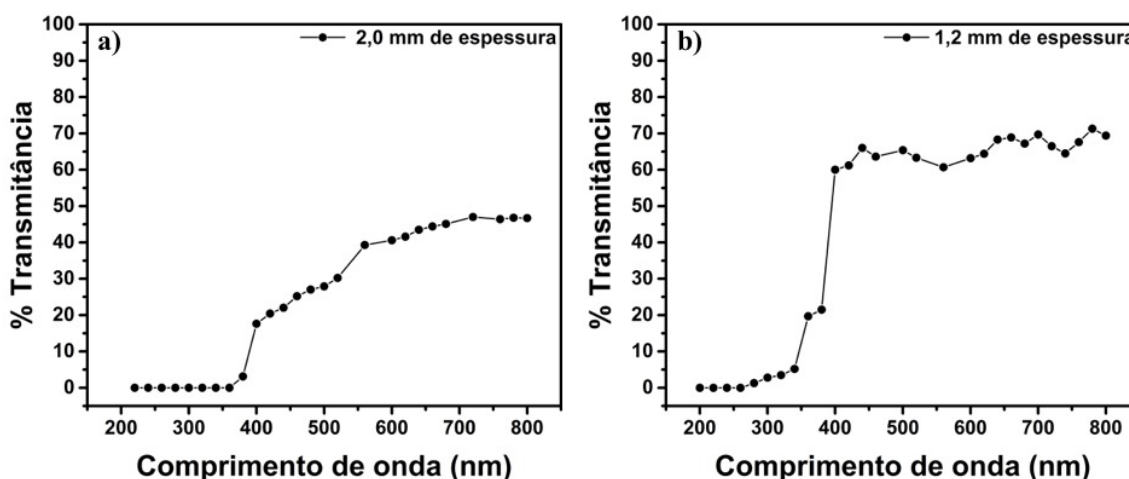
**Figura 6** - Representação esquemática do reator fotocatalítico construído para a execução do projeto.

O sistema de bombeamento é composto por uma bomba de esguicho automotivo (VTO, bico fino 24V), cuja velocidade foi controlada por meio de um sensor de fluxo,

com fluxo fixado em  $340 \text{ mL min}^{-1}$ . Todo sistema foi alimentado por uma fonte de computador ATX adaptada. A placa coletora de radiação é composta por uma serpentina construída com mangueiras de policloreto de vinila (PVC) afim, de permitir a passagem de radiação. Mangueiras com duas diferentes espessuras (1,2 e 2,0 mm) foram verificadas, a fim de obter maior transmitância na região do visível, para compor a estrutura do reator.

Em estudo de ALVES et al., 2008, foi realizado a análise de transmitância de diversos polímeros, usados como embalagens plásticas. O filme de PVC com aspecto visual claro apresentou na faixa de comprimento de onda de 400 nm, uma porcentagem de transmitância em torno de 70-80%. Dessa forma, optou-se por investigar a transmitância de duas mangueiras de PVC com diferentes espessuras, sendo de 1,2 e 2,0 mm.

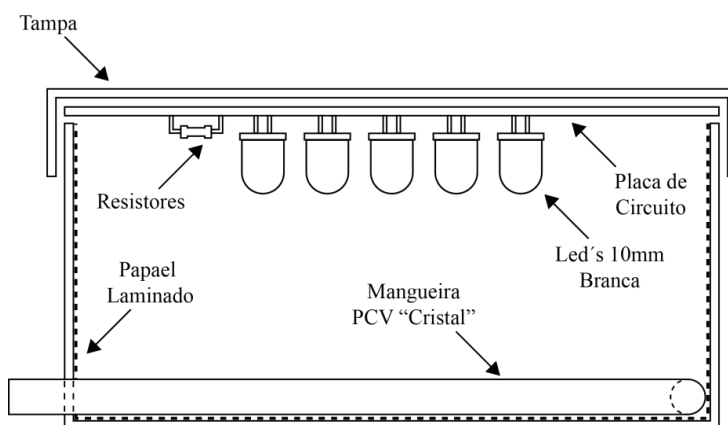
A análise de transmitância das mangueiras de policloreto de vinila (PVC) foi realizada conforme metodologia de ALVES e colaboradores, 2008 e SILVA, 2007. Um corte foi realizado na mangueira contemplando as medidas de 2 cm de altura por 1 cm de largura. O material foi previamente lavado com água destilada, e seco com um papel absorvente. Para a realização da análise, o material foi colocado dentro de uma cubeta de quartzo, e medida a transmitância entre 200 e 800 nm, utilizando-se para isto o espectrofotômetro Femto (alfa-700 plus). A Figura 7 apresenta as transmitâncias obtidas para as duas mangueiras.



**Figura 7** - Análise de transmitância da mangueira de policloreto de vinila (PVC) flexível. Em a) 2,0 mm de espessura, e em b) 1,2 mm de espessura.

Na análise realizada, foi possível observar que próximo ao comprimento de onda de 400 nm, início da região visível, a mangueira de 2,0 mm apresentou uma transmitância máxima em torno de 20%, em contrapartida nesta mesma região do espectro, a mangueira de 1,2 mm apresentou transmitância de 60%.

Com o intuito de obter o maior índice de espectros de radiação, a mangueira de menor espessura (1,2 mm) se mostrou relevante com relação à de maior medida (2,0 mm), portanto optou-se pela mangueira de PVC (1,2 mm). A Figura a seguir, apresenta a representação esquemática da caixa contendo a mangueira.

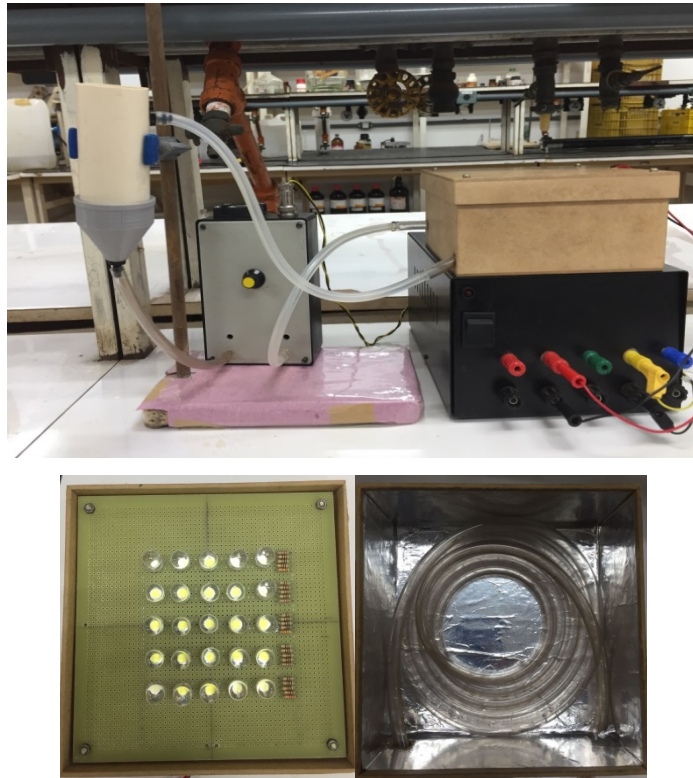


**Figura 8** - Representação esquemática da mangueira e as lâmpadas que compõe o reator.

A intensidade da radiação para o conjunto de 25 lâmpadas foi de 20200 lux, com a caixa fechada, determinada por um luxímetro da marca Victor 1010 A auto digital luxmeter,

Para a limpeza das mangueiras e do reator, foi realizado a circulação de solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, seguida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Todo o material utilizado para a lavagem das mangueiras e do reator foi devidamente neutralizado em laboratório, antes de ser descartado na pia.

A Figura 9 apresenta fotos reais do reator construído para a execução desta dissertação de Mestrado.



**Figura 9** - Fotos do reator fotocatalítico construído para o tratamento químico do efluente real da indústria de cosméticos.

#### **4.3.5 Ensaio fotocatalítico**

Inicialmente, foram utilizados planejamentos fatoriais para que fosse possível obter um direcionamento do comportamento do efluente, frente às reações foto Fenton, viabilizando assim, a posterior abertura dos valores dos parâmetros de concentração de resíduo metalúrgico como fonte de ferro, concentração de peróxido de hidrogênio, tempo de tratamento e valores de pH. Foram utilizados como norteamento trabalhos de AMORIM, et. al., 2009 e ANDRADE et al., 2018, conforme apresentado no planejamento fatorial na Tabela 2.

**Tabela 2** - Exemplo do planejamento fatorial  $2^3$  (dois níveis e três variáveis) do tratamento por foto Fenton, no efluente “bruto” da indústria cosmética durante 3 minutos.

Variáveis		Níveis		
		(+)	(-)	
Concentração de resíduo ( $\text{g L}^{-1}$ )		30	10	
Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{g L}^{-1}$ )		20	100	
pH		8,0	2,5	
Testes	Dosagem de Resíduo	Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$	pH	% remoção DQO
1	+	+	+	
2	+	+	-	
3	+	-	+	
4	+	-	-	
5	-	+	+	
6	-	+	-	
7	-	-	+	
8	-	-	-	

Para melhor interpretação dos planejamentos fatoriais propostos,  $2^3$  e o  $2^4$  com repetição do ponto central, foi construído um diagrama de interpretação geométrica dos resultados, e calculado os efeitos principais para cada variável do sistema. Desta forma, foi possível obter um direcionamento das concentrações de resíduo metalúrgico como fonte de ferro, peróxido de hidrogênio, tempo e o valor de pH, para realizar a abertura das faixas de estudo das variáveis citadas.

Após os estudos preliminares, através da interpretação geométrica e a avaliação dos efeitos principais de cada variável, avaliou-se em que condições o resíduo metalúrgico como fonte de ferro seria mais interessante ao tratamento. Foi proposta a caracterização de dois experimentos, partindo-se das condições indicadas pelos planejamentos fatoriais, a fim de verificar os melhores resultados obtidos, variando a condição inicial do resíduo, utilizando-se para isto, o resíduo com lavagem ácida e *in natura*.

Avaliou-se posteriormente, a remediação do efluente de cosméticos, em três diferentes blocos de experimentos, os quais se dividem em:

- Bloco 1 – experimentos referente à lixiviação de ferro para o meio, a fim de obter o processo foto Fenton Like homogêneo.
- Bloco 2 – experimentos referentes à eliminação do processo de adsorção e aplicação de foto Fenton *Like* heterogêneo.
- Bloco 3 – experimentos referentes ao processo foto Fenton *Like* heterogêneo, sem eliminar o processo de adsorção.

No Bloco 1, na tentativa de deslocar as reações de foto Fenton, para a solução, foi realizado o ensaio de obtenção de maior disponibilização de ferro total solúvel no meio, onde foram avaliadas duas condições experimentais distintas, a primeira utilizando o resíduo previamente tratado com lavagem ácida (conforme o esquema da Figura 2) e a segunda condição, usando o resíduo sem o tratamento ácido.

O ensaio de lixiviação de ferro total solúvel partiu-se das condições indicadas pelo planejamento fatorial  $2^4$  com repetição do ponto central. Em concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo metalúrgico, circulou-se água destilada com ajuste de pH 3,0, monitorando-se a quantidade de ferro solúvel total, durante 20 minutos, no escuro. Esta análise foi realizada em duplicata, e a média entre os resultados foram plotados no gráfico, tempo *versus* concentração de ferro solúvel total. Ambos os ensaios, foram caracterizados pelos principais parâmetros ambientais.

A partir do gráfico, tempo *versus* concentração de ferro solúvel, o comparativo entre os resíduos, revelou que em uma condição foi obtido maior concentração de ferro solúvel ( $\text{mg L}^{-1}$ ), este foi escolhido para proceder com a remediação via foto Fenton *Like* homogêneo. Os ensaios decorreram da circulação de 75 mL de água corrigida em pH 3,0 no escuro (pelo tempo fixado em 6 min), juntamente com a dosagem de resíduo metalúrgico e posteriormente acrescentando 25 mL do efluente (pH 3,0) e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , acionando as lâmpadas.

No Bloco 2 o ensaio de equilíbrio de adsorção e dessorção foi realizado, partindo-se de uma concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo de ferro tratado, o qual ficou sob circulação no reator, no escuro, na presença do efluente com pH 3,0 durante 180 minutos. Foi avaliado o carbono orgânico total (COT) do efluente, de 10 em 10 minutos e plotado um gráfico de  $\text{COT}_{\text{final}}/\text{COT}_{\text{inicial}}$  *versus* tempo, a fim de verificar em qual tempo obtinha-se o equilíbrio de adsorção/dessorção desta matriz poluente na presença do adsorvente (resíduo metalúrgico). Portanto, inicialmente atingiu-se o equilíbrio de

adsorção e dessorção no escuro, e posteriormente, incidiu-se radiação, com a adição do peróxido de hidrogênio, promovendo os ensaios fotocatalíticos.

Já no Bloco 3, os ensaios fotocatalíticos foram realizados simultaneamente ao processo de adsorção.

Para a verificação da contribuição de outros processos oxidativos avançados nestes tratamentos, foram realizados novos ensaios partindo das condições experimentais que apresentaram melhores remoções dos parâmetros ambientais analisados. Avaliou-se a matéria orgânica por DQO, turbidez e fenóis totais para cada ensaio. As condições experimentais podem ser visualizadas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Condições experimentais dos ensaios complementares.

Remediação	Condições experimentais		
	Resíduo Metalúrgico	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Radiação UV-Vis
<b>Fenton <i>Like</i></b>	X	X	
<b>Fotocatálise</b>	X		X
<b>Fotólise</b>			X
<b>Fotoquímico</b>		X	X
<b>Foto Fenton <i>Like</i></b>	X	X	X

Todos os ensaios realizados foram submetidos a um tempo de 180 minutos, para que o lodo químico gerado fosse sedimentado. Para auxiliar na separação das fases sólida e líquida, foi utilizado um ímã, que foi mantido durante o tempo de sedimentação, na parte externa, ao fundo de um béquer, devido às propriedades magnéticas, observadas no resíduo metalúrgico, utilizado como fonte de ferro.

#### 4.3.6 Análise do lodo químico formado pós tratamento

Os lodos químicos gerados nos melhores ensaios foram submetidos às análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). A análise de TGA foi realizada, com o intuito de verificar a porcentagem em massa do lodo, composta por matéria orgânica (proveniente do processo de adsorção, decorrente do tratamento químico aplicado a matriz cosmética). Enquanto que a análise de FTIR foi realizada com o objetivo de identificar quais grupos orgânicos foram adsorvidos

durante o tratamento. As amostras dos lodos químicos gerados foram filtradas em papel qualitativo 80 G, após o tempo de 180 minutos para sedimentação, e secas em temperatura ambiente durante 72 horas.

As análises de FTIR foram realizadas através do espectrômetro *Nicolet iS10 FTIR*, equipado com o acessório ATR com janela de germânio. Os espectros de infravermelho foram obtidos a partir de 32 varreduras por espectro, com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

As análises simultâneas de TG-DSC, foram obtidas pelo equipamento *Thermogravimetric Analyzer Mettler TG-DSC 1*, utilizando ar com fluxo de gás igual a  $100\text{ mL min}^{-1}$ . Foi adotado uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e a análise ocorreu no intervalo de temperatura de 30 a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Foi utilizado para as análises cadinhos de  $\alpha$ -alumina, e a massa de amostras utilizada foi de aproximadamente 25 mg.

Os gases gerados durante a decomposição térmica do lodo químico também foram analisados, por meio de termogravimetria acoplada à absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier simultânea (TG-FTIR). A análise dos gases, foi realizada com o acoplamento de um espectrômetro de infravermelho *Nicolet iS10 FTIR* equipado com uma célula gasosa. A linha de transferência consistiu em um tubo de aço inoxidável de 120 cm de comprimento (2 mm de diâmetro interno) aquecido a temperatura constante de  $250^{\circ}\text{C}$ . As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS, em uma célula gasosa específica, aquecida a temperatura constante de  $225^{\circ}\text{C}$ . O interferômetro e a célula gasosa foram purgados com  $\text{N}_2$ . Os espectros de infravermelhos foram obtidos, utilizando a configuração de 16 varreduras por espectro com a resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

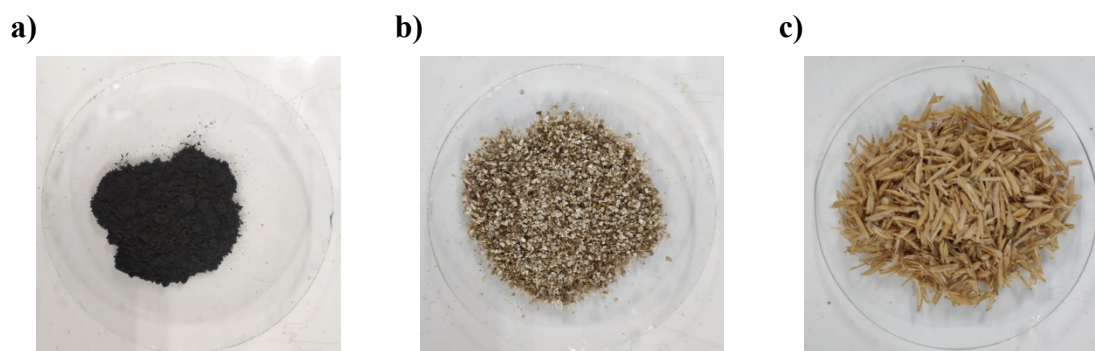
#### **4.3.6 Construção e ensaio de filtração**

A construção do filtro teve por finalidade, proporcionar o polimento final para o efluente, reduzindo parâmetros como a turbidez e a concentração de fenóis totais. Os materiais escolhidos para compor o filtro foram a vermiculita, cascas de arroz e o sabugo de milho, que foi carbonizado. Foi realizado o preparo dos materiais conforme metodologias de PENHA, 2009 e SILVA, 2015.

A vermiculita e as cascas de arroz foram colocados em um bécker com 300 mL de água deionizada, e colocados sob agitação durante 30 minutos, e em seguida a água

foi descartada, e os materiais foram secos em estufa a 105° C por 24 horas. Ambos os materiais foram utilizados *in natura*. A separação granulométrica da vermiculita, foi realizada com o auxílio de uma peneira de abertura de 1,18 mm (16 mesh), sendo então utilizado o material menor que 1,18 mm. Foi determinado uma média de  $0,86 \pm 0,02$  cm para o comprimento das cascas de arroz, por meio de uma amostragem, realizada de forma aleatória, através da escolha de 30 cascas de arroz.

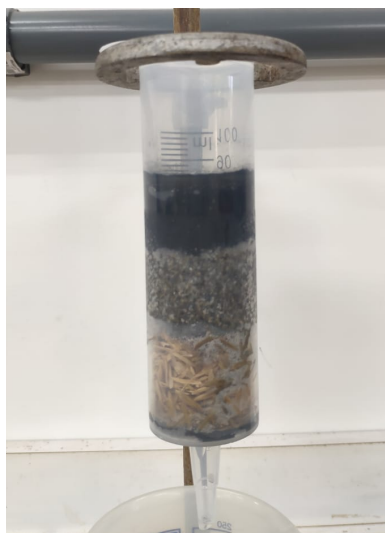
O sabugo de milho foi lavado com água deionizada e seco a temperatura ambiente ( $25 \pm 5$  °C), durante 48 horas. Posteriormente, ele foi cortado com o auxílio de uma faca e colocado em forno mufla (marca *Quimis*), em rampa de aquecimento com 30 minutos a 100 °C, posteriormente uma hora a 200 °C e depois por uma hora a 350 °C. O material carbonizado foi resfriado até a temperatura ambiente. O sabugo de milho carbonizado foi macerado e separado granulometricamente por uma peneira de 0,30 mm (48 mesh), e as partículas menores que isto, foram utilizadas. A Figura 10, apresenta imagens dos materiais após o preparo.



**Figura 10** - Resíduos agroindustriais preparados para compor o filtro de polimento final. Em a) Sabugo de milho carbonizado, em b) vermiculita e em c) cascas de arroz.

A montagem do filtro foi realizada dentro de uma seringa de plástico, de forma estratificada (menor para a maior granulometria, de cima para baixo), conforme realizado pelas estações de tratamento de água, para facilitar a lavagem do material dentro do filtro, que é executada de forma ascendente (DI BERNARDO, 2005; FRANK, et. al., 2015; SANTOS, 2017). Para compor o filtro, manta sintética não tecida (gramatura: 400), foi utilizada entre as camadas do filtro para evitar a lixiviação das camadas filtrantes superiores para as camadas inferiores. A manta sintética não tecida também foi utilizada no topo da camada filtrante e como camada suporte.

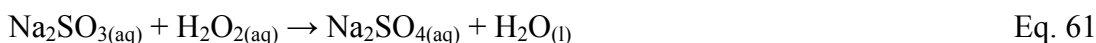
A camada inferior foi composta de cascas de arroz, com espessura de 3,0 cm e massa de 4,52 g. A camada mediana, foi constituída pela vermiculita, com espessura de 2,2 cm e massa de 12,63 g. E por fim na camada superior foi utilizado sabugo de milho carbonizado, com espessura de 2,0 cm e massa de 10,07 g. A carga hidráulica disponível, responsável por receber a carga de efluente, apresenta altura de 4,20 cm. A Figura 11 apresenta uma imagem do filtro construído.



**Figura 11** - Filtro construído com camadas de resíduos agroindustriais como polimento final.

O filtro construído apresenta como características 3,70 cm de diâmetro, 12,00 cm de altura, sendo a área calculada em 10,75 cm<sup>2</sup> e o volume útil de 129 mL. Apresentou uma vazão de 1,1 mL min<sup>-1</sup>, e com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 117,30 minutos.

A fim de evitar a oxidação das camadas filtrantes (sabugo de milho carbonizado, vermiculita e cascas de arroz), foi necessário cessar a reação de Foto Fenton *Like* heterogêneo. Este procedimento decorre-se através da reação do peróxido de hidrogênio residual e uma solução de sulfito de sódio, conforme apresentado pela equação 61. Como a proporção entre os reagentes é de 1:1, adicionou-se uma quantidade em excesso de sulfito de sódio (estoque preparado em 0,01 mol L<sup>-1</sup>) em relação ao peróxido de hidrogênio (WANG, et. al., 2013).



#### **4.3.7 Determinação de metais no efluente pós tratamento**

A determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel, cobalto, magnésio e manganês, foram realizadas utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção atômica, através do equipamento Perkin Elmer AAnalyst 400. As condições operacionais foram, chama de ar/acetileno (99,7 a 99,8% de pureza) e comprimentos de onda de 217,0 para chumbo, 232,0 nm para níquel, 230,9 nm para o cobalto, 226,5 nm para o cádmio, 285,2 nm para magnésio e 279,5 nm para o manganês.

As análises dos metais citados foram realizadas após o tratamento completo (oxidação avançada + filtração lenta). Para o preparo da amostra foi utilizado um volume de 250 mL e transferido para um béquer. A digestão ácida foi realizada através da adição de 10 mL de ácido nítrico 1:1, com o intuito de promover a liberação dos metais na forma iônica, que poderiam estar associados à matéria orgânica (TEXEIRA, et. al., 2017).

A amostra foi pré-concentrada em chapa de aquecimento (temperatura próxima a 100 °C), até o volume de 25 mL, sendo então, o fator de pré concentração de 10 vezes. Os resultados apresentados já foram divididos por 10. As análises de chumbo, cádmio, níquel, cobalto e manganês decorreram de forma direta.

Para a determinação de magnésio, foi necessária uma alíquota de 1 mL da amostra e adicionado 1 mL da solução estoque em 0,5% de lantânio, que foram transferidos para um balão de 50 mL. Devido à queima da amostra, é possível que haja a formação de óxido de magnésio, o que acarreta em menores quantificações deste metal na amostra. Para evitar a formação deste interferente, a adição de lantânio é necessária, uma vez que é formado o óxido de lantânio, que é mais estável que o óxido de magnésio, mantendo assim, o magnésio de forma livre (TEXEIRA, et. al., 2017).

## 5. Resultados e Discussão-

### 5.1 Caracterização do efluente e do resíduo metalúrgico

A caracterização do efluente “bruto” foi obtida por alguns parâmetros ambientais abordados pela legislação CONAMA 357/2005 e 430/2011, bem como na legislação estadual SANEAGO 68/2009. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Caracterização do efluente bruto por meio dos principais parâmetros ambientais.

Parâmetros	Resultados	Legislações
pH	$5,38 \pm 0,04$	5,0 – 9,0
Turbidez (UNT)	$6960 \pm 26,69$	100
DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	$49.300,36 \pm 759,46$	$\leq 450$
COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$8642,0 \pm 18$	---
Condutividade ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	$4,52 \pm 0,02$	---
Ferro solúvel total ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$4,33 \pm 0,04$	$\leq 15$
Fenóis totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$325,84 \pm 2,09$	$\leq 0,5$
O.D ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$7,92 \pm 0,06$	$> 5,0$

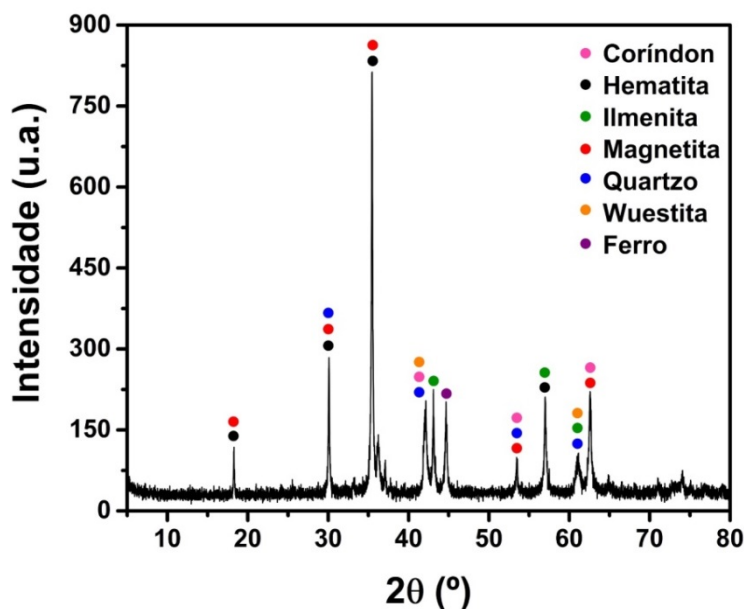
Nas legislações vigentes, para descarte de efluentes em mananciais, são apresentados vários parâmetros ambientais, que devem ser monitorados. Diante da caracterização do efluente da indústria de cosméticos, pode-se observar que há parâmetros que não se adequam as legislações vigentes, como a turbidez, que deveria ser no máximo de 100 UNT, para águas doce de classe 2 e concentração de fenóis totais que deveria ser no máximo de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , para descarte em mananciais. Além disso, verifica-se que o efluente apresenta uma carga orgânica muito elevada, com relação à demanda química de oxigênio ( $49.300,36 \pm 759,46 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), sendo que é exigido por legislação concentração de até  $450 \text{ mg L}^{-1}$ . A alta concentração de matéria orgânica também é evidenciada pelo carbono orgânico total (COT), obtido em concentração de  $8642,0 \pm 18 \text{ mg L}^{-1}$ . (CONAMA 357/2005 e 430/2011, SANEAGO 068/2009).

Conforme as análises de COT e de DQO foi possível evidenciar a necessidade de um tratamento no qual, os compostos orgânicos possam ser degradados, ou que proporcione o aumento da biodegradabilidade do efluente cosmético, viabilizando a

integração de outras tecnologias, visto que, nenhuma tecnologia quando aplicada isoladamente, é suficiente para o tratamento de matrizes recalcitrantes (GONÇALVES et. al., 2017; ANDRADE et.al., 2017).

O resíduo metalúrgico foi utilizado como fonte de ferro de baixo custo para o tratamento Foto Fenton. A caracterização deste resíduo foi efetuada através das análises de difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e determinou-se o pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ).

Inicialmente o resíduo metalúrgico sem tratamento ácido foi submetido à caracterização. A análise de difração de raios X foi realizada para determinação qualitativa das fases cristalinas presentes na amostra e o resultado desta análise está apresentado na Figura 12.



**Figura 12** - Determinação da proporção modal das fases cristalinas do resíduo metalúrgico sem tratamento ácido, por DRX.

Diante da análise de difração de raios X, foi possível observar, através dos picos característicos obtidos pelo banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), a presença de minerais como hematita e magnetita, no resíduo metalúrgico, o que corrobora com a presença de ferro II e III no sistema. Ainda há na composição desse material, outros minerais que também apresentam ferro em sua composição, como a ilmenita, wuestita e o ferro metálico. Este resultado se torna expressivo, visto que há a

presença de ferro II e III no resíduo metalúrgico, o que pode viabilizar a utilização deste material para promover as reações do tratamento via Foto Fenton *Like*.

Através da fluorescência de raios X foi possível obter uma análise tanto qualitativa como quantitativa dos elementos que compõe uma determinada amostra, e os resultados podem ser visualizados pela Tabela 5. Foi possível constatar forte presença de óxidos de ferro na matriz. Durante o preparo de amostras, o ferro metálico e o ferro II presente no meio, foram oxidados a ferro III, devido ao processo de calcinação (1000 °C). Diante disso, pela análise de fluorescência de raios X, foram obtidos 96,64% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 3,76% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 5** - Análise química de FRX do resíduo sem lavagem ácida, dos óxidos maiores analisados.

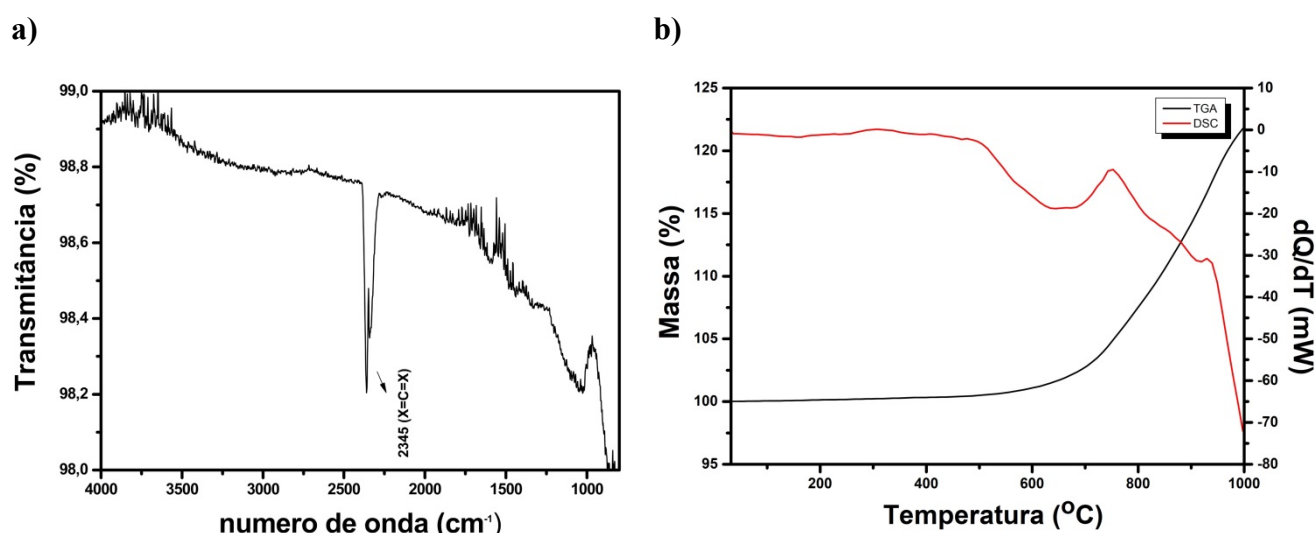
Óxidos analisados	(%) em massa	Óxidos analisados	(%) em massa
SiO <sub>2</sub>	< LQ	CaO	< LQ
TiO <sub>2</sub>	< LQ	Na <sub>2</sub> O	< LQ
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,76	K <sub>2</sub> O	< LQ
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,64	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< LQ
MnO	< LQ	SO <sub>3</sub>	< LQ
MgO	< LQ	LOI	0,00
<b>Somatória</b>		<b>100,40</b>	

\*LQ = Limite de quantificação

O resíduo metalúrgico sem tratamento ácido foi conduzido às análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e pela análise termogravimétrica. A análise de espectroscopia de infravermelho é usada para identificar algum composto ou indicar a composição de uma determinada amostra, através da absorção de frequências eletromagnéticas na região do infravermelho (2,5 – 25 µm). A análise termogravimétrica (TGA) apresenta a variação de massa (ganho ou perda) em função da variação controlada da temperatura, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que a amostra atinge composição química fixa, definida e constante (LOPES e FASCIO, 2004; PAVIA, 2010; PAUST e LOURENÇO, 2017).

Na Figura 13, pode-se observar os dados obtidos para o resíduo metalúrgico sem o tratamento ácido, para as análises de FTIR e TGA. Em 13.a) tem-se o espectro de

absorção no infravermelho, onde verifica-se a presença de um pico de pequena intensidade em  $2345\text{ cm}^{-1}$  característico da ligação de estiramento  $X=C=X$ , onde sugere-se que X seja oxigênio, portanto, detectado a presença de  $\text{CO}_2$ , que pode ser proveniente de contaminação atmosférica. Através da Figura 13.b), os resultados da análise termogravimétrica, apresentam variação de massa em uma única etapa. A partir da temperatura de  $600\text{ °C}$ , verifica-se ganho de massa de aproximadamente 22%, decorrente da formação de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

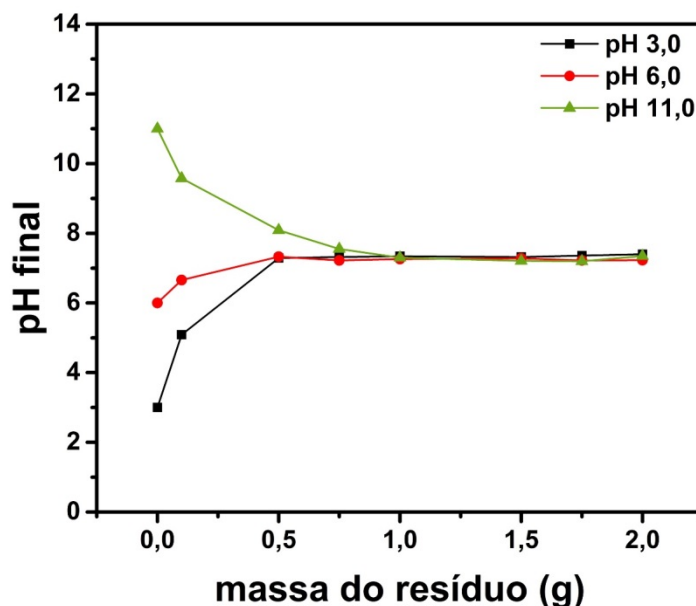


**Figura 13** - Análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em a) análise termogravimétrica em b) do resíduo metalúrgico sem tratamento ácido.

É importante ressaltar que, não foi constatada a presença de compostos orgânicos no resíduo metalúrgico sem o tratamento ácido. E como foi obtido somente o  $\text{CO}_2$ , pela análise de espectroscopia de infravermelho, os gases de saída não foram analisados.

O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) refere-se ao pH no qual as cargas da superfície do resíduo metalúrgico se encontram nulas. Isto implica que, trabalhando com valores de pH acima do pH do ponto de carga zero, tem-se que a superfície está carregada negativamente, e a adsorção de compostos catiônicos são favorecidos. Para valores de pH abaixo do pH do ponto de carga zero, a superfície do resíduo está carregada positivamente, e a adsorção de espécies aniônicas são beneficiadas (GUEDES, et. al., 2004; TONUCCI, et. al., 2015). A Figura 14 apresenta a

determinação do pH do ponto de carga zero do resíduo metalúrgico sem tratamento ácido.

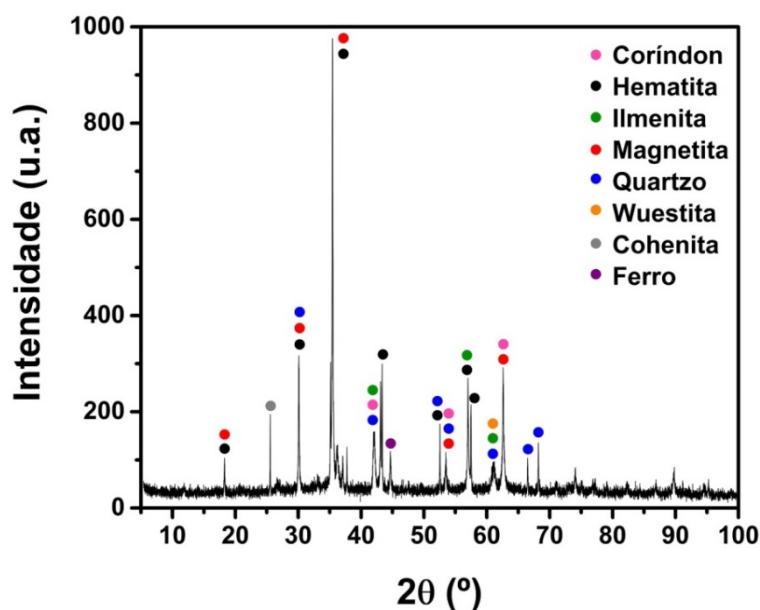


**Figura 14** - Determinação do pH do ponto de carga zero para o resíduo metalúrgico sem tratamento ácido. Curvas convergindo para o pH<sub>PCZ</sub> 7,36.

O pH<sub>PCZ</sub> é identificado através da convergência das três curvas, de diferentes valores de pH iniciais (3,0, 6,0 e 11,0), e neste caso, o pH converge para 7,36, sendo este o pH do ponto de carga zero.

Objetivando a remoção de impurezas orgânicas, carepas da laminação e cozimento, incrustações superficiais e crostas de fundição e com o intuito de obter uma maior disponibilização de sítios ativos da fração mineral, o resíduo metalúrgico foi submetido a uma lavagem ácida com HCl (10%), e este também foi caracterizado por difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e determinado o pH do ponto de carga zero (CAVALOTTI, et. al., 2009).

A análise de difração de raios X está apresentada na Figura 15. A realização do método de Rietveld desempenha um refinamento no difratograma o que se torna possível, a determinação modal das fases cristalinas, conforme apresentado na Tabela 6.



**Figura 15** - Determinação da proporção modal das fases minerais cristalinas do resíduo metalúrgico com tratamento ácido, por difração de raios X.

**Tabela 6** - Análise quantitativa pelo método de Rietveld, do resíduo metalúrgico submetido à lavagem ácida.

Mineral	Fórmula química	Porcentagem
Magnetita	$Fe_3O_4$	53,75%
Quartzo	$SiO_2$	0,70%
Ilmenita	$FeTiO_3$	4,78%
Hematita	$Fe_2O_3$	2,74%
Coríndon	$Al_2O_3$	17,78%
Wuestita	$FeO$	15,75%
Cohenita	$(Fe,Ni,Co)_3C$	2,24%
Ferro metálico	$Fe^0$	2,24%

Como pode ser observado pelo difratograma apresentado pela Figura 15, no resíduo metalúrgico, continha em maior proporção o mineral magnetita, cuja fórmula química é  $Fe_3O_4$  ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ ), com pico de maior intensidade em  $35,5^\circ$ . Através do refinamento realizado pelo método de Rietveld, 53,75% deste mineral está presente no resíduo, o que significa que há ferro II e III em sua composição. Outros minerais encontrados neste material, também apresentam ferro em sua composição, como a ilmenita, hematita e a wuestita, além do ferro metálico.

As fases minerais minoritárias que apresentaram concentrações em torno de 0,5 %, não foram possíveis ser obtidas, pois estavam abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada.

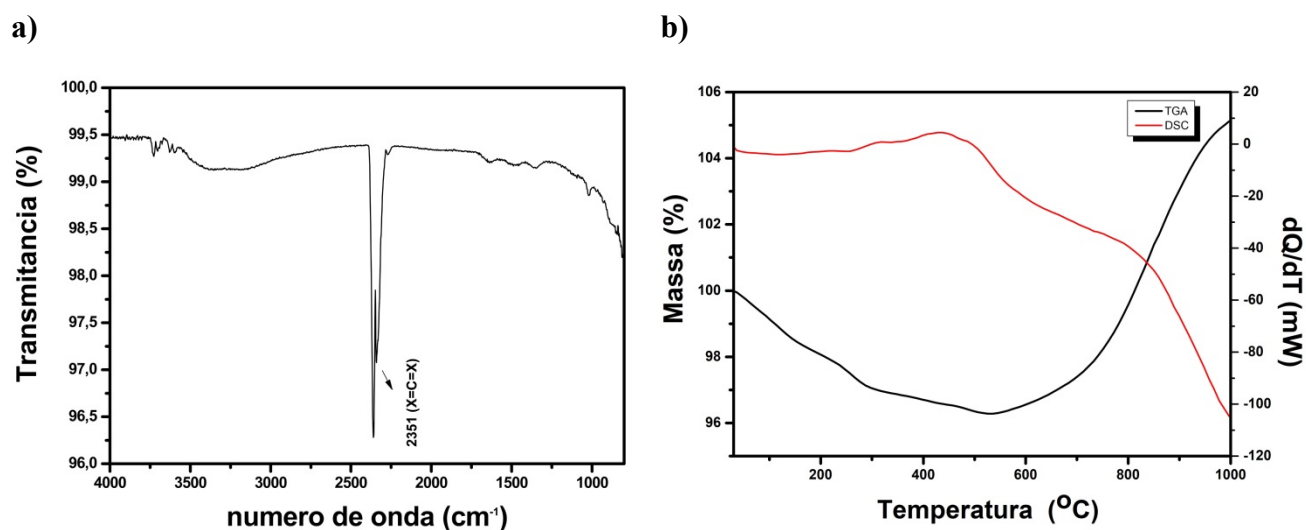
Através da fluorescência de raios X, foram obtidos 87,31% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 10,68% para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além da presença de outros óxidos em menores proporções. Estes resultados podem ser observados pela Tabela 7.

**Tabela 7** - Análise química dos óxidos maiores analisados, do resíduo submetido ao tratamento ácido.

<b>Óxidos analisados</b>	<b>(%) em massa</b>	<b>Óxidos analisados</b>	<b>(%) em massa</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,10	<b>CaO</b>	1,04
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,27	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,22
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,68	<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,45
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	87,31	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,24
<b>MnO</b>	0,38	<b>SO<sub>3</sub></b>	< LQ
<b>MgO</b>	0,21	<b>LOI</b>	0,00
<b>Somatória</b>			<b>100,91</b>

A lavagem ácida proposta, proporcionou uma oxidação no material, levando diversos metais a óxidos, de modo que, para o resíduo metalúrgico, sem tratamento ácido, não foi possível quantificá-los, pela análise de FRX, pois se apresentaram abaixo do limite de quantificação da técnica. Sendo assim, o tratamento ácido no material, propiciou a formação de diversos óxidos, os quais sugerem vias complementares de degradação, como a fotocatalise e a adsorção.

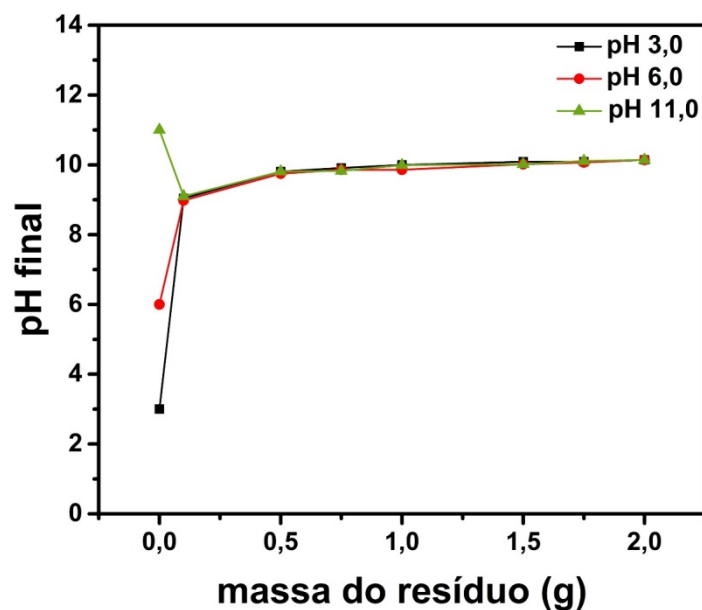
O resíduo metalúrgico tratado com lavagem ácida, também foi submetido às análises de FTIR e TGA. A Figura 16 expõe os dados obtidos para estas análises. Em 16.a) verifica-se pelo espectro de infravermelho a presença de um pico de baixa intensidade em 2351 cm<sup>-1</sup> característico da ligação de estiramento X=C=X, onde sugere-se que X, trata-se do oxigênio, sendo então detectado a presença de CO<sub>2</sub>, podendo ser proveniente de contaminação atmosférica. Na Figura 16.b), nota-se através da análise termogravimétrica, que há variação de massa em duas etapas. A primeira refere-se à perda de massa, de aproximadamente 4% até a temperatura próxima de 500 °C. A partir da temperatura de 600 °C observa-se a segunda etapa de variação, sendo adquirido em torno de 9% em massa, proveniente da formação de óxidos metálicos.



**Figura 16** - Análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em a) e análise termogravimétrica em b), do resíduo metalúrgico com tratamento ácido.

É importante ressaltar que para o resíduo tratado com ácido, também não foi constatado a presença de compostos orgânicos, sendo dessa forma, obtido somente o CO<sub>2</sub>, pela análise de espectroscopia de infravermelho. Portanto, os gases de saída também não foram analisados.

A determinação do pH ponto de carga zero do resíduo pós tratamento ácido, pode ser observada pela Figura 17. Sendo a convergência das três curvas para o pH de 10,04, sendo este o pH<sub>PCZ</sub>.



**Figura 17** - Determinação do pH do ponto de carga zero do resíduo metalúrgico pós lavagem ácida. Curva convergindo para o  $pH_{PCZ}$  10,04.

O pH do ponto de carga zero de 10,04 indica um aumento de cargas positivas na superfície do material, após a lavagem ácida, o que favorece a adsorção de compostos aniônicos. Logo, o  $pH_{PCZ}$  de 7,36 do resíduo metalúrgico sem tratamento ácido, é um indicativo de que o material, sem o tratamento prévio, possui menos cargas positivas em superfície, o que é menos favorecido para a adsorção dos compostos aniônicos (SILVA, et.al., 2018).

Dentre os compostos aniônicos utilizados pela indústria de cosméticos, tem-se os tensoativos aniônicos (alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, alquil sulfonatos, alquil fosfatos) usados em xampus e sabonetes líquidos, devido ao alto poder de detergência e geração de espuma, os surfactantes ésteres sulfatados ou sulfatos de ácidos graxos (lauril sulfato de sódio, lauril éter sulfato de sódio, lauril éter sulfato de trietanolamina) alguns emulsionantes utilizados em filtros solares (estearatos, alquil/cetil sulfatos, ésteres fosfóricos e seus sais), carbômeros (clorohidróxido de alumínio, benzofenona 4) também apresentam caráter aniônico, entre outros (HAAG, et. al., 2005; MORAIS, et. al., 2012).

Conforme apontado pela caracterização dos materiais, há um indicativo de que os materiais podem conduzir a diferentes caminhos mecanísticos para o tratamento do efluente cosmético, sendo eles, foto Fenton *Like* homogêneo e/ou heterogêneo, bem como os processos de adsorção e de fotocatalise heterogênea. É possível constatar que, pode haver um sinergismo entre esses processos, de modo a contribuir

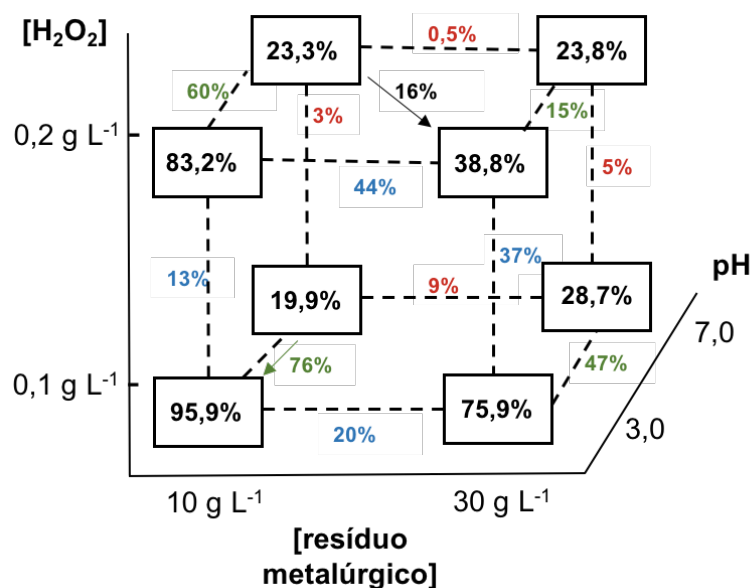
significativamente para a degradação da matéria orgânica, sendo este, objeto de estudo desta dissertação de mestrado (KWAN et. al., 2003; GIANNAKIS, 2019).

## 5.2 Tratamento Químico – Foto Fenton *Like*

Diante da análise do resíduo metalúrgico, foi possível constatar uma maior presença de ferro III, desta forma, as reações de Foto Fenton foram conduzidas a Foto Fenton *Like*. O resíduo metalúrgico pós tratamento ácido, foi utilizado para realizar os ensaios preliminares, por apresentar uma superfície livre de incrustações orgânicas e maior disponibilidade dos sítios ativos, com o propósito de obter um direcionamento do comportamento do efluente, frente às reações de foto Fenton *Like*.

Iniciou-se os estudos com um planejamento fatorial  $2^3$  (dois níveis e três variáveis), com o tempo de tratamento fixado em 3 minutos, onde as variáveis do sistema foram a dosagem de resíduo metalúrgico (10 e 30 g L<sup>-1</sup>), concentração de peróxido de hidrogênio (0,1 e 0,2 g L<sup>-1</sup>) e o pH inicial (3,0 e 7,0), com o fluxo do reator fixado em 340 mL min<sup>-1</sup>, avaliando a remoção de matéria orgânica por Demanda Química de Oxigênio. Conforme mencionado anteriormente, o direcionamento para este planejamento fatorial foi baseado em trabalho de Andrade e colaboradores 2018.

Para melhor interpretação dos efeitos da combinação das variáveis neste planejamento fatorial  $2^3$ , em relação à redução dos valores da DQO, foi construído um diagrama geométrico (Figura 18). Observa-se que o aumento da concentração de resíduo de ferro teve uma influência negativa no rendimento catalítico, apresentando queda de 20 pontos percentuais quando a concentração passa de 10 g L<sup>-1</sup> para 30 g L<sup>-1</sup> no nível inferior (concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 0,1 g L<sup>-1</sup>) e 44% no nível superior (concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 0,2 g L<sup>-1</sup>). Com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,1 g L<sup>-1</sup> para 0,2 g L<sup>-1</sup> a eficiência do processo diminui 13% utilizando uma concentração de resíduo de 10 g L<sup>-1</sup> e queda de 37% utilizando uma concentração de resíduo de 30 g L<sup>-1</sup>.



**Figura 18** - Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da DQO para o planejamento fatorial  $2^3$ , sendo as variáveis, concentrações de  $H_2O_2$  ( $g L^{-1}$ ), concentrações de resíduo metálico ( $g L^{-1}$ ) e valores pH.

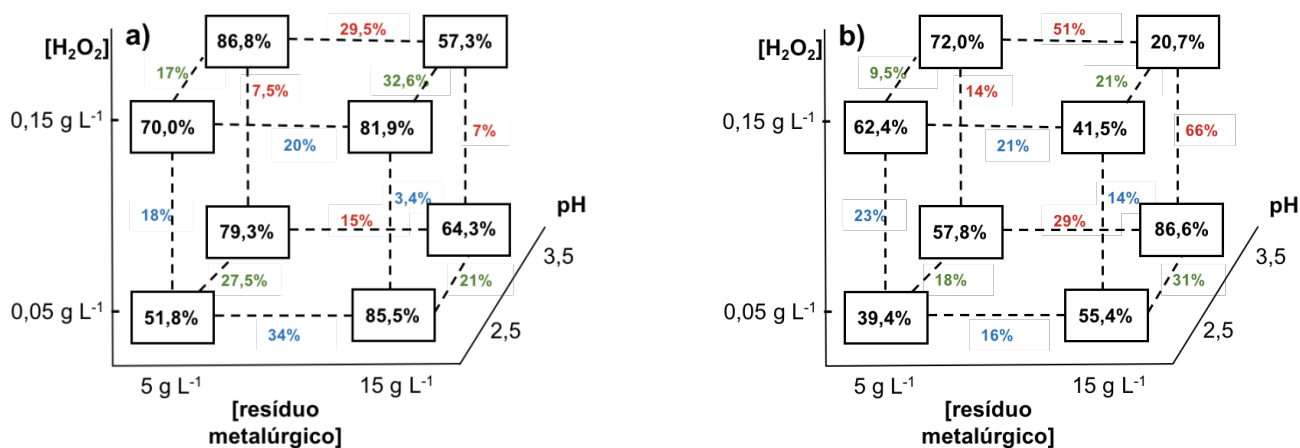
O valor do pH em 3,0 favoreceu o processo em 47% quando a concentração de resíduo de ferro é mais elevada ( $30 g L^{-1}$ ). Observando as condições do menor nível para concentração de  $H_2O_2$   $0,1 g L^{-1}$ , de menor nível para concentração de resíduo de ferro ( $10 g L^{-1}$ ) e valor de pH 3,0, o aumento foi em torno de 76%, indicando que estas condições são as ideais para o tratamento proposto.

Avaliando as variáveis separadamente, a partir das diferenças das respostas monitoradas, quando se move do nível inferior para o superior, pode-se calcular uma média aritmética, que é conhecida como efeito principal. Para este planejamento fatorial, os efeitos principais foram de -13,74 para a dosagem de resíduo, -12,83 para o peróxido de hidrogênio e para o pH um valor de -49,51. Estes resultados atestam que menores concentrações de resíduo de ferro e de peróxido de hidrogênio, bem como o menor valor de pH, são condições que implicam maiores remoções de matéria orgânica por DQO e, portanto, são favoráveis para o tratamento químico.

Através dos resultados iniciais obtidos pelo planejamento fatorial, tem-se um indicativo que concentrações menores dos reagentes, resíduo de ferro e peróxido de hidrogênio, e menor pH, poderiam apresentar maiores remoções de DQO, frente ao comportamento do efluente diante ao tratamento por foto Fenton *Like*.

Por este motivo, construiu-se um planejamento fatorial  $2^4$ , com repetição do ponto central, onde optou-se por acrescentar a variável tempo de tratamento (3, 6 e 9

minutos), o qual foi juntamente testado com a dosagem do resíduo (5, 10 e 15 g L<sup>-1</sup>), concentração de peróxido de hidrogênio (0,05, 0,1 e 0,15 g L<sup>-1</sup>) e o pH inicial (2,5, 3,0 e 3,5). Os diagramas de interpretação geométrica, com os níveis maiores e menores podem ser visualizados pela Figura 19.



**Figura 19 - Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da DQO, para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>, com repetição do ponto central, com variáveis de concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g L<sup>-1</sup>) e de resíduo metalúrgico (g L<sup>-1</sup>), pH e tempo de tratamento. Em a) nível menor de tempo 3 minutos e em b) maior nível de tempo, 9 minutos.**

Na Figura 9.a), referente ao menor nível do parâmetro tempo, observa-se o aumento da resposta monitorada em 18%, com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio (0,05 para 0,15 g L<sup>-1</sup>), nas condições de menor dosagem de resíduo metalúrgico e menor pH (5 g L<sup>-1</sup> e 2,5 respectivamente). Aumentando-se o pH de 2,5 para 3,5, nas condições de dosagem de resíduo metalúrgico em 5 g L<sup>-1</sup> e 0,15 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi possível obter um rendimento de 17% na eficiência de remoção de DQO. Se maior dosagem de resíduo metalúrgico é testada, nas mesmas condições, há um decréscimo na eficiência de degradação da matéria orgânica em 29,5 pontos percentuais. Portanto, nas condições de dosagem de resíduo metalúrgico em 5 g L<sup>-1</sup>, peróxido de hidrogênio em 0,15 g L<sup>-1</sup>, pH 3,5 no tempo de 3 minutos, foi obtido remoção de 86,8% para a DQO.

Na Figura 9.b), tem-se os resultados obtidos para o maior nível da variável tempo (9 minutos). Pode-se visualizar que, aumentando a concentração de resíduo metalúrgico (5 g L<sup>-1</sup> para 15 g L<sup>-1</sup>), o ganho percentual é de 16%, para o menor nível de peróxido de hidrogênio (0,05 g L<sup>-1</sup>) em pH 2,5. Aumentando o pH do meio de 2,5 para 3,5, nas condições de 0,05 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 15 g L<sup>-1</sup> de dosagem de resíduo metalúrgico,

há um acréscimo significativo de 31 pontos percentuais na eficiência de remoção de matéria orgânica. Observa-se ainda que, aumentando a concentração de peróxido de hidrogênio (0,05 para 0,15 g L<sup>-1</sup>), no maior nível de resíduo e pH (15 g L<sup>-1</sup> e 3,5 respectivamente), há um decréscimo de 66% na eficiência do processo, avaliada por DQO. Portanto, nas condições de dosagem de resíduo metalúrgico em 15 g L<sup>-1</sup>, peróxido de hidrogênio em 0,05 g L<sup>-1</sup>, pH 3,5 no tempo de 9 minutos, foi obtido remoção de 86,6% para a DQO.

Nota-se que para o melhor ensaio no tempo de 3 minutos, o aumento da concentração de resíduo metalúrgico, promove um decaimento da eficiência de remoção de DQO, enquanto que para o melhor ensaio no tempo de 9 minutos, é o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, que ocasiona em menor remoção de matéria orgânica. Portanto, espera-se que as condições intermediárias possam alcançar melhores resultados.

Para este planejamento fatorial 2<sup>4</sup>, foi realizada a repetição do ponto central, onde os níveis intermediários (nível 0), sendo eles a dosagem de resíduo metalúrgico em 10 g L<sup>-1</sup>, concentração de peróxido de hidrogênio de 0,10 g L<sup>-1</sup>, pH 3,0 no tempo de tratamento de 6 minutos, integrou os demais experimentos. Este ensaio foi realizado em triplicata, e a remoção obtida em média, para a DQO foi de 89,36 pontos percentuais.

Calculando os efeitos principais para este planejamento fatorial 2<sup>4</sup> com repetição do ponto central, tem-se o indicativo que do nível menor para o maior de dosagem de resíduo metalúrgico, a resposta monitorada sofre diminuição de 3,29% para peróxido de hidrogênio 3,43% para o tempo de tratamento 4,99%, sugerindo para estas variáveis, menores dosagens de reagentes químicos e do tempo de tratamento. Quanto aos valores de pH, houve um aumento da resposta monitorada de 4,60%, apontando a possibilidade de trabalhar em valores de pH maiores.

Avaliando as principais remoções dos parâmetros analíticos ambientais em conjunto, foi obtido para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup> com repetição do ponto central, nas condições apontadas, resíduo metalúrgico em 10 g L<sup>-1</sup>, concentração de peróxido de hidrogênio de 0,10 g L<sup>-1</sup>, pH 3,0 no tempo de tratamento de 6 minutos, foi possível obter remoções de DQO em 89,36%, fenóis totais 69,42% e turbidez 52,89%. Sendo assim, estas foram as melhores condições apontadas para dar continuidade aos estudos.

O aumento do tempo de tratamento de 3 minutos para 6 minutos pode ser fundamental para os fenômenos de adsorção/dessorção dos compostos orgânicos em geral, pelo resíduo metalúrgico, uma vez que podem ocorrer simultaneamente ao

processo oxidativo avançado. Para os processos foto Fenton, utilizando-se catalisadores sólidos, a adsorção e dessorção dos compostos alvos e intermediários, se torna interessante, uma vez que a degradação da matéria orgânica também pode ocorrer em superfície, próxima a superfície ou em solução (ZIOELLI, et al., 1998; FAN, et. Al., 2012).

A partir das melhores condições estudadas referentes à concentração de resíduo metalúrgico em 10 g L<sup>-1</sup>, concentração de peróxido de hidrogênio em 0,1 g L<sup>-1</sup>, pH 3,0 e tempo de tratamento de 6 minutos, na remediação da matriz líquida de cosméticos, foi verificado a melhor condição no que diz respeito ao preparo do material, o resíduo metalúrgico usado como fonte de ferro. Para esse propósito, foi realizado um comparativo das remoções dos principais parâmetros ambientais entre o resíduo metalúrgico que passou por um tratamento ácido e o resíduo metalúrgico sem o tratamento ácido, conforme pode ser visualizado na Tabela 8.

**Tabela 8** - Comparação das melhores remoções de parâmetros analíticos ambientais, frente ao preparo do material (resíduo metalúrgico com e sem lavagem ácida), usado como fonte de ferro para o processo Foto Fenton *Like*.

PARÂMETROS	Resíduo <u>tratado</u> , dosagem de 10 g L <sup>-1</sup> , efluente pH 3,0 e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,1 g L <sup>-1</sup>	Resíduo <u>não tratado</u> com dosagem de 10 g L <sup>-1</sup> , efluente pH 3,0 e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,1 g L <sup>-1</sup>
	Resultados	Resultados
% de remoção de DQO	89,36	73,83
% de remoção de COT	93,28	61,88
% de remoção de turbidez	52,89	48,51
% de remoção de fenóis totais	69,42	53,92
Ferro residual (mg L <sup>-1</sup> )	2,41	5,36
O.D. (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	9,20	8,21
Tempo (minutos)	6	6

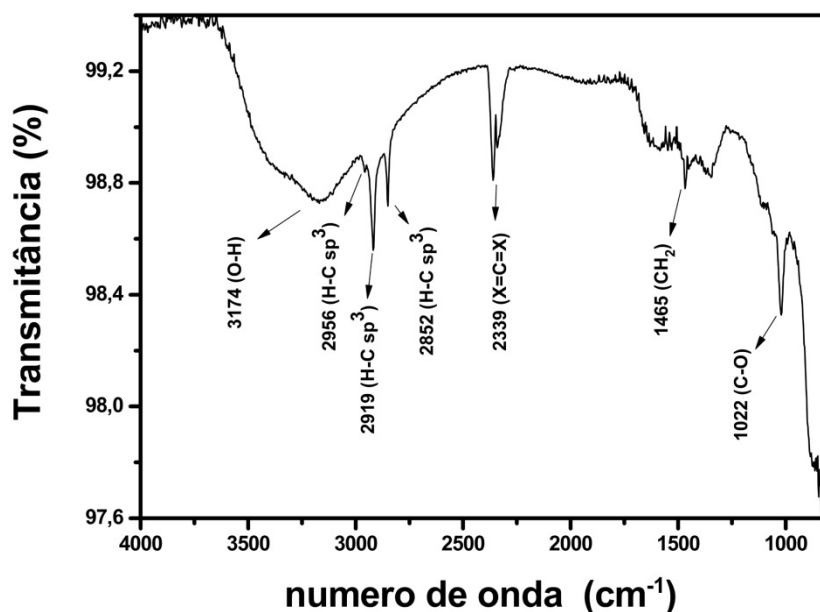
De acordo com os resultados, as maiores remoções obtidas, foram alcançadas pelo ensaio, utilizando o resíduo metalúrgico tratado com a lavagem ácida, apresentando porcentagens de remoções significativas de matéria orgânica, com relação

a carbono orgânico total e demanda química de oxigênio (93,28% e 89,36% respectivamente).

Resultados significativos também foram alcançados para uma matriz próxima a de cosméticos, por Bansal e colaboradores, 2018. Foi reportado o estudo do processo de foto Fenton e fotocatalise simultâneo, através da aplicação de um nanocompósito de Fe-TiO<sub>2</sub>, para o tratamento de efluente real da indústria farmacêutica. O efluente foi previamente tratado por coagulação e floculação. Após 6 horas de tratamento, foi alcançado remoção acima de 83% para a DQO nas condições de 100% de área do reator de bancada coberta pelo catalisador, pH 3,5 e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 1155 mg L<sup>-1</sup>, usando para isto, uma lâmpada de UV-A (365 nm).

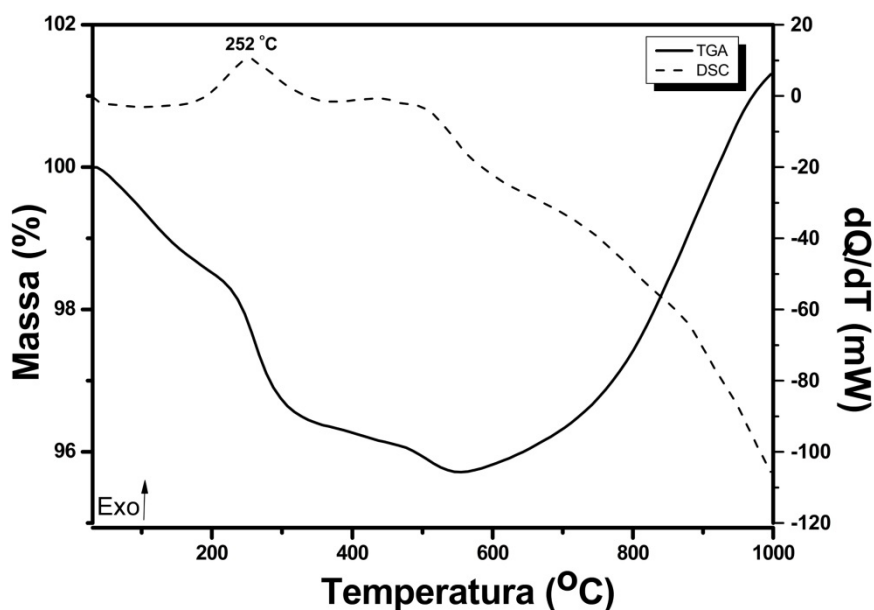
Durante os tratamentos remediados por processo Fenton/foto Fenton, é de conhecimento que há a geração de lodos químicos. Neste estudo, o próprio resíduo metalúrgico utilizado com fonte de ferro se constituía em um lodo/lama química ao final do tratamento. Tendo em vista a preocupação com o subproduto ao final da remediação do efluente da indústria de cosmético, foi realizada a análise de absorção na região do infravermelho e a análise termogravimétrica para o lodo químico formado.

É possível observar pelos picos obtidos no espectro que, a matéria orgânica encontrada no lodo, apresenta características similares ao comportamento de alcanos, onde os números de onda próximos a 3000 cm<sup>-1</sup> configuram a absorção de ligações de estiramento de C-H, com carbono hibridizado em sp<sup>3</sup>. Observa-se a absorção próxima a 1465 cm<sup>-1</sup>, que para alcanos pode se referir ao grupo metileno (CH<sub>2</sub>), onde há o dobramento da ligação C-H, em que o carbono está hibridizado em sp<sup>2</sup>. Outros picos puderam ser verificados, próximo a 1022 cm<sup>-1</sup> tem-se possíveis vibrações de estiramento axial da ligação C-O, características das funções orgânicas álcoois e fenóis, próximo a 2339 cm<sup>-1</sup> que é referente ao estiramento sp da ligação X=C=X, e uma banda característica em 3174 cm<sup>-1</sup> da ligação O-H, que pode ser proveniente da presença de água no lodo (Figura 20) (PÁVIA, 2010).



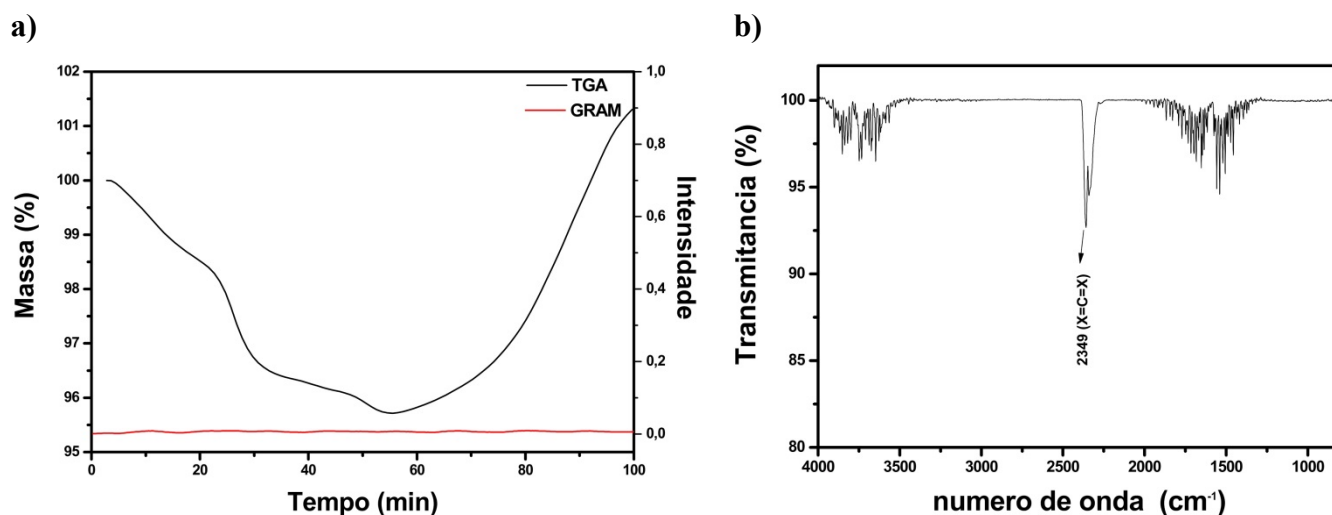
**Figura 20** - Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do lodo químico gerado pelo ensaio nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$  do resíduo metalúrgico tratado com HCl, pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  e tempo de tratamento 6 minutos.

A variação de massa para o lodo químico formado durante o tratamento nas condições de resíduo tratado com dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , efluente em valor de pH 3,0 e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , pode ser estudada por meio da análise termogravimétrica, que está apresentada na Figura 21. Com os resultados obtidos, o lodo apresentou variação de massa, em duas etapas. A partir do início do aquecimento, verificou-se, uma perda de massa, de aproximadamente 4,20%, com pico exotérmico em  $252 \text{ }^\circ\text{C}$ , observado pela curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC), que se deve a decomposição térmica de água e de matéria orgânica volátil, supostamente adsorvida pelo resíduo metalúrgico. E na segunda etapa, observa-se o ganho de massa (cerca de 5,20%) observado a partir de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , que pode ser referente à formação de óxidos metálicos, formados durante a decomposição térmica da amostra de lodo.



**Figura 21** - Análise termogravimétrica do lodo químico formado pelo ensaio nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$  do resíduo metalúrgico tratado com HCl, pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  e 6 minutos de tratamento.

Os resultados da termogravimetria acoplada à absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier simultânea (TG-FTIR), dos gases produzidos durante a decomposição térmica do lodo, estão apresentados na Figura 22. A fim de verificar, a saída de gases após a decomposição térmica, efetuou-se o estudo em conjunto entre as curvas de TGA e o gráfico do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt, e a análise por espectroscopia de infravermelho do gás.



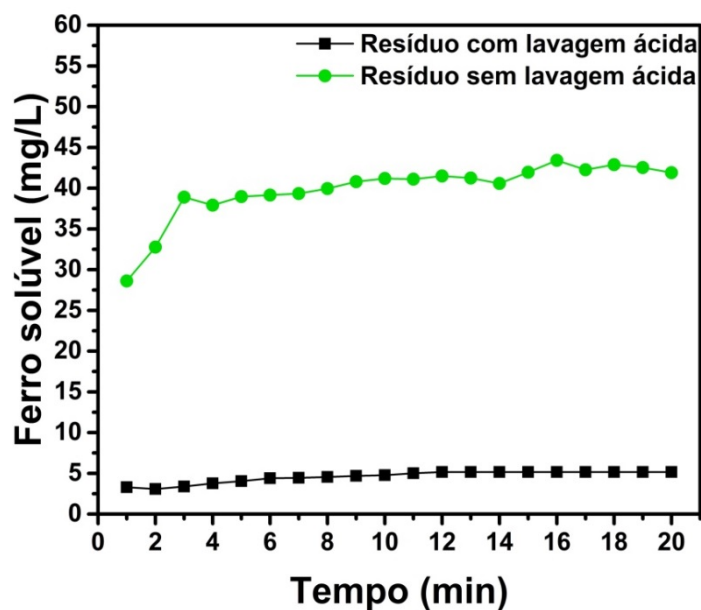
**Figura 22** - Análise do gás de saída proveniente da queima do lodo químico gerado pelo ensaio nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo metalúrgico tratado com HCl, pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  e 6 minutos de tratamento. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise de espectroscopia de infravermelho.

Constata-se pela Figura 22.a), através da curva de Gram-Schmidt, que não houve pico com intensidade de saída de gases formados durante a decomposição térmica do lodo. Através da análise de infravermelho dos gases (Figura 22.b), é possível identificar somente a presença de CO<sub>2</sub>, por meio do número de onda 2350 cm<sup>-1</sup>, que é referente à ligação de estiramento X=C=X, onde X supostamente seria oxigênio, formado durante a queima do lodo. Portanto, toda a matéria orgânica adsorvida pelo lodo, foi liberada na forma de CO<sub>2</sub>.

Diante das análises de termogravimetria e de espectroscopia de infravermelho, conclui-se que, não há a presença de matéria orgânica no resíduo. Portanto, a utilização deste material, não promoverá a inserção de compostos orgânicos no efluente cosmético.

As reações de foto Fenton acontecem principalmente em solução. Diversos trabalhos científicos apresentaram resultados promissores para aplicação dessa tecnologia de tratamento tais como, Ebrahiem e colaboradores 2013, aplicaram o tratamento foto Fenton ao efluente real da indústria de cosméticos, e obtiveram remoções acima de 95% para a DQO; Alalm et al., 2015, avaliaram a degradação de fármacos pelo processo foto Fenton solar, obtendo remoção total dos fármacos após 120 minutos, em condições ácidas (pH 3,0); Muszyński e colaboradores 2019, estudaram o processo combinado de Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luz em águas residuais cosméticas, atingindo remoções próximas de 70% de matéria orgânica por DQO.

Diante disso, na tentativa de deslocar as reações para a solução, via foto Fenton *Like* homogêneo, realizou-se a disponibilização de ferro solúvel total em água, na possibilidade de alcançar melhores remoções dos valores dos parâmetros ambientais analisados. Desse modo, foi realizado o ensaio de deslocamento de ferro com o resíduo metalúrgico tratado com a lavagem ácida (HCl 10%), bem como para o resíduo sólido metalúrgico sem tratamento ácido, por meio da dosagem de 10 g L<sup>-1</sup> de resíduo metalúrgico como fonte de ferro (melhor concentração estudada até o momento), verificando a disponibilidade de ferro solúvel para o meio reacional. Os ensaios foram realizados conforme apresentado anteriormente, por meio do tópico de metodologia desta dissertação. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 23.



**Figura 23** - Gráfico da disponibilização de ferro solúvel total a partir do resíduo metalúrgico com lavagem ácida e sem lavagem ácida, na dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$ .

É possível constatar a partir dos resultados que, para o resíduo tratado com lavagem ácida a concentração de ferro solúvel máxima extraída foi de  $0,005 \text{ g L}^{-1}$  ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) em contrapartida, para o resíduo não tratado com lavagem ácida, foi possível obter aproximadamente  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) de ferro solúvel total, sendo que ambas concentrações foram atingidas a partir do tempo de 6 minutos. Baseado neste resultado é possível verificar a possibilidade de direcionar o tratamento para a solução, conduzindo o tratamento para o processo de foto Fenton *Like* homogêneo.

Dois experimentos por Foto Fenton *Like* homogêneo foram realizados a partir das condições de disponibilização de ferro solúvel total, com o resíduo metalúrgico tratado e não tratado com lavagem ácida, na dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , lixiviando  $0,005 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  respectivamente (durante 6 minutos),  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,1 \text{ g L}^{-1}$  e em valor de pH 3,0, com tempo de tratamento oxidativo de 6 minutos, sendo o tempo total de tratamento (lixiviação de ferro + oxidação avançada) 12 minutos. A comparação entre os dois ensaios citados acima, foi realizada observando à máxima eficiência de remoção dos valores de parâmetros ambientais. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

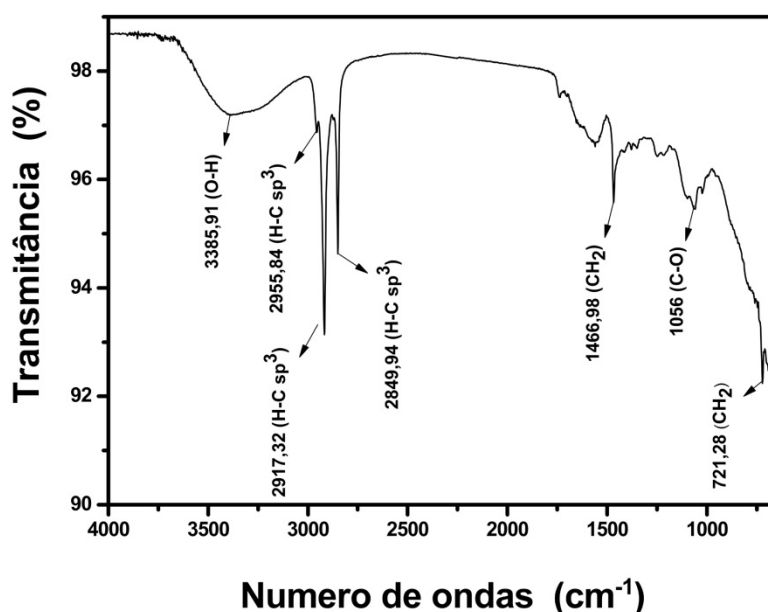
**Tabela 9** – Avaliação dos ensaios realizados com disponibilização de ferro solúvel total, com o resíduo tratado e não tratado quimicamente (lavagem ácida HCl 10%).

PARÂMETROS	Resíduo <u>não tratado</u> , com dosagem de 10 g L <sup>-1</sup> , com lixiviação de ferro solúvel total 0,04 g L <sup>-1</sup> (pH 3,0), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,1 g L <sup>-1</sup> .	Resíduo <u>tratado com HCl</u> , com dosagem de 10 g L <sup>-1</sup> , com lixiviação de de ferro solúvel total 0,005 g L <sup>-1</sup> (pH 3,0), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,1 g L <sup>-1</sup> .
	Resultados	Resultados
% de remoção de DQO	76,18	58,66
% de remoção de COT	69,64	68,39
% de remoção de turbidez	68,10	87,30
% de remoção de fenóis totais	70,47	19,21
Ferro residual (mg L <sup>-1</sup> )	4,09	0,73
O.D. (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	7,57 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	7,21
Tempo (minutos)	12	12

Observa-se que para a lixiviação de ferro solúvel total, as melhores remoções alcançadas, ocorreu no ensaio onde foi utilizado o resíduo metalúrgico não lavado com HCl. Para este ensaio, foi lixiviado aproximadamente 0,04 g L<sup>-1</sup>, obtendo reduções expressivas de 76,18% para DQO e 70,47% para fenóis totais. É possível identificar que para este ensaio, a remoção de turbidez foi menor, comparada ao ensaio realizado com o resíduo metalúrgico tratado com lavagem ácida. Isso ocorre, possivelmente, devido à lixiviação de ferro total solúvel em excesso, que pode provocar a formação de complexos de ferro insolúveis, os quais podem contribuir para o aumento da turbidez (CAVALOTTI, et. al., 2009; ANDRADE, et. al., 2018).

O lodo químico gerado pelo ensaio de foto Fenton *Like* com lixiviação de 0,04 g L<sup>-1</sup> de ferro total solúvel, foi submetido à análise de absorção na região do infravermelho, que está apresentada na Figura 24. Pode-se observar através dos picos obtidos no espectro, a matéria orgânica encontrada neste lodo, apresenta características similares a um comportamento de alcanos. Sendo os números de onda próximos a 3000 cm<sup>-1</sup>, configurando a absorção de ligações de estiramento de C-H, com carbono hibridizado em sp<sup>3</sup>. Outra característica de alcanos é a absorção de grupos metileno

(CH<sub>2</sub>), próxima a 1465 cm<sup>-1</sup>, onde há o dobramento da ligação C-H, na qual o carbono está hibridizado em sp<sup>2</sup>, o que pode ser observado pelo espectro, o pico obtido no número de onda 1466,98 cm<sup>-1</sup>. Sabe-se ainda que, o movimento de rotação associado com quatro ou mais grupos CH<sub>2</sub> em cadeias abertas, ocorrem aproximadamente em 720 cm<sup>-1</sup>, para alcanos. Outros picos puderam ser verificados, próximo a 1056 cm<sup>-1</sup>, onde tem-se possíveis vibrações de estiramento axial da ligação C-O, características das funções orgânicas álcoois e fenóis, e uma banda característica em 3386 cm<sup>-1</sup> da ligação O-H, que pode ser proveniente da presença de água no lodo.



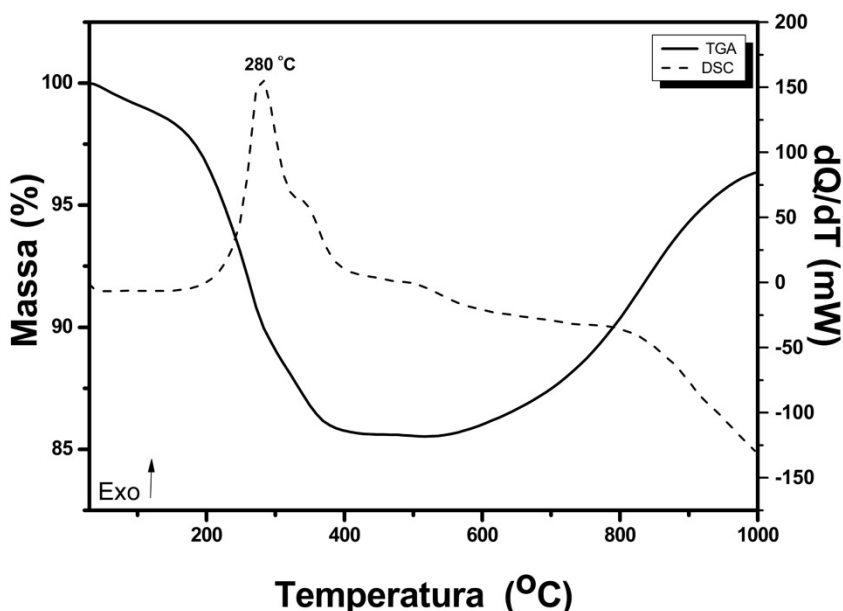
**Figura 24** - Análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier do lodo químico formado pelo ensaio nas condições de tratamento resíduo não tratado quimicamente na dosagem de 10 g L<sup>-1</sup>, lixiviando 0,04 g L<sup>-1</sup> de ferro total solúvel, em pH 3,0 e e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 0,1 g L<sup>-1</sup>, totalizando 12 minutos de tratamento.

Em trabalho realizado por Haoyu Yin *et al* 2018, foi reportado um espectro de infravermelho com picos em 2919 cm<sup>-1</sup>, 2848 cm<sup>-1</sup> e 1475 cm<sup>-1</sup> apresentando um comportamento típico da parafina. Sendo assim, é possível constatar a evidência de que o composto possivelmente adsorvido presente no lodo químico, pode se referir à parafina.

A parafina é um hidrocarboneto de cadeia longa, que apresenta o ponto de fusão elevado. É utilizada na indústria de cosméticos, principalmente em cremes hidratantes, cremes: anti-idade e filtros solares, como aditivos. Além disso, conforme exposto por

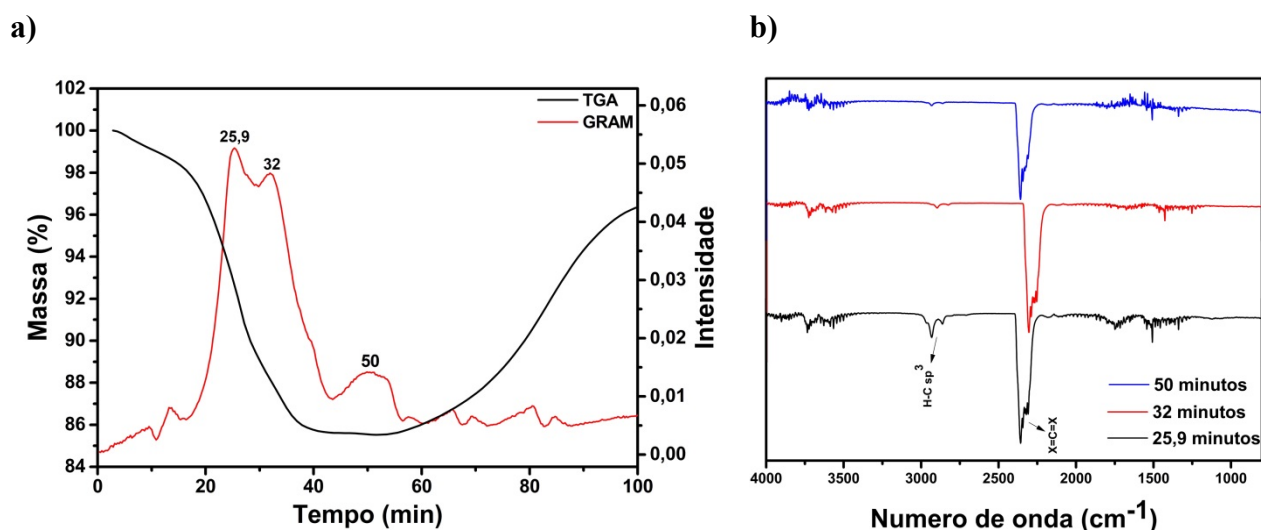
Gama, 2012, a parafina está entre os compostos orgânicos, que apresenta muita resistência à oxidação química. (SILVEIRA, et. al., 2015).

A variação de massa do lodo químico formado pode ser observada através da análise termogravimétrica, que está apresentada na Figura 25. Através do gráfico apresentado, o lodo apresentou variação de massa, em duas etapas. Inicialmente, observou-se uma perda, de aproximadamente 14%, atingindo pico exotérmico em 280 °C, verificado pela curva DSC, que se deve a decomposição de água e de matéria orgânica volátil adsorvida pelo resíduo metalúrgico. E na segunda etapa, observa-se o ganho de massa (aproximadamente 10%) a partir de 500 °C, que pode ser referente à formação de óxidos metálicos, formados durante a decomposição térmica.



**Figura 25** - Análise termogravimétrica do lodo químico gerado pelo tratamento foto Fenton *Like* homogêneo, com lixiviação de  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  para a solução. Condições do tratamento de resíduo não tratado quimicamente, dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , no tempo de 12 minutos.

Os resultados da termogravimetria acoplada à absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier simultânea (TG-FTIR), dos gases produzidos durante a decomposição térmica do lodo estão apresentados na Figura 26. A fim de verificar, a saída de gases após a decomposição térmica, efetuou-se o estudo em conjunto entre as curvas de TGA e o gráfico do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt, e a análise por espectroscopia de infravermelho deste gás.



**Figura 26** - Análise do gás de saída proveniente da queima do lodo químico gerado pelo ensaio nas condições de resíduo não tratado quimicamente, dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$  (lixiviação de  $0,04 \text{ g L}^{-1}$ ), pH 3,0 e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , no tempo de 12 minutos totais. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise espectroscópica de infravermelho.

Constata-se pela Figura 26.a), pela curva de Gram-Schmidt, a saída de gases com maior intensidade em três diferentes tempos (25,9, 32 e 50 minutos), resultantes da decomposição térmica dos compostos orgânicos voláteis, presentes na amostra. Na Figura 26.b) é possível identificar a composição destes gases, principalmente pelo pico apresentado próximo a  $2350 \text{ cm}^{-1}$ , que é referente a ligação  $\text{X}=\text{C}=\text{X}$ , onde X supostamente seria oxigênio sendo, portanto, liberado  $\text{CO}_2$ , resultante da queima da amostra. Observa-se ainda que, há um pico próximo de  $2920 \text{ cm}^{-1}$ , que é referente à ligação de estiramento C-H, com carbono hibridizado em  $\text{sp}^3$ , o que indica a presença de grupos orgânicos que não foram decompostos termicamente.

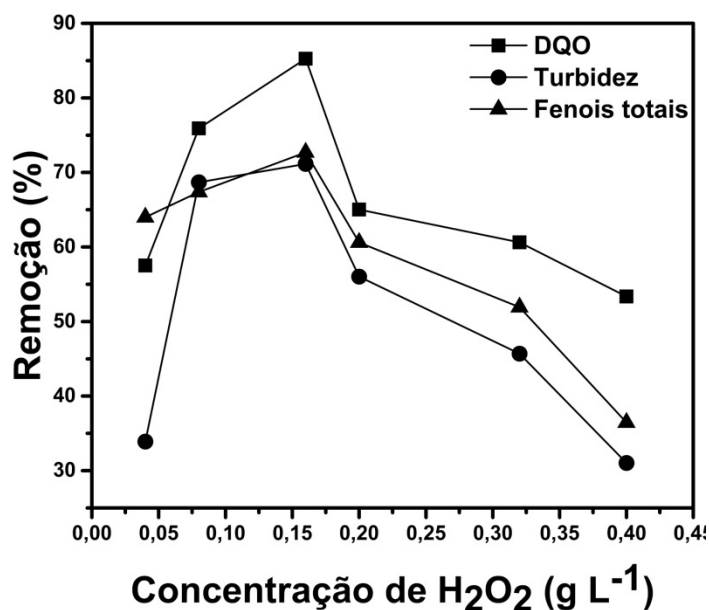
Através dos ensaios preliminares e demais ensaios realizados até aqui, e das análises realizadas nos lodos químicos gerados pelo tratamento químico, tem-se um indicativo de que há possíveis caminhos para conduzir o tratamento foto Fenton *Like*, no que diz respeito à localidade em que as reações se sucederiam, em solução na forma homogênea e/ou na superfície de forma heterogênea. Por esse motivo, optou-se por trabalhar em três diferentes frentes para estudo.

O primeiro bloco de experimentos teve como foco, a lixiviação de ferro solúvel total para a solução, promovendo o tratamento Foto Fenton *Like* homogêneo, o segundo bloco de experimentos, são ensaios nos quais há a eliminação do processo de adsorção,

e posteriormente, aplicação do tratamento foto Fenton *Like* heterogêneo, e por fim, o terceiro bloco, onde os ensaios de foto Fenton *Like* heterogêneo foram realizados simultaneamente com o processo de adsorção.

### 5.3 Foto Fenton *Like* homogêneo

Na tentativa de conduzir o tratamento químico para as reações de Foto Fenton *Like* homogêneo, por meio do experimento realizado anteriormente, com lixiviação de ferro total solúvel ( $0,040 \text{ g L}^{-1}$ ), foi proposto a abertura das faixas de concentração de peróxido de hidrogênio e do tempo de tratamento oxidativo. As condições iniciais foram de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo metalúrgico (sem tratamento ácido), proporcionando durante 6 min, a lixiviação de ferro solúvel em  $0,040 \text{ g L}^{-1}$  em água (corrigida para o pH 3,0), posteriormente a entrada do efluente com ajuste de pH 3,0 e adição de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, durante mais 6 minutos de tratamento. As concentrações testadas estão entre  $0,04$  e  $0,40 \text{ g L}^{-1}$ . A Figura 27 apresenta as remoções obtidas para os parâmetros de DQO, turbidez e fenóis totais.



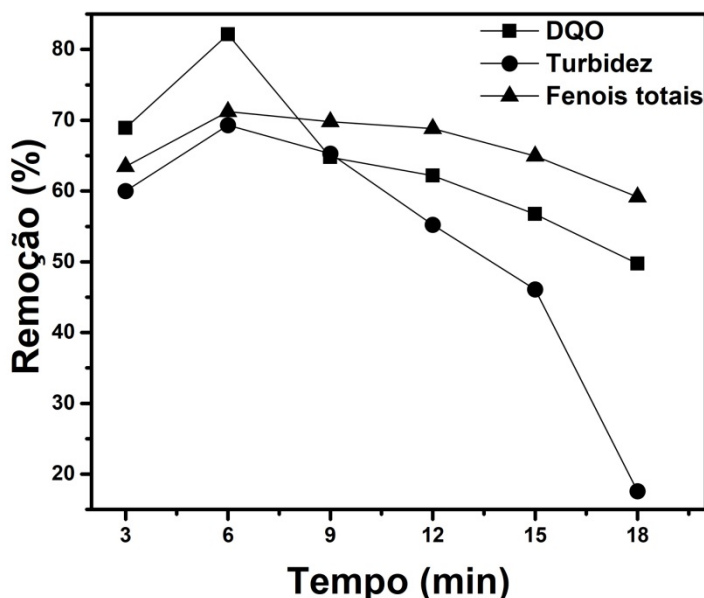
**Figura 27** - Variação da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo não tratado quimicamente (lixiviando  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  de ferro total solúvel, durante 6 min), pH 3,0 e tempo total de 12 minutos.

Na Figura 27, pôde-se observar que com  $0,16 \text{ g L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio foi obtido os melhores resultados, alcançando remoções de 85,25% para a DQO, de 71,15% de turbidez e de 72,70% para fenóis totais. Sabe-se que, concentrações elevadas de peróxido de hidrogênio, podem causar inibição do tratamento, uma vez que o  $\text{H}_2\text{O}_2$

reage com os radicais hidroxilas formando radicais hidroperoxila (de menor potencial redox), promovendo uma menor eficiência na degradação dos compostos orgânicos, conforme apresentado anteriormente pela equação 47 (BAÑUELOS et al., 2014; WANG et. al., 2016).

Além disso, o excesso de peróxido de hidrogênio pode ser causado, devido à geração de  $H_2O_2$  “*in situ*”, durante o tratamento. Uma possível via é a reação do radical hidroperoxila com o ânion radical superóxido, originando o íon  $HOO^-$ , dando sequência a formação de peróxido de hidrogênio, como foi apresentado pelas equações 35 e 36. Outras vias que apresentam a possibilidade de regeneração do peróxido de hidrogênio ocorrem através da recombinação radicalar dos radicais hidroxila e hidroperoxila, conforme apresentado pelas equações 51 e 34, respectivamente.

Após a obtenção da melhor concentração de peróxido de hidrogênio em  $0,16\text{ g L}^{-1}$  esta foi fixada, e foi realizada a variação do tempo de tratamento oxidativo avançado. As condições experimentais foram a dosagem de  $10\text{ g L}^{-1}$  de resíduo metalúrgico para lixiviação de  $0,040\text{ g L}^{-1}$  para a solução em pH 3,0, durante 6 minutos, entrada de efluente com pH ajustado para 3,0, concentração de peróxido de hidrogênio em  $0,16\text{ g L}^{-1}$ , variando o tempo de tratamento do processo oxidativo avançado. A Figura 28 apresenta as remoções de DQO, turbidez e fenóis totais, para os tempos de 3, 6, 9, 12, 15 e 18 minutos de tratamento.



**Figura 28** - Variação de tempo de tratamento, nas condições de  $10\text{ g L}^{-1}$  de resíduo não tratado quimicamente (lixiviando  $0,04\text{ g L}^{-1}$  para solução, durante 6 min), efluente em pH 3,0 e concentração de  $H_2O_2$  em  $0,16\text{ g L}^{-1}$ .

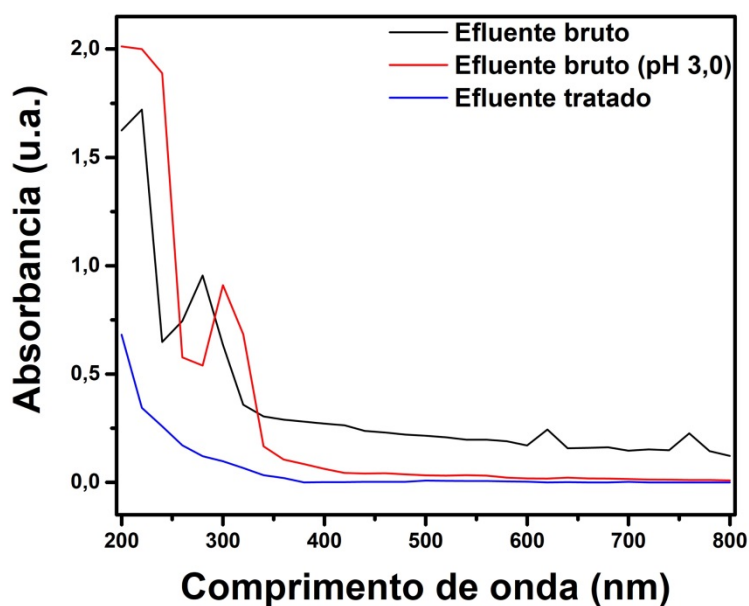
Mediante a Figura 28, pode-se observar que para o tempo de 6 minutos, foram alcançados os melhores resultados, com remoção dos valores dos parâmetros de DQO em 82,14%, turbidez de 69,31% e para fenóis totais 71,24%. O tempo total de tratamento considerando a etapa de lixiviação de ferro total solúvel e o processo oxidativo avançado foi de 12 minutos.

A queda de eficiência observada pelos parâmetros de DQO, turbidez e fenóis totais, em maiores tempos de tratamento, pode ser provocada em função da passivação da superfície do catalisador, provocada pela formação de óxidos e hidróxidos, ou pela desorção de substratos e/ou produtos da reação, que antes, possivelmente, foram adsorvidos pela superfície (CAVALOTTI, et. al., 2009; ANDRADE, et al. 2018).

Seguindo pós fixação dos parâmetros de concentração de peróxido de hidrogênio  $0,16 \text{ g L}^{-1}$  e tempo de tratamento de 6 minutos, efetuou-se o ensaio em dosagem de alíquotas de peróxido de hidrogênio, com o intuito de proporcionar a formação de radicais hidroxilas durante todo o tratamento, uma vez que, eles são bastante reativos e possuem tempo de vida curto, buscando maiores remoções para os parâmetros analisados (RIBEIRO, et. al., 2015; ARAÚJO, et. al., 2016).

Dividiu-se a concentração fixada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,16 \text{ g L}^{-1}$ ) em adição de  $0,060 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0,050 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,050 \text{ g L}^{-1}$  e o melhor tempo obtido (6 minutos), em 0, 2 e 4 minutos, respectivamente. Foram obtidas remoções de 81,60% para DQO, 40,20% para turbidez e aproximadamente 62,10% de fenóis totais. Comparando os ensaios realizados, dosagem direta e com dosagem em alíquotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi obtido diferenças expressivas na redução de valores de turbidez e fenóis totais, portanto os melhores resultados foram por meio da dosagem direta de peróxido de hidrogênio.

O monitoramento espectroscópico do efluente tratado pelo processo foto Fenton Like homogêneo, pode evidenciar uma significativa redução de alguns grupos orgânicos. Sendo assim, foi realizada a varredura do comprimento de onda do sobrenadante para este ensaio, entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, contemplando a região ultravioleta e visível. Esta foi plotada juntamente com a varredura espectral do efluente bruto em pH natural, e o efluente bruto com ajuste de pH em 3,0, para a verificação de possível deslocamento de bandas de absorção. A fim de se obter um indicativo de redução dos compostos que absorvem fortemente nas faixas dos comprimentos de onda do ultravioleta e do visível. Estes resultados podem ser observados na Figura 29.



**Figura 29** - Varredura espectral do sobrenadante do ensaio de foto Fenton *Like* homogêneo nas condições de dosagem de resíduo não tratado quimicamente em  $10 \text{ g L}^{-1}$  (lixiviando  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  durante 6 min), pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,16 \text{ g L}^{-1}$ , totalizando 12 minutos de tratamento.

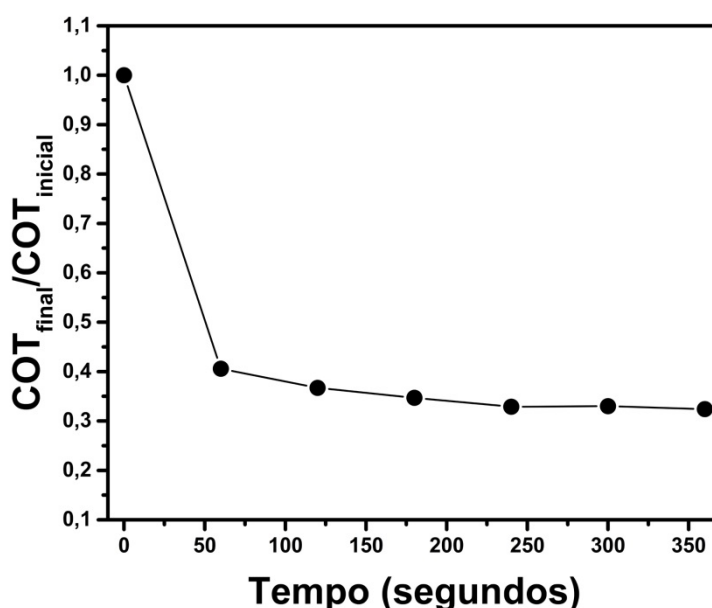
Diante do exposto foi possível identificar que, o efluente bruto em pH natural, apresentou intensidade de absorbância relativamente alta em alguns comprimentos de onda, sendo em 220 nm onde compostos insaturados e anéis aromáticos absorvem fortemente e 280 nm o qual, compostos nitrogenados são mais expressivos. Além disso, na região do visível, a maior expressividade é responsável pelos grupos bisazo (Aromático-N=N-) e trisazo (Aromático-N=N-aromático), apontados pela absorbância elevada nos comprimentos de onda de 620 e 760 nm, que concedem a coloração roxo/azulada ao efluente (MOKHTARI, et. al., 2004).

Verifica-se na varredura espectral do efluente bruto (pH 3,0) que, a acidificação do meio favoreceu a descoloração do efluente, o qual não apresentou alta intensidade de absorbância nos comprimentos de onda de 620 e 760 nm. É possível identificar ainda que, houve um deslocamento das bandas de absorção, apresentando maior intensidade na faixa de 200 - 240 nm onde os compostos aromáticos, ésteres, aldeídos e carbonílicos, absorvem fortemente. Tais compostos apresentam-se no efluente cosmético, como por exemplo, o salicilado de metila (éster), carbopol (carbômeros), ácido etilenodiaminotetrácetico-EDTA (agente quelante), entre outros. Enquanto que, na faixa de comprimento de onda de 300- 320 nm, compostos como poliquartênio (tensoativo), quaternário de amônio (surfactante), ácido hialurônico (corretor de pH),

entre outros, absorvem fortemente, por apresentarem nitrogênio em sua estrutura (MOKHTARI, et. al., 2004).

Observando a varredura do efluente tratado, é possível constatar que houve uma diminuição significativa da intensidade de absorbância retratada pelas faixas de comprimento de onda de 200-220 e 300-320 nm. Estes resultados indicam que houve remoção de alguns grupos orgânicos apresentados anteriormente pelo efluente bruto acidificado (pH 3,0), como os aromáticos, carbonílicos e nitrogenados.

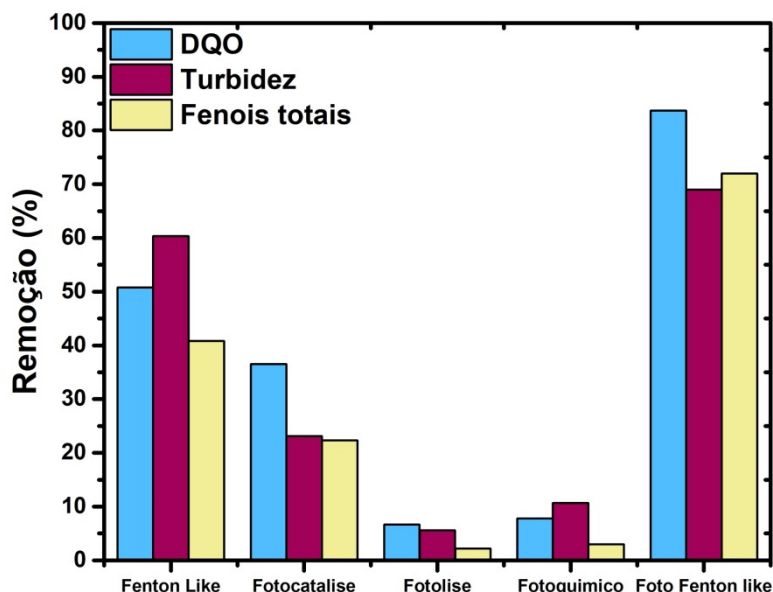
Através da diminuição da intensidade de absorbância, foi possível constatar que parte da matéria orgânica foi degradada. Com o objetivo de verificar o decaimento da matéria orgânica, foi proposto à realização do monitoramento do carbono orgânico total pelo tempo de tratamento oxidativo otimizado (6 minutos), que está apresentada na Figura 30. Observa-se que, com 6 minutos de tratamento, a relação  $COT_{final}/COT_{inicial}$  alcança 0,324 o que implica que, aproximadamente 67,5% da matéria orgânica, por carbono orgânico total, foi degradada.



**Figura 30** - Curva de decaimento da matéria orgânica versus tempo de tratamento, para o ensaio nas condições de dosagem de resíduo não tratado quimicamente em  $10 \text{ g L}^{-1}$  (lixiviando  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  de ferro total solúvel, durante 6 min), pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,16 \text{ g L}^{-1}$ , totalizando 12 minutos.

Após a obtenção da curva de decaimento da matéria orgânica por tempo, foram realizados os ensaios de Fenton (resíduo metalúrgico/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ), fotocatalise (resíduo metalúrgico/ $UV-Vis$ ), fotólise ( $UV-Vis$ ) e fotoquímico ( $\text{H}_2\text{O}_2/UV-Vis$ ), para verificar a contribuição destes processos oxidativos avançados, no tratamento proposto. Os

processos foram avaliados por parâmetros ambientais de DQO, turbidez e fenóis totais, e estes resultados estão apresentados na Figura 31.



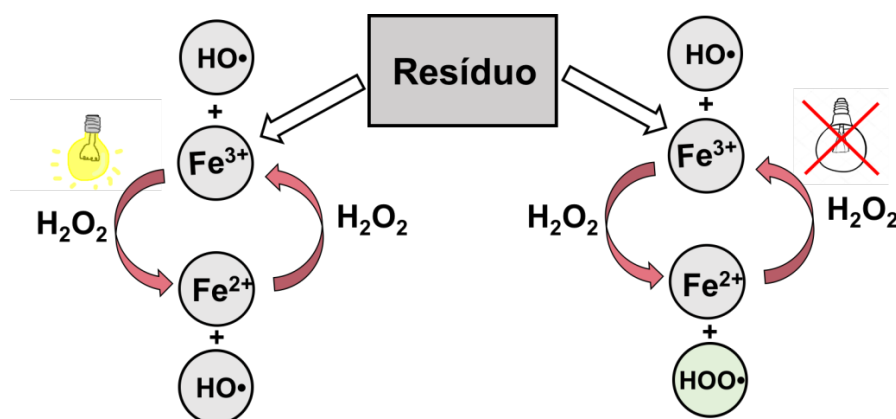
**Figura 31** - Experimentos complementares para a avaliação da contribuição de outros processos oxidativos avançados, no processo de foto Fenton *Like* homogêneo.

Pode se observar na realização dos experimentos complementares, que o processo que governa este sistema é de fato o de foto Fenton *Like* homogêneo. Verifica-se também que há contribuição do processo Fenton *Like* homogêneo, de aproximadamente 51% para a DQO, 60% para a turbidez e cerca de 40% para fenóis totais. É possível concluir que a incidência de radiação no tratamento Fenton *Like* homogêneo, conduzindo-o para foto Fenton *Like* homogêneo, contribui para a degradação de compostos orgânicos, representando um ganho de aproximadamente 30 pontos percentuais nas remoções de matéria orgânica por DQO e da concentração de fenóis totais.

Vale ressaltar que as reações de foto Fenton *Like* também podem estar ocorrendo em superfície, e que os radicais livres formados durante o tratamento, podem degradar a matéria orgânica presente em solução, bem como a matéria orgânica próxima ou adsorvida pela superfície (WANG et al., 2016; CHANGOTRA, et. al., 2018).

Sendo assim, as principais reações que ocorrem no tratamento proposto por foto Fenton *Like* homogêneo, estão apresentadas abaixo. Conforme a equação 20, o ferro III em água, forma um aquo-complexo, que na presença de radiação, gera o radical hidroxila e o ferro II em solução (equação 21). Os íons ferrosos na presença de peróxido de hidrogênio e meio ácido, promovem a formação do radical hidroxila e a regeneração

do ferro III, conforme a equação 10. Cabe salientar que a presença dos íons férricos e ferrosos em solução, também podem desencadear as reações clássicas de Fenton *Like* (CHEN, et. al., 2017; LEIFELD, et. al., 2018). Na Figura 32 pode ser visualizada uma representação esquemática do mecanismo proposto para o tratamento da matriz líquida proveniente da indústria cosmética.



**Figura 32** - Mecanismo de tratamento do efluente cosmético via processo Foto Fenton *Like* com lixiviação de ferro solúvel (homogêneo), com contribuição das reações de Fenton *Like*.

Após o estudo, foi realizada a caracterização do sobrenadante do efluente tratado após o período de sedimentação, de 180 minutos, pelo processo foto Fenton *Like*, levado para a via homogênea, conforme alguns parâmetros ambientais. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos, juntamente com os limites estabelecidos pelas legislações CONAMA 357/2005 e 430/2011 e SANEAGO 068/2009.

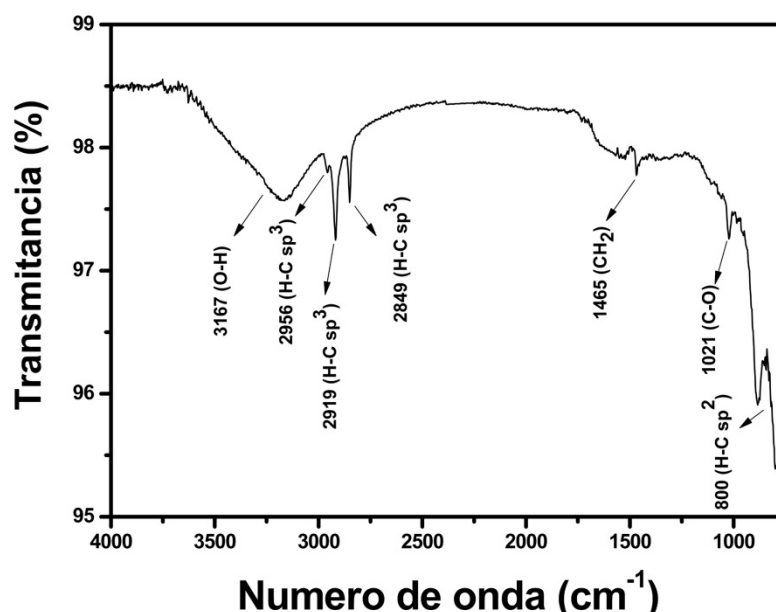
**Tabela 10** - Caracterização do efluente cosmético tratado por foto Fenton *Like* homogêneo, nas condições de dosagem de resíduo não tratado quimicamente em  $10 \text{ g L}^{-1}$  (lixiviando  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  durante 6 min), pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,16 \text{ g L}^{-1}$ . Totalizando 12 minutos de tratamento.

Parâmetros	Resultados	Remoção Global	Legislação
pH	3,31	3,31	5,0 – 9,0
Turbidez (UNT)	2158	68,99%	$\leq 100$ (Classe 2)
DQO ( $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ )	8.804,55	83,69%	$\leq 450,00$
*COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2805	67,54%	--
Fenóis totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )	91,33	71,97%	$\leq 0,5$
Ferro Total ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5,27	5,27	$\leq 15$
Peróxido residual ( $\text{mg L}^{-1}$ )	9,55	9,55	--
O.D ( $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ )	5,79	5,79	$> 5,0$
Condutividade ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	1,52	1,52	--

*\*A análise de COT foi realizada antes do período de sedimentação do lodo.*

Os parâmetros que atingiram os limites para descarte conforme legislação CONAMA 357/2005 e 430/2011 e SANEAGO 068/2009, foram à concentração de ferro total solúvel e de oxigênio dissolvido no meio. As análises de carbono orgânico total, peróxido de hidrogênio residual e condutividade não são contempladas pela legislação brasileira. O pH do efluente pode ser ajustado utilizando-se cal hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), para que seja alcançado o limite exigido para descarte. E as demais análises (turbidez, DQO e fenóis totais), embora as remoções alcançadas tenham sido altas, ainda necessitam de enquadramento na legislação vigente para descarte, e por este motivo sugere-se o acoplamento de outras tecnologias de tratamentos.

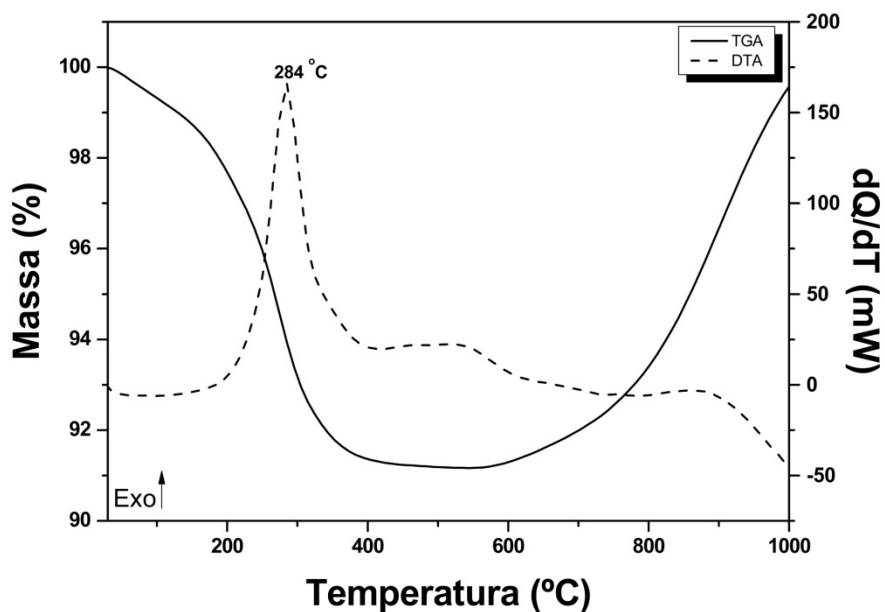
Foi realizado para o lodo químico produzido pelo ensaio de foto Fenton *Like* homogêneo nas condições de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , com lixiviação de ferro ( $0,040 \text{ g L}^{-1}$ )<sup>1</sup>, pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,16 \text{ g L}^{-1}$  e tempo total de tratamento de 12 minutos, a análise de espectroscopia na região do infravermelho, que está apresentada na Figura 33.



**Figura 33** - Análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier do lodo químico formado, nas condições de tratamento resíduo não tratado quimicamente com dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$  (lixiviando  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  durante 6 min), pH 3,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,16 \text{ g L}^{-1}$  durante 6 min. Totalizando 12 minutos.

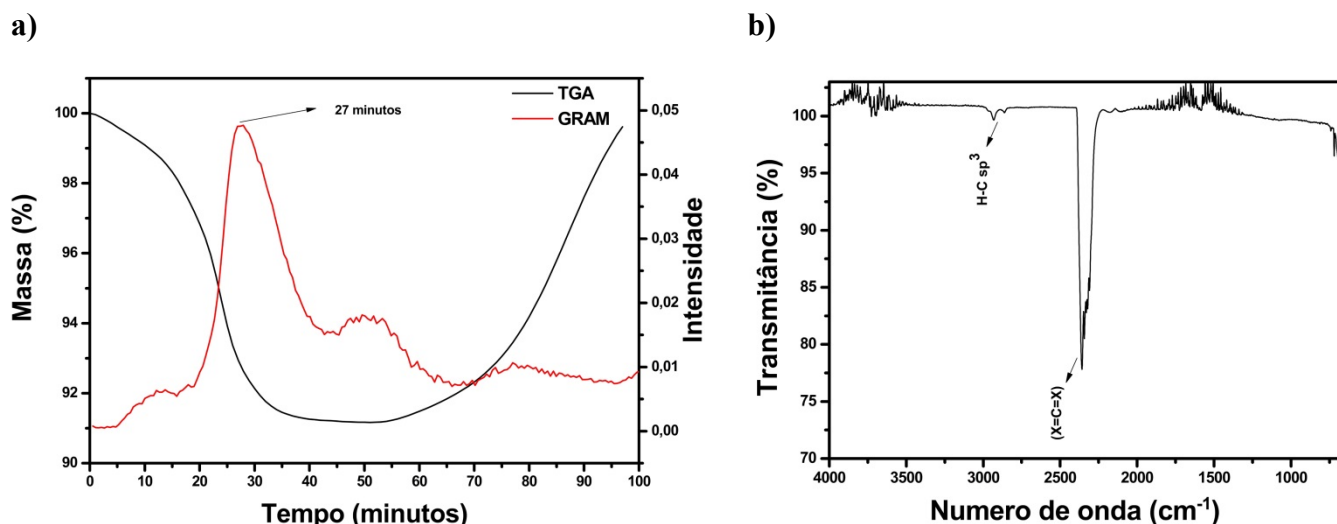
Verifica-se através dos picos obtidos, o comportamento típico de alcanos. Os picos constatados em torno de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  indicam à absorção de ligações de estiramento de C-H, com carbono hibridizado em  $\text{sp}^3$ , a absorção próxima de  $1465 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao dobramento da ligação H-C ( $\text{sp}^2$ ), que para alcanos tem-se como característico o grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) e os picos observados próximos à região de  $800 \text{ cm}^{-1}$ , que podem indicar o dobramento da ligação C-H, com hibridização  $\text{sp}^2$ . Considera-se ainda, o pico em  $1021 \text{ cm}^{-1}$ , o qual pode haver possíveis vibrações de estiramento axial da ligação C-O, característica de álcoois e fenóis, e o pico referente à hidratação do lodo (O-H), que pode ser visualizado pela banda próxima a  $3167 \text{ cm}^{-1}$  (PÁVIA, 2010).

A análise termogravimétrica (TGA) para este lodo está apresentada na Figura 34. Mediante a curva de TGA, obtêm-se a variação de massa em duas etapas. Configura-se inicialmente uma perda de massa de aproximadamente 8,80%, até a temperatura próxima de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , correspondente a decomposição térmica de matéria orgânica volátil e/ou água, e a segunda etapa, que se inicia em torno de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde verifica-se um ganho de massa em torno de 8,40%, que pode ser referente a formação de óxidos metálicos, como por exemplo, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Através da curva de variação de temperatura controlada (DTA), é possível identificar a variação de entalpia, devido a liberação de energia em  $284 \text{ }^\circ\text{C}$  (processo exotérmico).



**Figura 34** - Análise termogravimétrica do lodo químico gerado pelo tratamento foto Fenton *Like* homogêneo, com lixiviação de  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  de ferro total solúvel para a solução. Condições de resíduo não tratado quimicamente com dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,16 \text{ g L}^{-1}$ , total de 12 minutos de tratamento.

Também foram realizadas as análises de termogravimetria acoplada à absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier simultânea (TG-FTIR), dos gases produzidos durante a decomposição térmica do lodo, que estão apresentados na Figura 35. Com o objetivo de constatar a saída de gases após a queima da amostra, efetuou-se o estudo em conjunto entre as curvas de TGA e o gráfico do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt, e a análise por espectroscopia de infravermelho do gás de saída, gerado pela decomposição térmica da amostra.



**Figura 35** - Análises realizadas do gás de saída gerado pela queima do lodo químico. Condições de resíduo não tratado quimicamente com dosagem de 10 g L<sup>-1</sup> (lixiviado 0,04 g L<sup>-1</sup>, durante 6 min), pH 3,0 e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,16 g L<sup>-1</sup>, no tempo de 12 minutos totais. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise de espectroscopia de infravermelho.

É possível identificar pela Figura 35.a) a saída de gás com intensidade no tempo de 27 minutos (observada pela curva de Gram-Schmidt), o qual é resultante da decomposição térmica de compostos orgânicos voláteis, adsorvidos durante o tratamento. Notando a Figura 35.b) é possível identificar a saída dos gases, principalmente pelo número de onda 2350 cm<sup>-1</sup>, que é referente ao estiramento da ligação X=C=X, onde X supostamente seria oxigênio sendo, portanto, liberado CO<sub>2</sub> resultante da decomposição térmica da amostra. Observa-se ainda que, há um pico próximo de 2890 cm<sup>-1</sup>, que é referente à ligação de estiramento de carbono com hibridização sp<sup>3</sup>, apontando a presença de compostos orgânicos.

Santos e colaboradores 2016 utilizaram nanopartículas de ferro zero, para proporcionar a lixiviação de ferro para o meio, na forma de ferro II e III, para a degradação do corante reativo vermelho 243. Os ensaios de degradação do corante, foram realizados em pH 3,0, com 200 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas, para solução de 20 mg L<sup>-1</sup> do corante, a uma temperatura de 25 °C, durante 60 minutos de tratamento. Foi obtido remoção em torno de 80% do corante, sugerindo potencialidade de aplicação dos processos Fenton e foto Fenton. Com base nestes resultados, nota-se que a lixiviação de ferro II e III para o meio reacional, proporciona remoções interessantes para uma matriz persistente, através das reações de Fenton e foto Fenton homogêneo.

Em trabalho realizado por Andrade e colaboradores 2018, foi proposto o tratamento do efluente real da linha de condicionadores capilares da indústria de

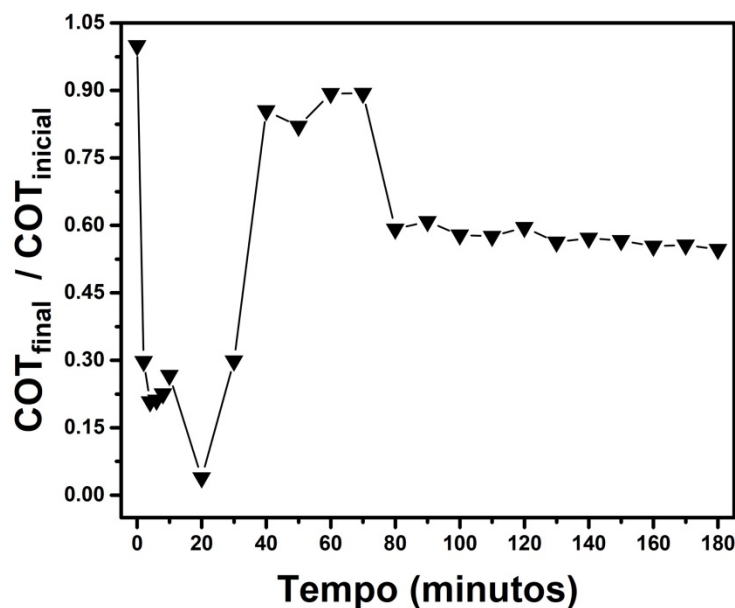
cosméticos, via degradação redutiva seguida de Fenton. Para este trabalho, foi utilizado palha de aço como fonte de ferro de baixo custo. As condições foram 0,20 g de palha de aço número 2, em pH 3,0 no tempo de 9 minutos para a lixiviação de ferro e posteriormente seguindo com as reações de Fenton, com a entrada de 200 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tempo de tratamento de 9 minutos, totalizando 18 minutos de tratamento, para 100 mL de efluente. O tratamento apresentou remoção de DQO em 84,55% e 9,70% para fenóis totais.

Nesta dissertação, observa-se que a incidência de radiação, menor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,16 g L<sup>-1</sup>) e menor tempo de tratamento (12 min), aplicados em uma matriz semelhante (matriz cosmética com várias linhas de produção) promoveram maiores remoções da concentração fenóis totais (71,97%).

Sabe-se que ao trabalhar com catalisadores sólidos, o processo de adsorção pode ocorrer simultaneamente aos processos fotocatalíticos. Diversos trabalhos encontrados na literatura, como relatados por Yu e colaboradores 2016, Hadjltaief e colaboradores, 2017 e Changotra et. al., 2018, estudaram os tratamentos Fenton e foto Fenton para diferentes matrizes, após a eliminação da adsorção, sendo assim possível, avaliar o processo oxidativo avançado, após atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção. Desta forma, optou-se neste trabalho, avaliar o processo de foto Fenton *Like*, após atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção.

#### **5.4 Foto Fenton *Like* heterogêneo - eliminando o processo de adsorção**

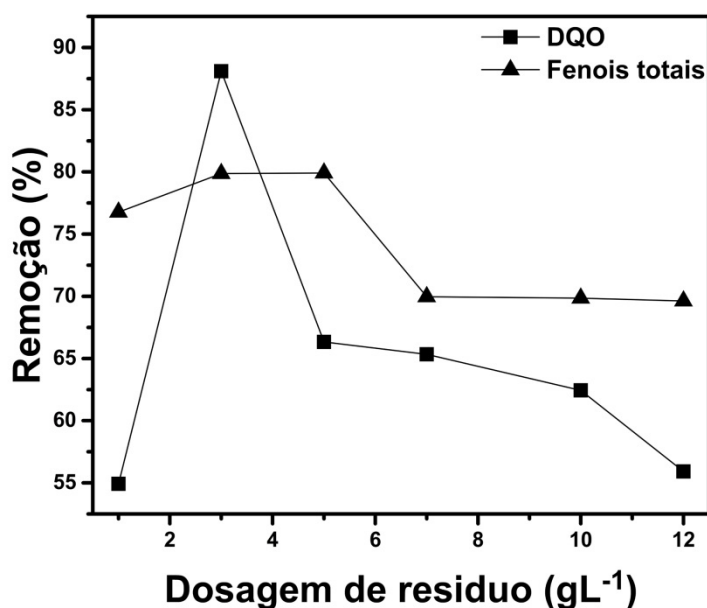
Para dar continuidade aos experimentos desta dissertação, optou-se por realizar a abertura dos valores das variáveis, dosagem de resíduo metalúrgico tratado com lavagem ácida, concentração de peróxido de hidrogênio, pH e tempo de tratamento oxidativo avançado, após a eliminação do processo de adsorção. Com o objetivo de alcançar o equilíbrio de adsorção e dessorção, o efluente foi circulado com o resíduo metalúrgico tratado com lavagem ácida, na dosagem apontada pelos diagramas de interpretação geométrica dos planejamentos fatoriais (10 g L<sup>-1</sup>), com efluente em pH 3,0 durante 180 minutos, no escuro, monitorando-se o carbono orgânico total, de 2 em 2 minutos (para os 10 minutos iniciais) e posteriormente, de 10 em 10 minutos. A relação de COT final por COT inicial foi plotada *versus* tempo, e pode ser observada na Figura 36.



**Figura 36** - Equilíbrio de adsorção e dessorção do efluente, frente ao resíduo metalúrgico tratado com lavagem ácida.

Observa-se através da Figura 36 que, o equilíbrio de adsorção-dessorção é atingido com o tempo de 100 minutos, alcançando por meio deste processo, aproximadamente 40% de remoção da matéria orgânica. Portanto esse é o tempo necessário para que o processo oxidativo avançado foto Fenton *Like* heterogêneo não tenha a interferência do processo de adsorção. Sendo assim, todos os ensaios subsequentes foram realizados, eliminando a aderência da matéria orgânica pelo resíduo metalúrgico tratado com a lavagem ácida.

Foi proposta primeiramente a abertura da dosagem de resíduo metalúrgico tratado com ácido, usado como fonte de ferro. As condições experimentais foram, concentração do resíduo metalúrgico, variando em 1, 3, 5, 7, 10 e 12 g L<sup>-1</sup>, em contato com o efluente em pH 3,0, no escuro, durante o tempo de 100 minutos (equilíbrio de adsorção e dessorção). Posteriormente, uma alíquota do efluente foi coletada, para a análise de DQO e fenóis totais. Após a eliminação do processo de adsorção e dessorção, promoveu-se a incidência de radiação e a concentração de peróxido de hidrogênio 0,10 g L<sup>-1</sup>, durante 6 minutos de circulação no reator. O gráfico obtido com as porcentagens globais de remoções para a DQO e fenóis totais, estão apresentadas pela Figura 37.



**Figura 37** - Avaliação do processo de Foto Fenton *Like* heterogêneo, a partir da variação da dosagem de resíduo metalúrgico tratado, eliminando o processo da adsorção (100 min iniciais). Condições de pH 3,0, concentração de 0,10 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 6 min de tratamento.

Como apresentado pela Figura 37, a dosagem de resíduo de 3 g L<sup>-1</sup> apresentou as maiores remoções de matéria orgânica em termos de DQO e na concentração de fenóis totais. O processo de adsorção contribuiu para a remoção de DQO em 56,96%. Ao aplicar o processo oxidativo avançado, houve uma contribuição de 72,35%, na remoção da matéria orgânica remanescente da adsorção, apresentando redução global de 88,10%.

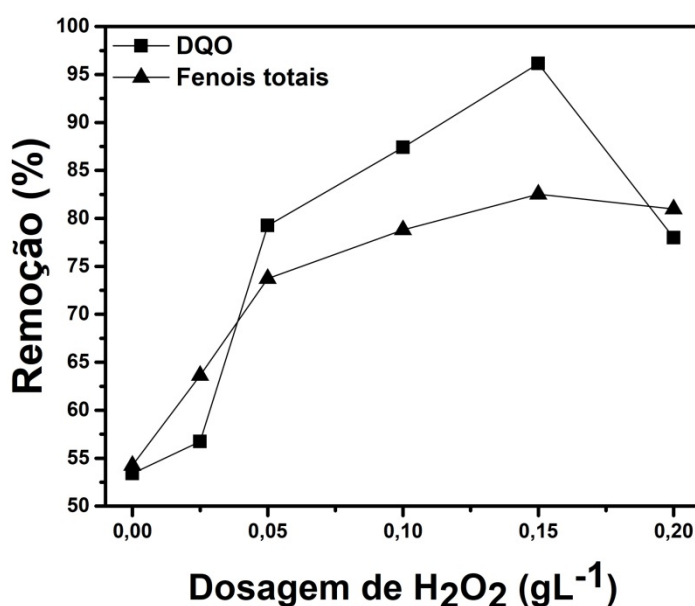
Para a análise de fenóis totais, observa-se remoções próximas para as dosagens de 3 e 5 g L<sup>-1</sup>. O ensaio com 3 g L<sup>-1</sup> de dosagem de resíduo metalúrgico, alcançou por meio do processo de adsorção, remoção de 47,03%, e o ensaio de 5 g L<sup>-1</sup> cerca de 49,30%. Ao aplicar o processo oxidativo avançado, houve um aumento na eficiência em 62,0% e de 64,1% na remoção da concentração de fenóis totais, para os ensaios de 3 e 5 g L<sup>-1</sup> respectivamente, apresentando ao final, remoções globais de 79,97% e 81,80%.

Devido a maior expressividade na remoção de matéria orgânica por DQO, que pode ser visualizada pelo gráfico da Figura 37, e visando a utilização de menor quantidade de catalisador, o ensaio com dosagem de 3 g L<sup>-1</sup> foi indicado para este tratamento. Este ensaio apresentou ao final do tratamento uma redução de 83,96% de sólidos suspensos pelo método nefelométrico de turbidez, e concentração de peróxido de hidrogênio residual de 0,0092 g L<sup>-1</sup>.

As maiores concentrações de resíduo metalúrgico inibiram a eficiência do processo, uma vez que, o excesso de catalisador pode provocar a aglomeração do

mesmo, reduzindo a área superficial exposta para a reação e adsorção dos compostos orgânicos, provocando menor contato com a radiação incidida (LÓPEZ-MUÑOZ, et. al., 2017). Além disso, em processos homogêneos, o ferro II em excesso, reage com os radicais hidroxila e hidroperoxila, formando ferro III no meio, provocando menores cinéticas do ciclo catalítico de foto Fenton (conforme apresentado anteriormente pelas equações 45 e 46) (BAÑUELOS et al., 2014; FIOREZE, et. al., 2014; DUKKANCI, et. al., 2015; LIU et.al., 2015).

Após a fixação da dosagem de resíduo metalúrgico tratado com ácido em  $3 \text{ g L}^{-1}$ , seguiu-se com a abertura das variáveis. Foi proposta a variação da concentração de peróxido de hidrogênio. Os ensaios foram realizados nas condições de dosagem de resíduo de  $3 \text{ g L}^{-1}$ , em contato com o efluente, em pH 3,0 no escuro, durante 100 minutos (eliminação da adsorção), seguida da aplicação de radiação, com entrada de peróxido de hidrogênio, o qual variou entre 0,00 e  $0,20 \text{ g L}^{-1}$ , durante 6 minutos. As remoções globais obtidas para estes ensaios estão apresentadas pela Figura 38.



**Figura 38** - Avaliação do processo de Foto Fenton *Like* heterogêneo, a partir da variação da dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eliminando o processo da adsorção (100 min iniciais). Condições de pH 3,0, concentração de  $3 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo metalúrgico tratado e 6 min de tratamento. Tempo total de 12 minutos.

Diante da Figura 38, nota-se que as melhores remoções foram atingidas com a concentração de  $0,15 \text{ g L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio. Para a remoção de DQO, o processo de adsorção contribuiu 56,96% (através da dosagem de resíduo metalúrgico fixada em  $3 \text{ g L}^{-1}$ , como mencionado anteriormente). Ao aplicar o tratamento oxidativo

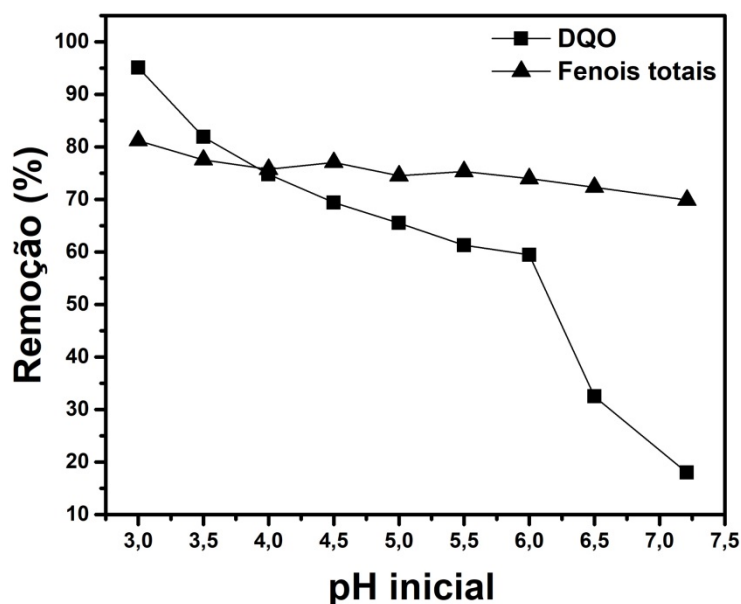
avançado foto Fenton *Like* heterogêneo, houve uma contribuição de 91,03% para a matéria orgânica remanescente da adsorção, apresentando redução global de 96,14%.

Para a análise de fenóis totais, o ensaio de concentração 0,15 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcançou por adsorção, remoção de 47,03% e pós processo foto Fenton *Like* heterogêneo, a eficiência obtida foi de 68,75% para a concentração de fenóis totais, apresentando ao final, uma remoção global de 83,44%. Foi realizada a análise de turbidez e determinação de concentração de peróxido de hidrogênio residual, os resultados obtidos foram 92,99% de redução de sólidos suspensos e 0,0081 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.

A elevada concentração de peróxido de hidrogênio provoca uma queda na eficiência do processo, visto que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> age como sequestrador de radicais hidroxilas (E° = 2,80), formando o radical hidroperoxila, o qual apresenta menor potencial de redução (E° = 1,42V). Esta reação foi mencionada anteriormente, pela equação 47 (BAÑUELOS et al., 2014; WANG, et. al., 2016).

Ademais, a geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> “*in situ*”, durante o tratamento, é uma possível via reacional, que acarreta em excesso deste reagente. Sendo a reação do radical hidroperoxila com o ânion radical superóxido, originando o íon HOO<sup>-</sup>, que em sequência gera peróxido de hidrogênio, como foi apresentado pelas equações 35 e 36. Outras vias que apresentam a possibilidade de regeneração do peróxido de hidrogênio, ocorrem através da recombinação radicalar dos radicais hidroxila e hidroperoxila, conforme apresentado pelas equações 51 e 34, respectivamente.

Dando continuidade a abertura das variáveis, utilizou-se a concentração de peróxido de hidrogênio e dosagem de resíduo fixadas, para avaliar as remoções obtidas, em diferentes valores de pH. Os ensaios foram promovidos nas condições experimentais de dosagem de resíduo de 3 g L<sup>-1</sup>, em contato com o efluente, com variação de pH (entre 3,0 e 6,5 e no pH 7,21 “*in natura*”) no escuro, durante 100 minutos (eliminando o processo da adsorção), seguida da aplicação de radiação, com entrada de peróxido de hidrogênio em 0,15 g L<sup>-1</sup>. As remoções globais obtidas estão apresentadas na Figura 39.



**Figura 39** - Avaliação do processo Foto Fenton *Like* heterogêneo, a partir da variação do pH inicial, eliminando o processo da adsorção (100 min iniciais). Condições de concentração de  $3 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo metalúrgico tratado com ácido, concentração de  $0,15 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e tempo de 6 minutos.

Referente à Figura 39, é possível observar que o valor de pH 3,0 apresentou melhores remoções dos parâmetros de DQO e de concentração de fenóis totais. Este ensaio obteve como contribuição do processo de adsorção para a DQO, uma remoção de 54,83%. Ao proporcionar o processo via foto Fenton *Like heterogêneo*, houve redução de 89,20% da matéria orgânica remanescente da adsorção, apresentando ao final do processo, remoção global de 95,12%. Para a análise de fenóis totais, a contribuição em pH 3,0 para o processo adsorptivo foi de 49,33%, promovendo o tratamento oxidativo, houve remoção de 62,92% da concentração de compostos fenólicos, obtendo uma redução global de 81,21%. A análise de sólidos suspensos revelou uma remoção de 91,20%, e apresentando ao final do tratamento, concentração de  $0,0076 \text{ g L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio residual.

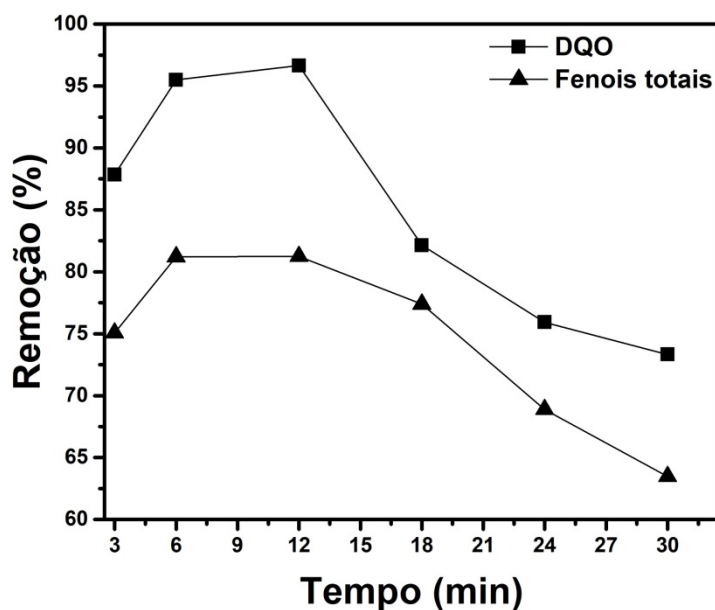
Comparando-se os resultados obtidos para o processo de adsorção em diferentes valores de pH foi possível observar que, em  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$  a superfície do catalisador encontra-se com sítios carregados positivamente ou neutros. Neste caso, o solvente apresenta grande afinidade com a superfície do resíduo metalúrgico, competindo com o fenol pelos sítios ativos, acarretando em menores adsorções de grupos fenólicos. Uma vez que o pH aumenta, o solvente (água) abandona os sítios, os quais ficam livres para a adsorção de fenóis, observada pela diminuição da concentração destes grupos, após o processo de adsorção (GUILARDUCI, 2005). Este fenômeno foi observado neste

trabalho, onde o pH 7,21 apresentou a maior remoção dos compostos fenólicos por adsorção.

De acordo com a especiação dos complexos de ferro II e III, sabe-se que é obtido maior eficiência de remoção de matéria orgânica, entre valores de pH 2,5 e 3,0, que corresponde a maior solubilidade dos aquo-complexos de ferro, e a espécie dominante  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  apresenta-se mais fotoativa. Para valores de pH menores que 2,5 tem-se que os íons hidrônios podem reagir com o radical hidroxila, diminuindo a taxa de degradação (reação apresentada pela equação 53). Além disso, em pH extremamente ácidos, pode ocorrer a formação de uma espécie transiente do peróxido de hidrogênio, reduzindo a reatividade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (equação 54) (BOKARE, et. al., 2014; BAÑUELOS et al., 2014; WANG, et. al., 2016).

Ademais, em  $\text{pH} > 6,0$  tem-se a possibilidade de formação de hidróxido férrico, caso o ferro III seja lixiviado, o qual promove uma coagulação e floculação indesejada (equação 56), o que mantém o ferro aprisionado, de forma insolúvel, não participando do ciclo catalítico das reações de foto Fenton *Like* (OPPENLÄNDER, 2007; STROPARO, et.al., 2016; WANG, et. al., 2016).

A variação de tempo de tratamento também foi experimentada, com objetivo de alcançar maiores remoções de DQO e fenóis totais. Os ensaios foram realizados com condições experimentais de dosagem de resíduo tratado com lavagem ácida em  $3 \text{ g L}^{-1}$  em pH 3,0 no escuro (durante 100 minutos, eliminando o processo adsortivo), entrada de radiação e concentração de peróxido de hidrogênio  $0,15 \text{ g L}^{-1}$ , com variação de tempo em 3 a 30 minutos. As remoções globais obtidas para estes ensaios podem ser visualizadas pela Figura 40.



**Figura 40** - Avaliação do processo Foto Fenton *Like* heterogêneo, a partir da variação do tempo, eliminando o processo da adsorção (100 min iniciais). Condições de concentração de 3 g L<sup>-1</sup> de resíduo metalúrgico tratado com ácido, concentração de 0,15 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH inicial 3,0.

Observando a Figura 40, tem-se que as melhores remoções estão entre os tempos de 6 e 12 minutos. Para ambas as condições, o processo de adsorção contribuiu igualmente, com remoções de 54,84% para a DQO, e para fenóis totais em 49,33%. Aplicando o processo oxidativo avançado, a remoção de matéria orgânica remanescente da adsorção, para o ensaio de 6 minutos, foi de 90,10%, e para o ensaio de 12 minutos foi de 92,62%, alcançando redução global de 95,50% e 96,65% respectivamente. Para o parâmetro de concentração de fenóis totais, o processo oxidativo avançado contribuiu com remoção de 64,22% para o ensaio de 6 minutos, enquanto que o ensaio de 12 minutos proporcionou remoção de 64,29%, apresentando redução global de 81,21% e 81,25%, para os ensaios de 6 e 12 minutos, respectivamente.

Baseado no menor tempo de tratamento, o ensaio de 6 minutos, foi apontado com os melhores resultados, obtidos pela abertura desta variável. Para este ensaio foi efetuado a análise de sólidos suspensos pelo método nefelométrico de turbidez, apresentando remoção global de 89,61% e determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual em 0,007 g L<sup>-1</sup>.

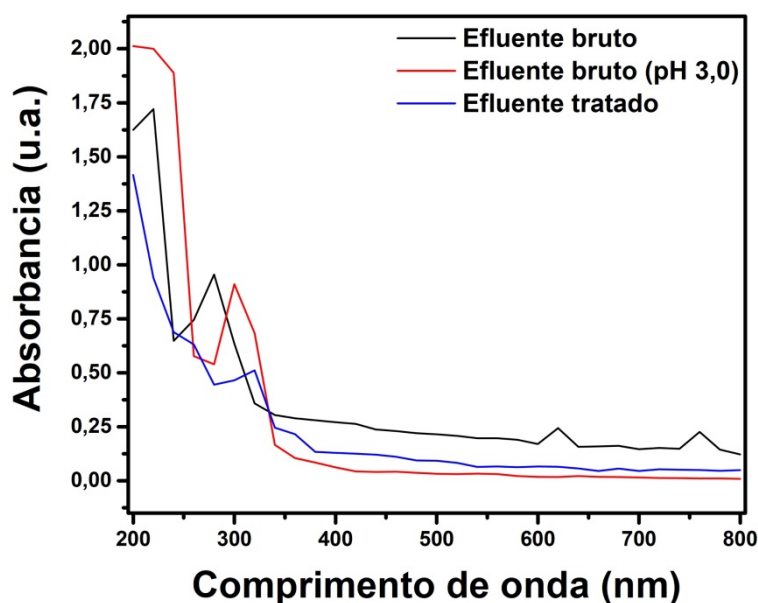
É possível observar uma diminuição da eficiência de remoção dos parâmetros de DQO e fenóis totais, à medida que o tempo de tratamento aumenta. Essa redução pode ser ocasionada pela passivação, provocada pela formação de óxidos e hidróxidos na superfície do catalisador, ou pela dessorção de substratos e/ou produtos da reação, que antes foram adsorvidos (CAVALOTTI, et. al., 2009). Este fenômeno também foi

observado no trabalho de Andrade e colaboradores 2018, para o tratamento de degradação redutiva seguido de Fenton, no efluente real da linha de condicionadores capilares, onde maiores tempos de tratamento, causavam diminuição na eficiência de degradação dos compostos alvos, supostamente devido a formação de oxi-hidróxidos de ferro na superfície do catalisador.

Com base nos parâmetros fixados, dosagem de resíduo metalúrgico  $3 \text{ g L}^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio em  $0,15 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 e tempo de tratamento total de 106 minutos, seguiu-se com a realização do ensaio em dosagem em alíquotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com o objetivo de proporcionar a formação de radicais hidroxilas durante todo o tratamento, devido a sua alta reatividade e pouco tempo de vida (RIBEIRO, et. al., 2015; ARAÚJO, et. al., 2016). Dividiu-se a concentração fixada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,15 \text{ g L}^{-1}$ ) em adição de  $0,025 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0,050 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,075 \text{ g L}^{-1}$  e o melhor tempo obtido (6 minutos), em 0, 2 e 4 minutos, respectivamente.

As análises realizadas para o ensaio de dosagem de alíquotas apresentaram redução global de 80,44% para DQO, 85,50% para turbidez e aproximadamente 76,00% de fenóis totais. Confrontando os ensaios realizados, dosagem direta e dosagem em alíquotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as melhores remoções obtidas, foram por meio da dosagem direta de peróxido de hidrogênio, sendo este, apontado como o melhor ensaio para este bloco de experimentos.

A varredura espectral do efluente tratado, foi realizada entre 200 – 800 nm, e está apresentada na Figura 41. Foi efetuado também, a varredura do efluente bruto em pH natural, e o efluente bruto com ajuste de pH em 3,0, para a verificação de deslocamento de bandas.



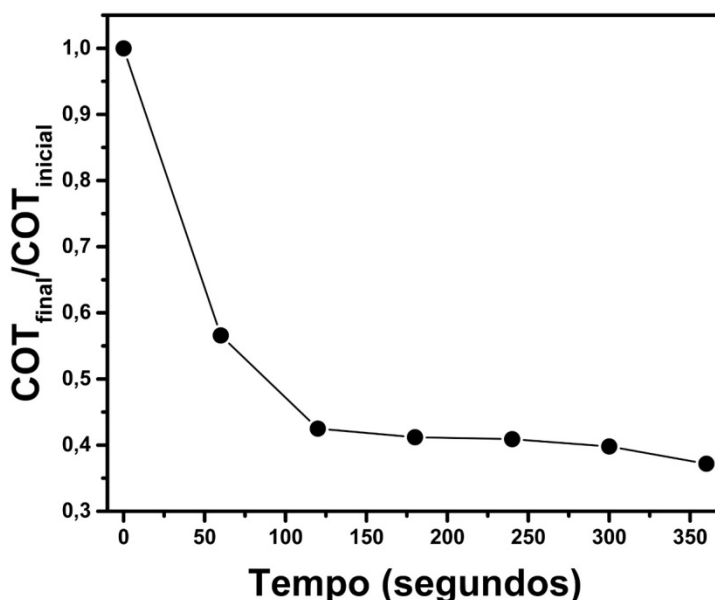
**Figura 41** - Varredura espectral do sobrenadante do ensaio de foto Fenton *Like* heterogêneo nas condições de eliminação do processo de adsorção com dosagem de resíduo  $3 \text{ g L}^{-1}$  e pH 3,0 (durante 100 min), entrada de radiação e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,15 \text{ g L}^{-1}$  durante 6 min. Totalizando 12 minutos de tratamento.

Assim como apresentado anteriormente, o efluente bruto (pH natural), demonstrou maior intensidade nos comprimentos de onda de 220 nm (característico de compostos insaturados e anéis aromáticos) e em 280 nm (compostos nitrogenados). É perceptível que na região do visível, há uma intensidade nos comprimentos de onda de 620 e 760 nm, que pode ser pela presença dos grupos bisazo (Aromático-N=N-) e trisazo (Aromático-N=N-aromático), que fornecem a coloração roxo/azulada do efluente (MOKHTARI, et. al., 2004). É possível observar pela varredura do efluente (pH 3,0) que a acidificação favoreceu a descoloração do efluente, através da absorbância próxima de zero nos comprimentos de onda de 620 e 760 nm.

Como citado anteriormente, o deslocamento de bandas verificado pela acidificação do efluente bruto, é identificado através da ampliação das faixas para 200-240 nm e 300-320 nm, que pode ser fundamentada pela presença de algumas matérias primas no efluente, como ésteres e carbômeros, e ainda tensoativos e surfactantes (MOKHTARI, et. al., 2004). O monitoramento espectroscópico do efluente tratado pelo processo foto Fenton *Like* heterogêneo pós adsorção e dessorção, evidencia uma significativa redução da banda de absorção, que caracteriza os compostos aromáticos e nitrogenados, centrados nestas regiões.

É possível ainda, verificar o aumento da intensidade de absorvância na região do visível, comparada ao efluente bruto acidificado, o que pode ser indicativo de aumento das espécies de oxi-hidróxido de ferro, de coloração amarelo/alaranjada que absorvem fortemente nesta região (LABRIOLA, 2017).

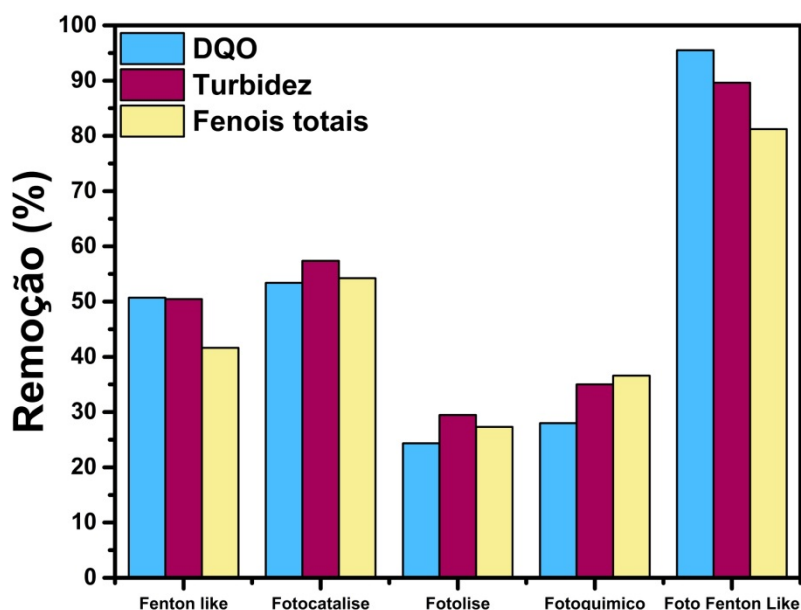
Com o objetivo de verificar a redução da matéria orgânica para o tratamento foto Fenton *Like* após o processo de adsorção, foi proposto à realização do monitoramento do carbono orgânico total pelo tempo de tratamento oxidativo (6 minutos). O gráfico gerado está apresentado na Figura 42. Verifica-se que, com 6 minutos de tratamento, a relação  $COT_{final}/COT_{inicial}$  alcança 0,371 o que implica em, aproximadamente 62,8% de remoção da matéria orgânica em solução, avaliada por carbono orgânico total, que restou após o processo oxidativo avançado.



**Figura 42** - Curva de decaimento da matéria orgânica pelo tempo de tratamento oxidativo, para o ensaio de foto Fenton *Like* heterogêneo com eliminação do processo de adsorção, nas condições de dosagem de resíduo tratado em  $3 \text{ g L}^{-1}$  e pH 3,0 (durante 100 min), entrada de radiação e  $0,05 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Totalizando 106 minutos.

Com o objetivo de avaliar a contribuição de outros processos oxidativos, os ensaios de Fenton, Fotocatálise, Fotólise e Fotoquímico, foram realizados, partindo das condições experimentais fixadas anteriormente, pela abertura das variáveis. Todos os processos obedeceram ao tempo da adsorção (no caso dos processos de Fenton e Fotocatálise, o resíduo permaneceu em contato com o efluente durante 100 minutos e os processos de Fotólise e Fotoquímicos permaneceram no reator durante os 100 minutos,

apenas em recirculação). Os processos foram avaliados por parâmetros ambientais de DQO, turbidez e fenóis totais, e estes resultados estão apresentados na Figura 43.



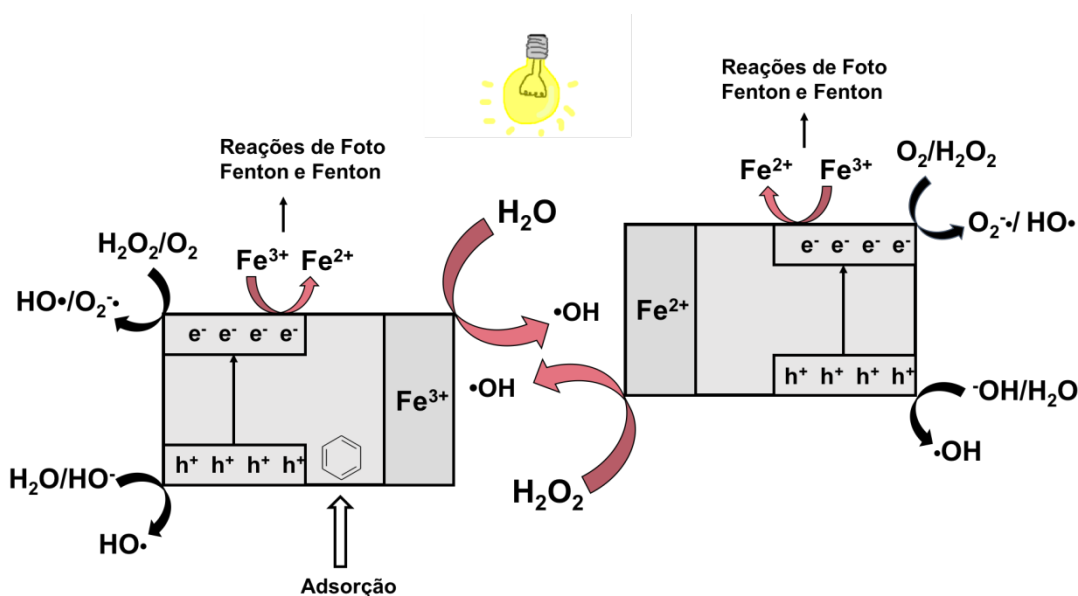
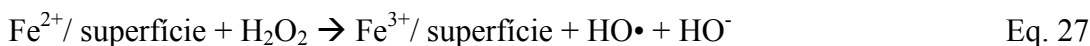
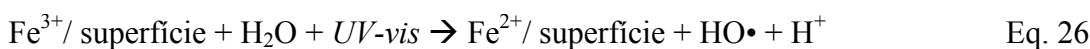
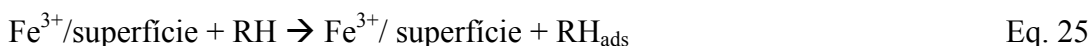
**Figura 43** - Experimentos complementares para a avaliação da contribuição de outros processos oxidativos avançados, no processo de foto Fenton *Like* eliminando a adsorção.

Na Figura 43, tem-se o indicativo que o processo foto Fenton *Like* heterogêneo (pós processo adsorativo) é o que governa o tratamento, e os processos oxidativos avançados que mais contribuem, são o Fenton *Like* e a fotocatalise. As contribuições estão acima de 50% para as análises de DQO e turbidez, em ambos os processos, e para a análise de fenóis totais, o processo de Fenton *Like*, alcançou remoção próxima a 40%, e o processo de fotocatalise, apresentou contribuição acima de 50%.

A partir da determinação do processo regente de foto Fenton *Like* heterogêneo, as equações principais para este tratamento, estão apresentadas abaixo. Em um primeiro momento a matéria orgânica foi adsorvida pela superfície de ferro III (equação 25). Seguindo com o processo de foto Fenton *Like* heterogêneo, a água passa pela superfície do catalisador e na presença de radiação, tem-se a formação na superfície de ferro II e do radical hidroxila (equação 26).

O peróxido de hidrogênio passa pela superfície de ferro II, e em seguida tem-se a regeneração do catalisador, na forma de ferro III suportado, e a formação do HO• (equação 27). Os radicais hidroxilas atacam a matéria orgânica adsorvida (equação 28), bem como a que esta presente em solução (WANG et al., 2016; CHANGOTRA, et. al., 2018). O mecanismo de reações propostas para este tratamento, juntamente com as

contribuições dos processos de fotocatalise heterogênea e de Fenton *Like* está apresentado pela Figura 44.



**Figura 44** - Mecanismo de tratamento do efluente cosmético via processo Foto Fenton *Like* com eliminação da adsorção, com contribuição de fotocatalise heterogênea e reações de Fenton *Like*.

Após o estudo apresentado, foi realizada a caracterização do sobrenadante do efluente tratado pelo processo foto Fenton *Like* heterogêneo com eliminação do processo de adsorção, após o tempo de 180 minutos de sedimentação, conforme alguns parâmetros ambientais. A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos, juntamente com os limites estabelecidos pela legislação CONAMA 357/2005 e 430/2011, e SANEAGO 068/2009.

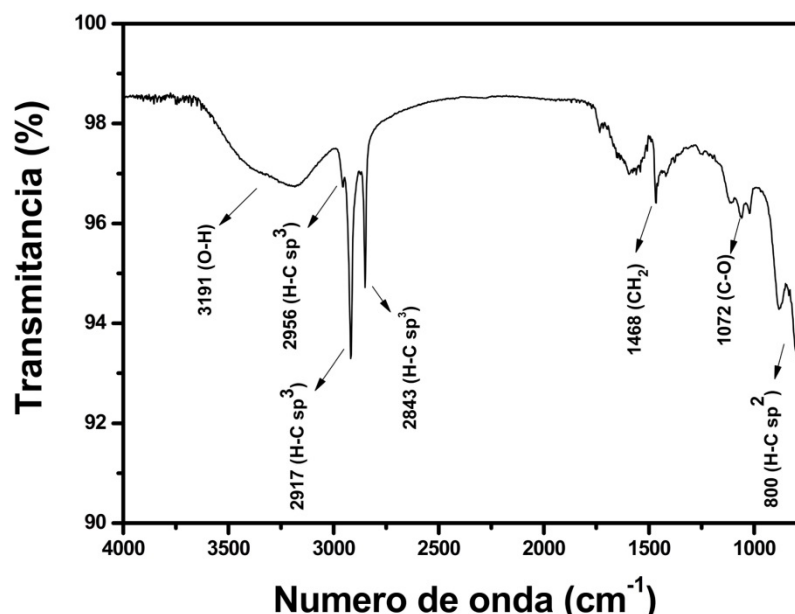
**Tabela 11** - Caracterização do efluente cosmético após tratamento por foto Fenton *Like* heterogêneo, nas condições de dosagem de resíduo 3 g L<sup>-1</sup> em contato com o efluente em pH 3,0 durante 100 minutos (escuro), entrada de radiação e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 0,15 g L<sup>-1</sup> durante 6 min. Totalizando 12 minutos.

Parâmetros	Resultados	Remoção Global	Legislação
pH	3,29	3,29	5,0 – 9,0
Turbidez (UNT)	723	89,61%	≤ 100 (Classe 2)
DQO (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	2.215,09	95,50%	≤ 450,00
*COT (mg L <sup>-1</sup> )	3214,0	62,81%	--
Fenóis totais (mg L <sup>-1</sup> )	61,22	81,21%	≤ 0,5
Ferro Total (mg L <sup>-1</sup> )	5,27	5,27	≤ 15
Peróxido residual (mg L <sup>-1</sup> )	7,15	7,15	--
O.D (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	7,94	7,94	> 5,0
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	2,48	2,48	--

\*A análise de COT foi realizada antes do período de sedimentação do lodo.

É possível observar na Tabela 11 que, alguns parâmetros ambientais, alcançaram os limites exigidos para descarte conforme legislação CONAMA 357/2005 e 430/2011 e SANEAGO 068/2009, sendo eles o ferro solúvel total e oxigênio dissolvido. As análises de carbono orgânico total, peróxido de hidrogênio residual e condutividade, não são contempladas pela legislação brasileira. O pH pode ser ajustado utilizando-se cal hidratada. Enquanto que as análises de turbidez demanda química de oxigênio e fenóis totais, apresentam necessidade de maiores remoções para alcançar os limites máximos de valores para descarte em mananciais, conforme legislação vigente, sendo importante a integração de outras tecnologias de tratamento.

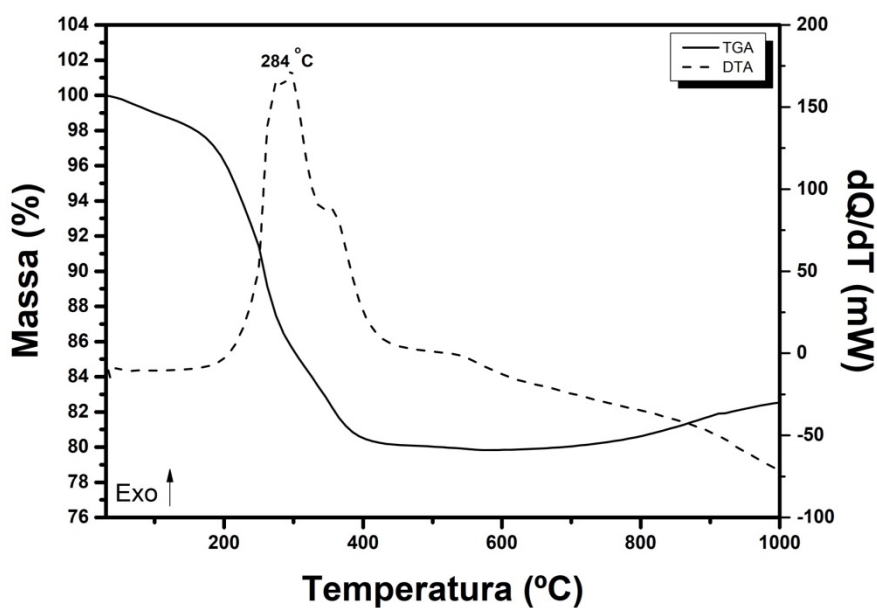
O lodo químico gerado pelo ensaio nas condições de dosagem de resíduo 3 g L<sup>-1</sup> em contato com o efluente em pH 3,0 durante 100 minutos (escuro), entrada de radiação e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 0,15 g L<sup>-1</sup> durante 6 min, totalizando 106 minutos de tratamento, foi submetido as análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e a análise termogravimétrica, para a verificação da presença de compostos orgânicos no lodo. A análise de FTIR deste lodo está apresentada na Figura 45.



**Figura 45** - Análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier do lodo químico formado, nas condições de tratamento de resíduo tratado com dosagem de  $3 \text{ g L}^{-1}$  (pH 3,0 durante 100 minutos, no escuro), entrada de radiação e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,15 \text{ g L}^{-1}$ , duração de 6 min. Totalizando 106 minutos.

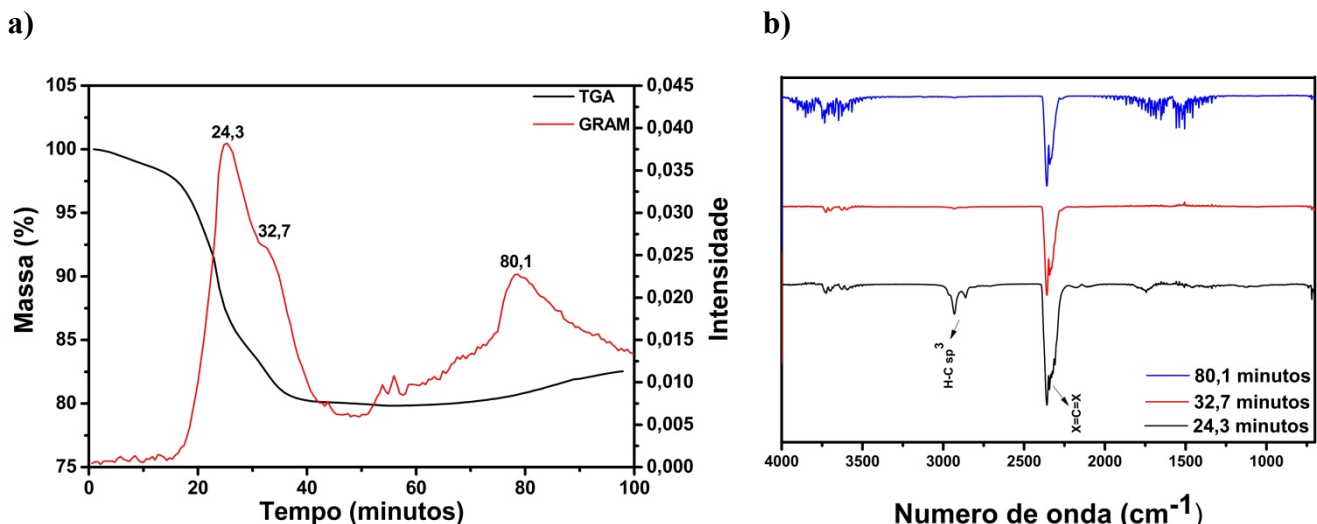
Na Figura 45, pode ser visualizado o comportamento similar às amostras anteriores, desempenhando comportamento semelhante ao dos alcanos. Foram obtidos os picos em torno de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , referentes à absorção de ligações de estiramento de C-H, com hibridização  $\text{sp}^3$  para o carbono, e a absorção próxima de  $1468 \text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença do grupo metileno, através do dobramento da ligação H-C. É notável que os picos próximos a  $800 \text{ cm}^{-1}$ , podem indicar o dobramento da ligação C-H com carbono hibridizado em  $\text{sp}^2$ , e o pico com maior intensidade em  $1072 \text{ cm}^{-1}$ , que pode ser referente a vibrações de estiramento axial da ligação C-O, característica das funções orgânicas álcoois e fenóis. A hidratação do lodo pode ser verificada pela banda característica da ligação O-H em torno  $3191 \text{ cm}^{-1}$ .

Através da análise termogravimétrica do lodo químico gerado (Figura 46), pôde-se constatar variação de massa em uma primeira etapa, com perda próxima a 20,00 %, até a temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , que pode ser proveniente da decomposição térmica da matéria orgânica e da água. A partir de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , nota-se um discreto aumento da massa, em torno de 2,70%, que pode ser referente a formação de óxidos metálicos pela queima, como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A curva de variação de temperatura controlada (DTA), revela que houve variação de entalpia com liberação de energia (em  $284 \text{ }^\circ\text{C}$ ), configurando-se em um processo exotérmico.



**Figura 46** - Análise termogravimétrica do lodo químico gerado pelo ensaio nas condições de dosagem de resíduo tratado em  $3 \text{ g L}^{-1}$  em contato com o efluente em pH 3,0 durante 100 minutos (escuro), entrada de radiação e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,15 \text{ g L}^{-1}$  durante 6 min. Totalizando 106 minutos.

Os gases produzidos durante a decomposição térmica da amostra foram submetidos às análises de termogravimetria acoplada à absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier simultânea (TG-FTIR), cujos resultados estão apresentados na Figura 47. Objetivando a constatação da saída de gases após a decomposição térmica, realizou-se o estudo em conjunto entre as curvas de TGA e o gráfico do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt, e a análise por espectroscopia de infravermelho do gás de saída, gerado pela decomposição térmica da amostra.



**Figura 47** - Análises realizadas do gás de saída gerado pela queima do lodo químico. Condições de resíduo tratado dosagem de resíduo  $3 \text{ g L}^{-1}$  em contato com o efluente em pH 3,0 durante 100 minutos (escuro), entrada de radiação e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,15 \text{ g L}^{-1}$  durante 6 min. Totalizando 106 minutos. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise espectroscópica de infravermelho.

É possível identificar pela Figura 47.a) a saída de gás com intensidade nos tempos de 24,3, 32,7 e em 80,1 minutos verificada pela curva de Gram-Schimidt, as quais são resultados da decomposição térmica de compostos orgânicos voláteis, adsorvidos durante o tratamento. Através da Figura 47.b) é possível observar a saída dos gases produzidos pela decomposição térmica do lodo, principalmente pelo número de onda  $2350 \text{ cm}^{-1}$ , que é referente a ligação  $\text{X}=\text{C}=\text{X}$ , onde X supostamente seria oxigênio sendo, portanto, liberado  $\text{CO}_2$  resultante da decomposição térmica da amostra. Observa-se ainda que, há um pico próximo de  $2890 \text{ cm}^{-1}$ , que é referente à ligação de estiramento de carbono com hibridização  $\text{sp}^3$ , indicando a presença de grupo orgânico.

Dias e colaboradores, 2016, reportaram o tratamento do corante preto reativo, via processo foto Fenton, utilizando-se de resíduos de lama vermelha ricos em óxidos de ferro. Para este tratamento, foi necessário atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção, onde a solução de corante permaneceu em contato com o catalisador em agitação, no escuro, durante 30 minutos. Foi possível apontar degradação total (100%) do corante em concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , após 60 minutos de reação, para um volume de 300 mL de solução, nas condições de peróxido de hidrogênio em  $11 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH 3,0 e concentração do catalisador de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , sob radiação de uma lâmpada Osran de 300 W.

Em trabalho realizado por Yu e colaboradores (2016), foi proposta a degradação de fenóis, via foto Fenton heterogêneo, usando como fonte de ferro, óxido de ferro e o

compósito de óxido de grafeno ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ ). Os ensaios alcançaram o equilíbrio de adsorção e dessorção em 30 minutos, onde o catalisador ficou em contato com a solução de fenol, no escuro. Nas condições de radiação UV, dosagem de catalisador em  $0,25 \text{ g L}^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio em  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  e pH 5,0 foram degradados 98,80% de compostos fenólicos e obtido remoção de 81,30% para carbono orgânico total, durante 120 minutos, para as soluções com volume de 500 mL e concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis.

Changotra e colaboradores (2018) estudaram a potencialidade da hematita sintetizada em laboratório, para o tratamento do antibiótico ornidazol. Para este estudo, o reator de bancada comportava 150 mL de solução do medicamento, que foi preparada em  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a qual, ficou em contato com as partículas de hematita, durante 30 minutos no escuro, a fim de se atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção. Foram obtidos 98% de degradação do ornidazol, mas somente 59% de redução de carbono orgânico total, para as condições de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $0,13 \text{ g L}^{-1}$  de hematita, pH 3,0 com três horas de radiação solar.

Verifica-se potencialidade do tratamento oxidativo avançado, foto Fenton heterogêneo, com contribuição da adsorção, por meio da utilização de óxidos de ferro, sintetizados ou provenientes de resíduos, para o tratamento de matrizes recalcitrantes. Constata-se, que para a redução de compostos fenólicos, bem como de carbono orgânico total e para a cor, o tratamento via foto Fenton heterogêneo, se mostra interessante, uma vez que estas remoções também foram verificadas nesta dissertação. No presente estudo, Foto Fenton *like* heterogêneo com eliminação da adsorção, foi possível obter remoção de 62,81% para COT, 81,21% para fenóis e redução da absorvância na região do UV e visível, verificada através das varreduras espectrais, para uma matriz de maior heterogeneidade no que diz respeito à composição química (efluente cosmético).

Visando a possibilidade de um sinergismo entre o processo de adsorção e o de foto Fenton *Like* heterogêneo, a fim de alcançar melhores remoções dos parâmetros analíticos ambientais estudados, foi proposto para o terceiro bloco de experimentos, que o tratamento da matriz cosmética por foto Fenton *Like* heterogêneo decorresse simultaneamente ao processo de adsorção.

### 5.5. Foto Fenton *Like* heterogêneo (com processo de adsorção simultâneo)

Como observado pelo bloco de experimentos anterior, o resíduo metalúrgico apresenta alta capacidade adsorptiva o que implica, na possibilidade de conduzir o tratamento ao processo de adsorção juntamente com foto Fenton *Like* heterogêneo. Esta simultaneidade dos processos, pode ser altamente favorável ao maior desempenho fotocatalítico, uma vez que a difusão dos poluentes adsorvidos para os sítios fotoativos é aumentada, o que favorece a interação com as espécies oxidativas fotogeradas na superfície do catalisador e, portanto, com grande possibilidade de serem conduzidos a mineralização (INAGAKI, et. al., 2015).

Sabendo que, alguns materiais podem adsorver rapidamente, determinadas moléculas foram observadas no trabalho de Inagaki e colaboradores, 2015 para ensaios com corantes. Os experimentos de irradiação na faixa solar, foram conduzidos sem a etapa prévia de adsorção, pois a total saturação da superfície do catalisador pelas moléculas a serem degradadas, poderia prejudicar a interação da luz com os sítios ativos, diminuindo a eficiência da fotodegradação.

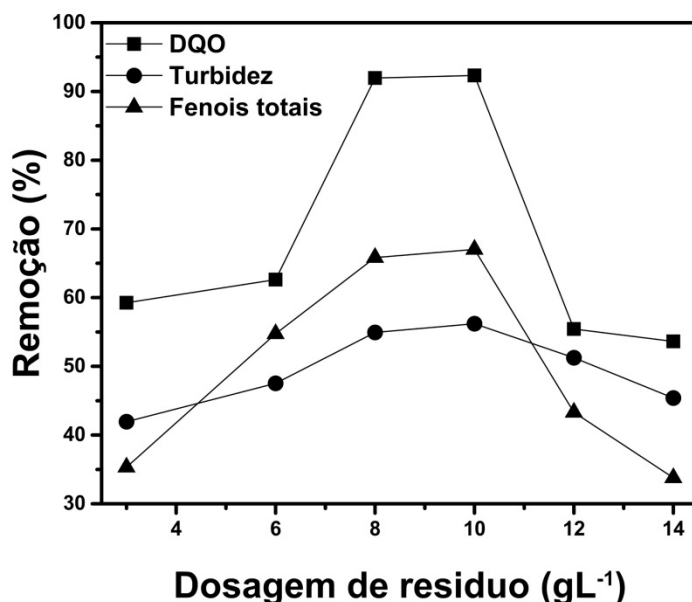
Nesta dissertação, o ensaio de Foto Fenton *Like* heterogêneo (realizado no planejamento fatorial  $2^4$  com repetição do ponto central), apresentou considerável remoção, de 93,28% de carbono orgânico total em solução (efluente) e pouca matéria orgânica foi observada pelas análises de FTIR e TGA do lodo químico gerado, indicando que o processo de degradação pode ocorrer predominantemente, em superfície, o que pode indicar um efeito de fotocatalise durante o tratamento.

O tratamento fotocatalítico utilizando uma nano- hematita para a remoção de fenol em águas, foi reportado por Tony e colaboradores em 2017. Os ensaios foram realizados em um foto-reator tubular, com lâmpada UV (15W), com velocidade de circulação de  $25 \text{ mL min}^{-1}$ . Em condições de  $398 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $41 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH 3,25, o tratamento fotocatalítico foi capaz de remover cerca de 98% de fenol em cerca de 20 min, uma solução contendo inicialmente 400 ppm de fenol.

Através deste trabalho, verifica-se que o tratamento fotocatalítico promovido em superfície, com óxidos de ferro usados como catalisadores, apresenta-se promissor para a remoção da estrutura orgânica fenólica, também presente na matriz cosmética em estudo.

Baseado em ensaios anteriores a abertura da faixa de dosagem de resíduo metalúrgico tratado com lavagem ácida foi entre 3 e  $14 \text{ g L}^{-1}$ , a concentração peróxido

de hidrogênio fixada em  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 e tempo de tratamento de 6 minutos. Foram avaliados os parâmetros de DQO, turbidez e fenóis totais. As porcentagens de remoções obtidas podem ser observadas pela Figura 48.



**Figura 48** - Avaliação do processo de foto Fenton *Like* heterogêneo com adsorção simultânea, por meio da variação da dosagem de resíduo metalúrgico tratado. Condições de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,10 \text{ g L}^{-1}$ , pH inicial 3,0 e tempo de 6 minutos de tratamento.

Mediante os resultados apresentados pela Figura 48, pode se observar que, as maiores remoções para a análise de matéria orgânica por DQO, foram obtidas nas dosagens de resíduo de  $8 \text{ e } 10 \text{ g L}^{-1}$ , alcançando redução de 91,96% e 92,34% respectivamente. Enquanto que a turbidez, obteve decréscimo de 54,94% e 56,20% e a determinação de fenóis totais, apresentou redução de 65,83% e 67,02%, para as dosagens de  $8 \text{ e } 10 \text{ g L}^{-1}$  de resíduo metalúrgico.

Nota-se que as remoções atingidas para as dosagens de  $8 \text{ e } 10 \text{ g L}^{-1}$  do resíduo metalúrgico, apresentam-se próximas. Com o intuito de utilizar menores dosagens de resíduo metalúrgico, optou-se por fixar a concentração em  $8 \text{ g L}^{-1}$ . Para este ensaio, foi determinada a concentração de peróxido de hidrogênio residual, a qual apresentou resultado de  $0,048 \text{ g L}^{-1}$ .

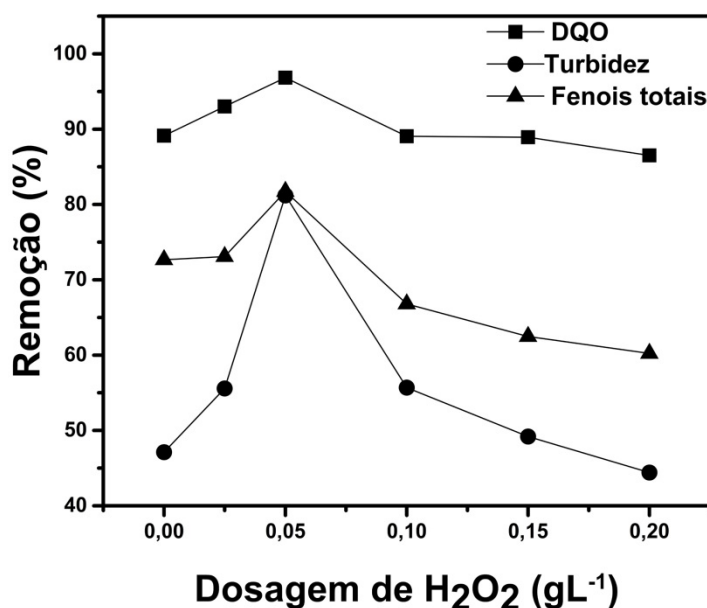
Quando comparados aos melhores ensaios dos blocos de experimentos anteriores, foto Fenton *Like* homogêneo ( $0,009 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual) e foto Fenton *Like* heterogêneo eliminando os efeitos da adsorção ( $0,007 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual), observa-se que, para este bloco de experimentos, para a abertura da variável de dosagem de resíduo metalúrgico (na melhor concentração,  $8 \text{ g L}^{-1}$ ), a análise de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foi

aproximadamente 6 vezes maior, o que indica menos consumo nas reações de foto Fenton, conduzindo o tratamento para a fotocatalise heterogênea, na superfície ou nas proximidades da superfície do material.

Para o processo de fotocatalise, a taxa de degradação aumenta, conforme a concentração do catalisador aumenta, até que seja atingido um limite, pois há uma quantidade máxima de catalisador para que toda a energia proveniente dos fótons seja utilizada. Além disso, o excesso de catalisador no meio pode causar aglomeração do mesmo, o que diminui a área superficial exposta para a reação e adsorção dos compostos orgânicos, provocando menor contato com a radiação incidida (LÓPEZ-MUÑOZ, et. al., 2017).

O excesso de catalisador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) no meio pode provocar abstração dos radicais hidroxilas e hidroperoxila, gerando íons férricos, os quais proporcionam uma taxa lenta do ciclo catalítico de Foto Fenton (equações 45 e 46) (RABELO, et. al., 2004; BAÑUELOS et al., 2014; FIOREZE, et. al., 2014; DUKKANCI, et. al., 2015; LIU et.al., 2015).

Após a fixação da dosagem de resíduo em  $8 \text{ g L}^{-1}$ , foi realizada a abertura da faixa de concentração de peróxido de hidrogênio. As condições experimentais para estes ensaios foram de dosagem de resíduo metalúrgico tratado com lavagem ácida em  $8 \text{ g L}^{-1}$ , variação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 0,00 a  $0,20 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 e tempo de tratamento de 6 minutos. Os resultados obtidos para a remoção de DQO, turbidez e fenóis totais estão apresentados pela Figura 49.



**Figura 49** - Avaliação do processo de foto Fenton *Like* heterogêneo com adsorção simultânea, por dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condições de 6 min de tratamento, em dosagem de resíduo 8,0 g L<sup>-1</sup> e pH inicial 3,0.

Constata-se pela Figura 49 que, a concentração de 0,05 g L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio, apresentou a maior eficiência. Em termos de DQO a remoção foi de 96,83%, enquanto que para a turbidez, a redução foi de 81,20% e para a análise de fenóis totais, o decréscimo na concentração foi de 81,74%. A determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual para o melhor ensaio foi efetuada, apresentando concentração de 0,010 g L<sup>-1</sup>.

Sabe-se que o excesso de peróxido de hidrogênio no processo foto Fenton *Like*, pode inibir a degradação do processo oxidativo avançado, uma vez que ele sequestra os radicais hidroxilas (equação 47) gerando o radical hidroperoxila que possui menor potencial de oxidação (BAÑUELOS et al., 2014; WANG, et. al., 2016).

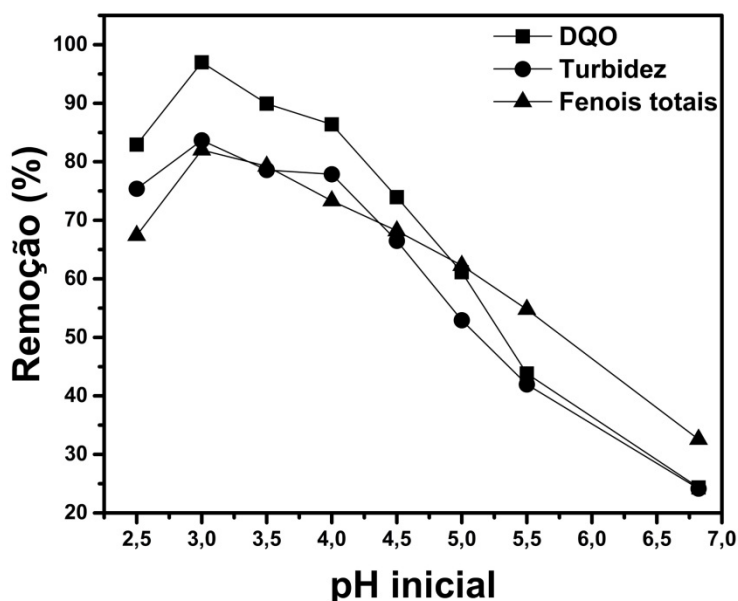
O excesso de peróxido de hidrogênio pode ser provocado pela geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> “*in situ*”, durante o tratamento. Uma possível via é a reação do radical hidroperoxila com o ânion radical superóxido, originando o íon HOO<sup>-</sup>, dando sequência a formação de peróxido de hidrogênio, como foi apresentado pelas equações 35 e 36. Outras vias que apresentam a possibilidade de regeneração do peróxido de hidrogênio, ocorre através da recombinação radicalar dos radicais hidroxila e hidroperoxila, conforme apresentado pelas equações 51 e 34, respectivamente.

É possível identificar que o ensaio em que não houve adição de peróxido de hidrogênio, apresentou remoções significativamente altas, para a DQO em torno de 90%, para fenóis totais próxima de 72% e para a turbidez cerca de 50%. Estes

resultados atestam que o tratamento recebe contribuição elevada do processo de fotocatalise heterogênea.

A adição de peróxido de hidrogênio contribuiu consideravelmente para a remoção de sólidos suspensos por turbidez em aproximadamente 30 pontos percentuais. O peróxido de hidrogênio, no processo de fotocatalise, ou oxigênio, que pode ser proveniente da degradação do mesmo, pode atuar como acceptor de elétrons na banda de condução, o que inviabiliza a recombinação eletrônica de elétron e lacuna, potencializando a degradação dos compostos alvos (MUÑOZ, et. al., 2017).

Posteriormente, o efeito do pH foi avaliado. Os ensaios foram realizados nas condições de dosagem de resíduo tratado em  $8 \text{ g L}^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio de  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , no tempo de tratamento de 6 minutos, com variação do pH do efluente (entre 2,5 e 5,5 e o pH 6,82 “in natura”). As remoções alcançadas para estes ensaios estão apresentadas pela Figura 50.



**Figura 50** - Avaliação do processo de foto Fenton *Like* heterogêneo com adsorção simultânea, com variação do pH inicial. Ensaios realizados nas condições de 6 min de tratamento, em dosagem de resíduo tratado  $8,0 \text{ g L}^{-1}$  e concentração de peróxido de hidrogênio em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ .

Observa-se maior eficiência em pH 3,0, uma vez que em valores de pH extremamente ácidos, a velocidade de degradação diminui, devido a reação dos íons hidrônios com o radical hidroxila formando água (reação 53), ou ainda, a formação de uma espécie transiente do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ), formada pela reação de íons hidrônios com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , diminuindo a reatividade do peróxido de hidrogênio, como apresentada anteriormente pela equação 54. Sabe-se ainda que, em valores de pH 2,5 e

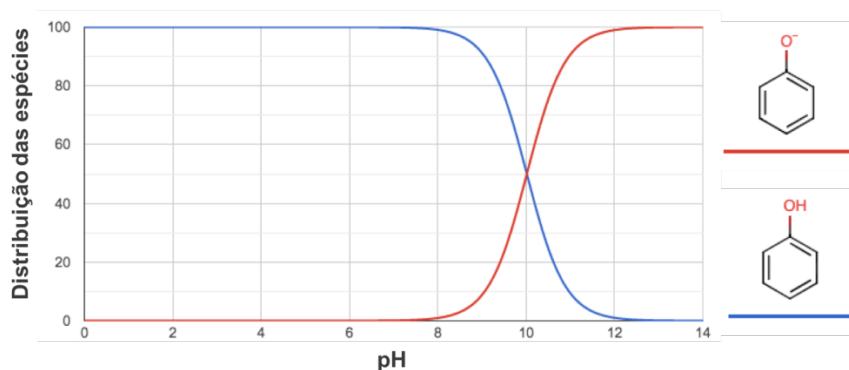
3,0 há uma maior solubilidade dos complexos de ferro II e III, e que nesta faixa a espécie  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  é mais fotoativa (BOKARE, et. al., 2014; BAÑUELOS et al., 2014; WANG, et. al., 2016).

Outra via inibitória, é a formação de hidróxido férrico, em valores de  $\text{pH} > 6,0$ , através da lixiviação de ferro III para o meio, o qual pode promover o processo de coagulação e floculação (equação 56) mantendo o ferro aprisionado, de forma insolúvel, não participando assim do ciclo das reações de foto Fenton *Like* (OPPENLÄNDER, 2007; STROPARO, et.al., 2016; WANG, et. al., 2016).

Para o processo de fotocatalise, o efeito do  $\text{pH}$  interfere diretamente na distribuição de cargas pela superfície do fotocatalisador, e no equilíbrio de protonação dos compostos orgânicos (substratos). Estas características estão diretamente relacionadas à adsorção preliminar dos compostos orgânicos pela superfície do catalisador. Em um  $\text{pH}$  mais ácido, ou menor que o  $\text{pH}$  do ponto de carga zero, que para a superfície de resíduo metalúrgico pós lavagem ácida é 10,04, tem-se maior protonação da superfície do catalisador, beneficiando a adsorção de compostos aniônicos (TONUCCI, et. al., 2015; LIZ, et. al., 2018).

Avaliando a estrutura do fenol como exemplo, tem-se para este composto, uma constante de acidez de  $1,2\text{E}^{-10}$ , logo o  $\text{pKa}$  para este ácido é de 10,02. Isto implica que, quando o  $\text{pH}$  do meio é menor que o  $\text{pKa}$ , a estrutura fenólica está protonada, portanto apresenta-se com caráter catiônico, enquanto que, para  $\text{pH} > \text{pKa}$  a estrutura fenólica encontra-se desprotonada, encontrando-se na forma aniônica. Por esta razão, esta estrutura não é favorável para adsorção na superfície do resíduo metalúrgico, uma vez que, em  $\text{pH} 3,0$  tem – se  $\text{pH} < \text{pKa}$ , e o fenol está na forma catiônica (BROWN, et. al., 2016).

A distribuição do fenol versus  $\text{pKa}$  pode ser observada na Figura 51. Logo, se a adsorção dos compostos fenólicos não é beneficiada em  $\text{pH} 3,0$ , a elevada remoção observada nesta condição, em torno de 80%, pode ter sido alcançada através da migração dos radicais livres oxidantes ( $\text{HO}\bullet$ ) para próximo a superfície ou para a solução.

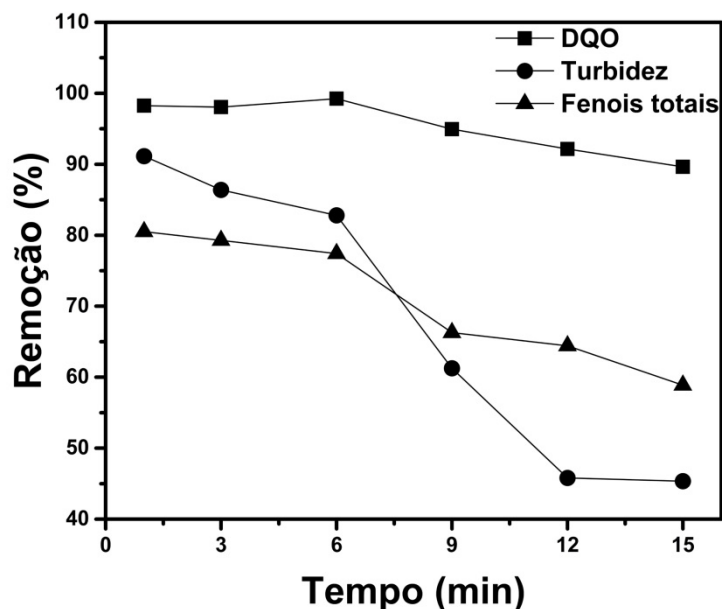


**Figura 51** - Distribuição das espécies do ácido fenólico *versus* pKa.

Fonte: Adaptado de *chemicalize.com*

O ensaio de pH 3,0 apresentou remoções para a matéria orgânica em termos de DQO de 96,89%, para a análise de turbidez de 83,67% e para a concentração de fenóis totais de 82,01%. A determinação de peróxido de hidrogênio residual, foi efetuada para este ensaio, e apresentou valor de 0,011 g L<sup>-1</sup>. Sendo assim, o pH 3,0 foi indicado como a melhor condição para este tratamento.

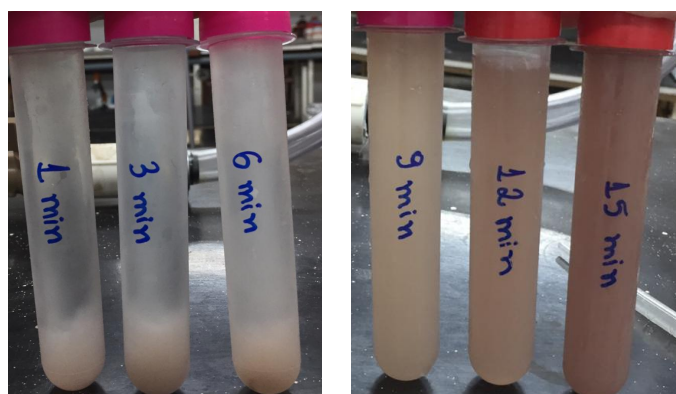
A variável tempo de tratamento, também foi estudada. Os ensaios foram efetuados nas condições experimentais de dosagem de resíduo metalúrgico em 8 g L<sup>-1</sup>, concentração de peróxido de hidrogênio de 0,05 g L<sup>-1</sup>, pH 3,0, variando o tempo de tratamento em 1, 3, 6, 9, 12 e 15 minutos. Os resultados para esta abertura estão apresentados na Figura 52.



**Figura 52** - Avaliação do processo foto Fenton *Like* heterogêneo com o processo de adsorção simultânea, por meio da variação do tempo. Condições de dosagem de resíduo tratado em 8,0 g L<sup>-1</sup>, concentração de peróxido de hidrogênio em 0,05 g L<sup>-1</sup> e pH inicial 3,0.

Como mencionado nos blocos de estudos anteriores, maiores tempos de tratamento, podem provocar a passivação da superfície do catalisador promovida pela formação de óxidos e hidróxidos de ferro, ou pela dessorção de substratos e/ou produtos da reação, que antes, possivelmente, foram adsorvidos (CAVALOTTI, et. al., 2009; ANDRADE, et al. 2018).

Observa-se pela Figura 52 que, entre o tempo de 1 e 6 minutos, as remoções de DQO e fenóis totais ficaram muito próximas. Sendo para o ensaio de 1 minuto, redução de DQO em 98,26% e para fenóis totais remoção de 80,51%, enquanto que, para o ensaio de 6 minutos, as remoções de DQO ficaram em 99,25% e para os compostos fenólicos em 77,42%. Para a análise de sólidos suspensos, houve um decréscimo de aproximadamente 9 pontos percentuais com o aumento de seis vezes no tempo de tratamento, 91,15% para 82,81%, de 1 para 6 minutos. Uma imagem do efluente está apresentada pela Figura 53, após o tempo de 180 minutos de sedimentação.



**Figura 53** - Foto do efluente tratado nas condições de dosagem de resíduo tratado em  $8 \text{ g L}^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio de  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0, em diferentes tempos de tratamento, após sedimentação de 180 minutos.

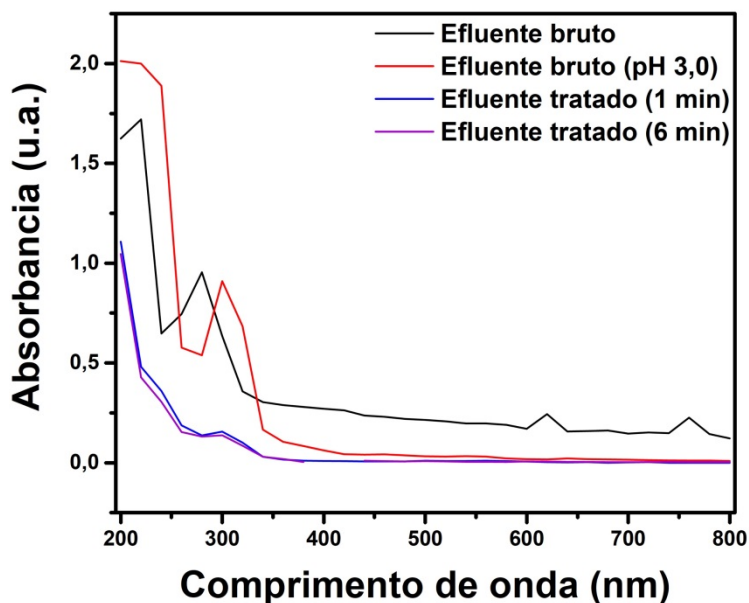
Diante dos resultados obtidos para o tempo de 1 e 6 minutos, optou-se por realizar os ensaios complementares para ambos os tempos de tratamento. Com base nos parâmetros fixados, dosagem de resíduo em  $8 \text{ g L}^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 e tempo de tratamento em 1 e 6 minutos, seguiu-se com a realização do ensaio em dosagem de alíquotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para ambos os ensaios, objetivando a geração contínua de radicais hidroxila (RIBEIRO, et. al., 2015; ARAÚJO, et. al., 2016).

Dividiu-se a concentração fixada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) em adição de  $0,020 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0,015 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,015 \text{ g L}^{-1}$ , em 0, 20 e 40 segundos (totalizando 1 minuto de tratamento),

e para o ensaio realizado em 6 minutos, alíquotas de  $0,020 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0,015 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,015 \text{ g L}^{-1}$ , em tempos de 0, 2 e 4 minutos, totalizando 6 minutos de tratamento.

A análise realizada para o ensaio em dosagem de alíquotas apresentou redução global para o tratamento com duração de 1 minuto, de 89,66% para DQO, 87,01% para turbidez e 76,16% de fenóis totais. E para o ensaio com 6 minutos de tratamento, remoções globais de 96,37% para DQO, 80,57% para turbidez e 73,85% de fenóis totais. Confrontando os ensaios realizados nos tempos de 1 e 6 minutos, dosagem direta e dosagem em alíquotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as maiores remoções obtidas, foram com a dosagem direta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para ambos os ensaios, evidenciando um comportamento do efluente frente as reações de oxidação, observado também nos blocos anteriores de experimentos.

Foi efetuada a varredura do comprimento de onda do sobrenadante dos ensaios nos tempos de 1 e 6 minutos, entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, com o intuito de verificar a diminuição da intensidade de absorbância provocada por alguns grupos orgânicos. As varreduras espectrais do efluente tratado nos tempos de 1 e 6 minutos, do efluente bruto em pH natural, e do efluente bruto com ajuste de pH em 3,0, está apresentada na Figura 54.

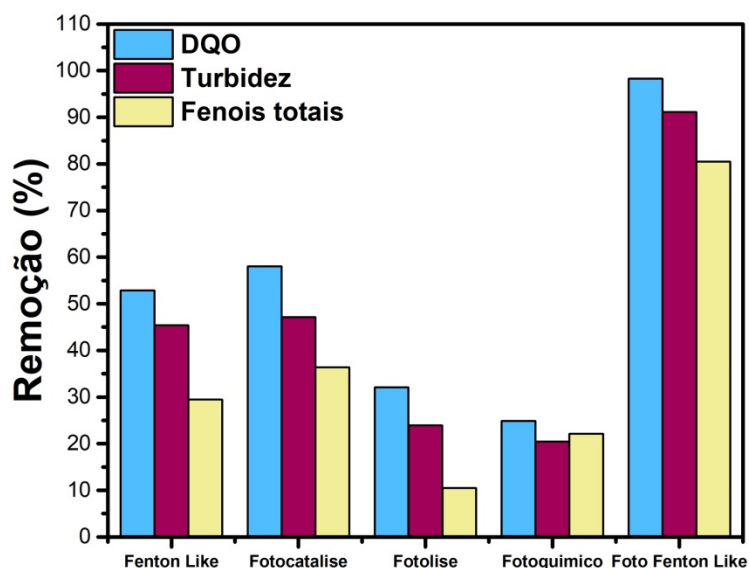


**Figura 54** - Varredura espectral dos sobrenadantes dos ensaios de foto Fenton *Like* heterogêneo com adsorção simultânea, nas condições de dosagem de resíduo tratado em  $8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 durante os tempos de 1 e 6 min.

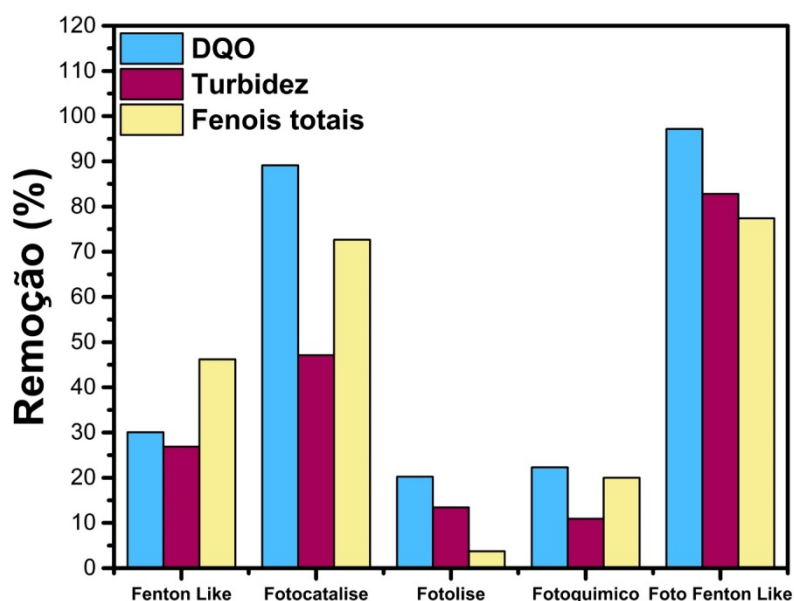
Observa-se que o efluente bruto apresentou maior intensidade nos comprimentos de onda de 220 nm e em 280 nm na região do ultravioleta, que são indicativos de grupos orgânicos insaturados (anéis aromáticos) e compostos nitrogenados, respectivamente. A região do visível demonstra maior expressividade em 620 e 760 nm, os quais podem estar relacionados aos grupos bi e tri-azo (Aromático-N=N- e Aromático-N=N-Aromático), os quais são responsáveis pela coloração roxo-azulada observada no efluente cosmético bruto (MOKHTARI, et. al., 2004).

É importante ressaltar que a acidificação do efluente bruto (pH 3,0), favoreceu a descoloração do efluente. Bem como, é possível identificar o deslocamento de bandas, ampliando as faixas para 200-240 nm e 300- 320 nm, que pode ser fundamentada pela presença de ésteres e carbômeros, e ainda tensoativos e surfactantes (MOKHTARI, et. al., 2004). Ao realizar a varredura do efluente tratado nos tempos de 1 e 6 minutos, observa-se uma redução significativa dos picos de absorvância na região UV, sendo um indicativo de remoção das espécies aromáticas e nitrogenadas. No entanto, para o tempo de 6 minutos, a diminuição da absorvância foi mais significativa para a região do ultravioleta, como pode ser visualizada pela Figura 54.

Com o objetivo de avaliar a contribuição dos processos oxidativos, Fenton *Like*, Fotocatálise, Fotólise e Fotoquímico, os ensaios foram realizados, partindo-se das condições fixadas anteriormente pela abertura das variáveis. Os processos foram avaliados por parâmetros ambientais de DQO, turbidez e fenóis totais. A Figura 55 apresenta as contribuições do tratamento no tempo de 1 minuto e a Figura 56, para o tempo de 6 minutos.



**Figura 55** - Experimentos complementares para a avaliação da contribuição de outros processos oxidativos avançados, no processo de foto Fenton *Like* heterogêneo sem eliminar o processo de adsorção, no tempo de 1 minuto para o tratamento.



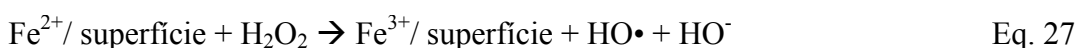
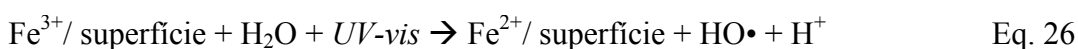
**Figura 56** - Experimentos complementares para a avaliação da contribuição de outros processos oxidativos avançados, no processo de foto Fenton *Like* heterogêneo sem eliminar o processo de adsorção, no tempo de 6 minutos para o tratamento.

Verifica-se que no menor tempo de tratamento (1 minuto), o tratamento via foto Fenton *Like* heterogêneo, recebe uma contribuição aproximada dos processos de Fenton *Like* e de Fotocatálise, alcançando remoções acima de 50% para a DQO e turbidez, e para Fenóis totais, reduções próximas de 30%. Ao aumentar o tempo de tratamento para 6 minutos, percebe-se uma maior evidência do processo de Fotocatálise, o qual

contribui com cerca de 90% para a remoção de DQO, 45% para a turbidez e em torno de 70% para fenóis totais.

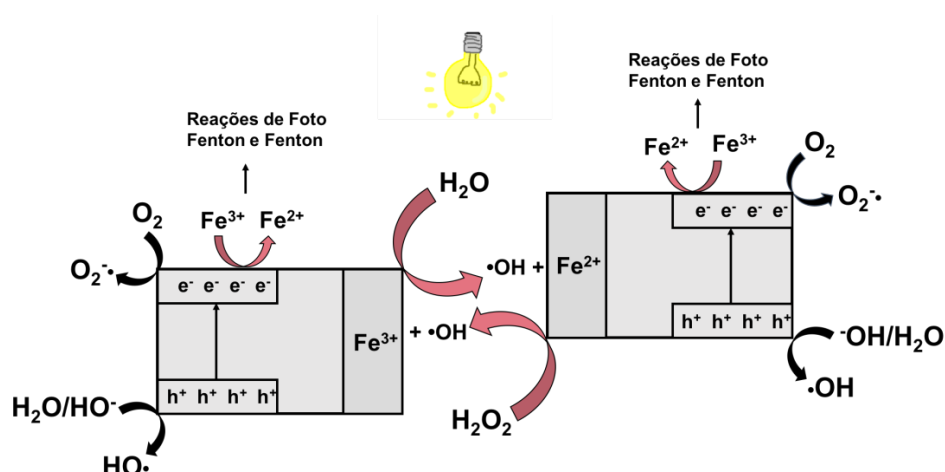
Conclui-se que o tratamento via foto Fenton *Like* heterogêneo, apresenta remoções significativas para os parâmetros de DQO, turbidez e fenóis totais, as quais recebem contribuição considerável do processo de Fotocatálise heterogênea para a redução de matéria orgânica (DQO e fenóis totais) e remoção de sólidos suspensos, observada pelo método nefelométrico de turbidez. O sinergismo entre os tratamentos de Fenton *Like*, fotocatalise heterogênea e foto Fenton *Like*, é pronunciado através do ferro III solúvel no meio reacional, que pode abstrair o elétron da banda de condução do catalisador, regenerando o ferro II em solução, provocando cinéticas mais elevadas para as reações de Fenton e foto Fenton (SASAKI, et. al., 2008; YANG, et. al., 2010).

As principais vias mecanísticas que envolvem a geração de radicais hidroxilas neste processo estão apresentadas conforme as equações de foto Fenton *Like* heterogêneo (26 e 27) e as reações de Fotocatálise heterogênea (equações 31, 32 e 37, 38). Os radicais hidroxilas gerados durante o tratamento podem atacar a matéria orgânica adsorvida pela superfície, bem como a que está em solução (RIBEIRO, et. al., 2015; TANG, 2016; WANG, et.al., 2016; CHANGOTRA, et. al., 2018; VARGAS et. al., 2018). Acredita-se ainda, na possibilidade do ferro III entrar em contato com a banda de condução, e capturar um elétron, reduzindo a ferro II (equação 62), o que proporciona em cinéticas mais interessantes das reações de Fenton/foto Fenton. Sendo assim, um esquema mecanístico do tratamento proposto, foi montado, e está apresentado pela Figura 57.





Eq. 62



**Figura 57** - Mecanismo de tratamento do efluente cosmético, via processo Foto Fenton *Like*, com contribuição de fotocatalise heterogênea e reações de Fenton *Like*.

Para os ensaios nas condições de dosagem de resíduo tratado em  $8 \text{ g L}^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 e tempo de tratamento em 1 e 6 minutos, foi realizada a caracterização conforme os parâmetros ambientais de DQO, COT, turbidez, pH, condutividade, fenóis totais, ferro total solúvel, OD e peróxido de hidrogênio residual. Estes resultados estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Caracterização do efluente cosmético após tratamento por foto Fenton *Like* heterogêneo e fotocatalise heterogênea, nas condições de dosagem de resíduo tratado em  $8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 durante os tempos de 1 e 6 min.

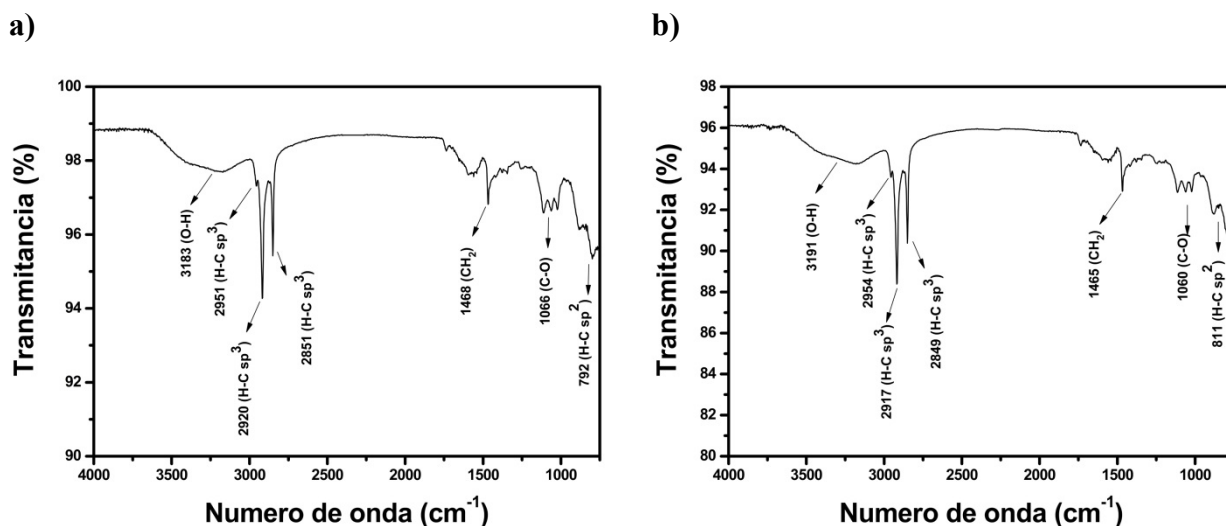
Parâmetros	Resultados	Remoção (1 min)	Resultados	Remoção (6 min)	Legislação
pH	3,16	3,16	3,50	3,50	5,0 – 9,0
Turbidez (UNT)	616	91,15%	1352	80,57%	$\leq 100$
DQO ( $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ )	859,37	98,26%	370,58	99,25%	$\leq 450,00$
*COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2797	67,63%	2097	75,73%	--
Fenóis totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )	63,49	80,51%	60,93	81,30%	$\leq 0,5$
Ferro Total ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3,16	3,16	8,52	8,52	$\leq 15$
Peróxido residual ( $\text{mg L}^{-1}$ )	11,34	11,34	11,12	11,12	--
O.D ( $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ )	7,96	7,96	6,98	6,98	$> 5,0$
Condutividade ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	2,21	2,21	1,57	1,57	--

\*A análise de COT foi realizada antes do período de sedimentação do lodo

Diante dos resultados apresentados pela Tabela 12, observa-se que para o tempo de 1 minuto de tratamento, os parâmetros analisados de ferro total solúvel e oxigênio dissolvido, alcançaram os limites estabelecidos por legislação brasileira. Observando o tratamento proposto no tempo de 6 minutos, os mesmos parâmetros (ferro total solúvel e oxigênio dissolvido), atingiram os limites exigidos por legislação, além disso, o parâmetro de matéria orgânica por DQO, também alcançou o limite exigido pela legislação estadual.

Como já mencionado nos blocos de experimentos anteriores, os parâmetros de carbono orgânico total, concentração de peróxido de hidrogênio residual e condutividade, não são contempladas pela legislação brasileira. Os resultados obtidos para outros parâmetros, como turbidez e fenóis totais, evidenciam a necessidade de maiores remoções para atingirem parâmetros de descarte conforme legislação vigente, portanto, sugere-se a integração de outras tecnologias de tratamento. Vale ressaltar que o pH do efluente, pode ser ajustado, utilizando-se cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

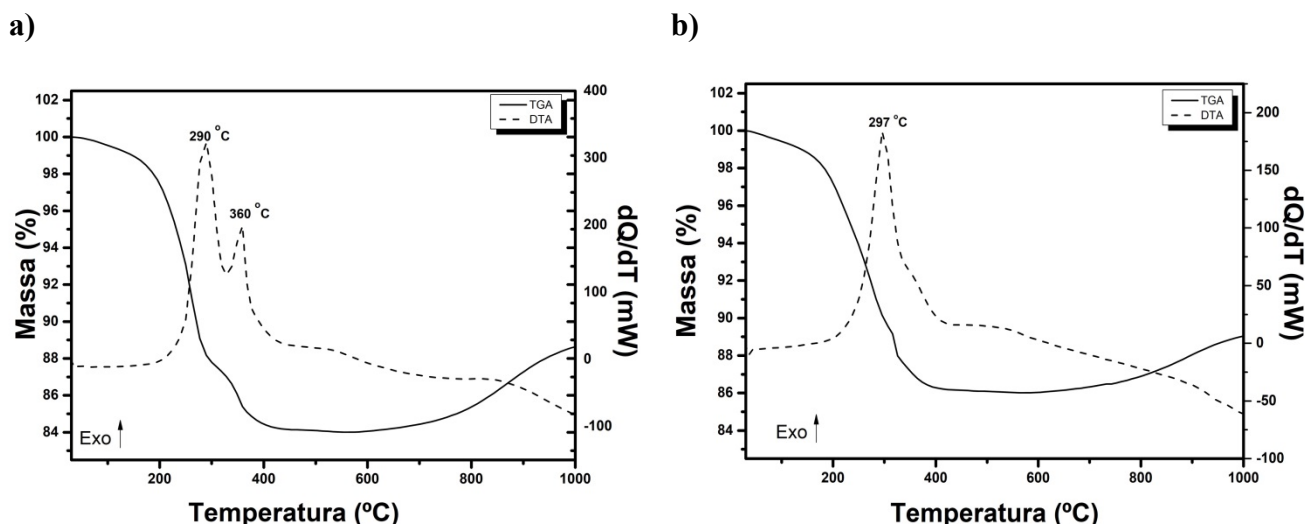
Para constatar as melhores condições experimentais, no que se refere ao tempo de tratamento, foi realizada as análises termogravimétricas e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, a fim de verificar a presença de matéria orgânica adsorvida, ao final do tratamento. Os lodos químicos analisados, foram gerados pelos ensaios nas condições de dosagem de resíduo tratado em  $8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 durante os tempos de 1 e 6 min. A Figura 58, apresenta os resultados da análise de FTIR para o lodo químico gerado pelo tratamento, com tempo de 1 e 6 minutos.



**Figura 58** - Análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier do lodo químico formado, nas condições de tratamento resíduo tratado com dosagem de  $8 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ . Em a) tempo de tratamento de 1 minuto e em b) tempo de tratamento de 6 minutos.

Nota-se pelas Figuras 58.a) e 58.b) que, ambos os espectros apresentaram semelhança no que diz respeito aos picos obtidos. As presenças dos picos próximos à região de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $2851 - 2951 \text{ cm}^{-1}$  e  $2849 - 2954 \text{ cm}^{-1}$ ) são referentes ao estiramento da ligação H-C com carbono hibridizado em  $\text{sp}^3$ . Observa-se o pico na região de  $1468$  e  $1465 \text{ cm}^{-1}$ , que indica a presença do grupo metila, sendo o dobramento da ligação H-C, com carbono hibridizado em  $\text{sp}^2$ . Tem-se ainda, a ligação de dobramento H-C com carbono em  $\text{sp}^2$ , próximo a região de  $800 \text{ cm}^{-1}$  ( $792 - 811 \text{ cm}^{-1}$ ). O número de onda  $3183\text{-}3191 \text{ cm}^{-1}$  é proveniente da presença de estiramento da ligação O-H, devido à presença de água nos lodos químicos. E a região próxima de  $1066\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$ , pode ser indicativa de vibrações de estiramento axial da ligação C-O em funções orgânicas álcoois e fenóis (região de  $1260\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ) (PÁVIA, 2010).

Posteriormente, foi realizada a análise termogravimétrica para os lodos formados nos tempos de 1 e 6 minutos, que está apresentada na Figura 59. É possível observar que, para o tempo de 1 minuto de tratamento (Figura 59.a), houve variação de massa em duas etapas. Inicialmente, ocorreu perda de massa, até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , de aproximadamente 16%, e em seguida houve o ganho de massa próximo a 4,6%. Para o lodo com tempo de tratamento em 6 minutos (Figura 59.b), verifica-se que, a variação de massa ocorre até a temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , com perda de 14%, e posteriormente, configura-se em ganho de massa, de aproximadamente 3,0%. Os ganhos de massa, podem ser referentes à formação de óxidos de ferro, como por exemplo, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



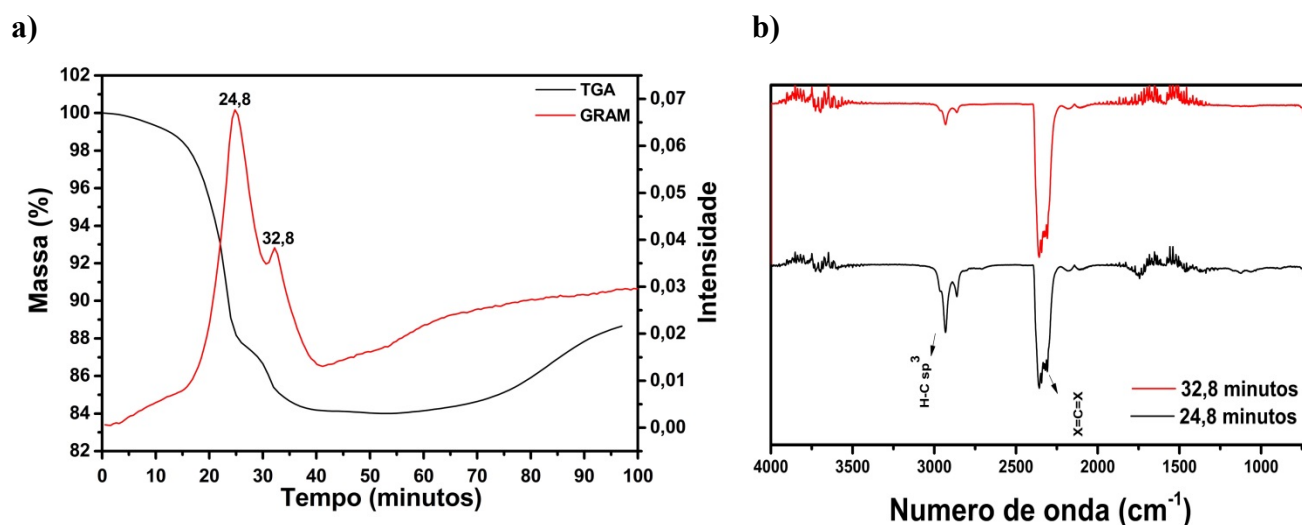
**Figura 59** - Análise termogravimétrica (TGA) dos lodos químicos gerados, nas condições de dosagem de resíduo tratado em  $8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$  e pH 3,0. Em a) tratamento com duração de 1 minuto e em b) tratamento com duração de 6 minutos.

É possível constatar pela variação de temperatura controlada (curva de DTA), para o tempo de 1 minuto de tratamento, que ocorreu aumento de temperatura em duas etapas, atingindo em torno de 290 e 360 °C, referente à liberação de energia (processo exotérmico). Enquanto que para o tempo de tratamento de 6 minutos, o aumento de temperatura foi observado apenas em 297 °C.

Estas observações implicam que para o lodo químico gerado, pelo tempo de tratamento de 1 minuto, foi necessária a liberação de energia extra, para decompor a matéria orgânica presente no lodo (verificado pelos picos em 290 e 360 °C). O mesmo não é observado no lodo químico com tempo de tratamento de 6 minutos, onde se obteve somente um pico com liberação de energia, em 297 °C. Isto ocorre supostamente, devido ao processo de fotocatalise heterogênea, que ganha destaque no tratamento com tempo de 6 minutos, como observado anteriormente pela Figura 56, que pode ser responsável pela oxidação de parte da matéria orgânica no lodo químico, que não foi verificada pela variação de temperatura controlada (curva de DTA).

Realizou-se o estudo em conjunto entre as curvas de TGA e o gráfico do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt, e a análise por espectroscopia de infravermelho dos gases de saída, gerados pela decomposição térmica da amostra com tempo de tratamento de 1 minuto. Estes resultados estão apresentados na Figura 60. Na Figura 60.a), observa-se a saída de gases com intensidade nos tempos de 24,8 e 32,8 minutos (observada pela curva de Gram-Schmidt), os quais são formados pela decomposição térmica de compostos orgânicos voláteis e/ou água, adsorvidos durante o

tratamento. A identificação destes gases, está indicada pelo espectro de infravermelho (Figura 60.b), onde o número de onda de  $2355\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a presença de ligação de estiramento  $X=C=X$ , onde X sugere-se que seja o oxigênio, liberando então  $\text{CO}_2$ , formado durante a queima dos alcanos adsorvidos pelo resíduo, durante o tratamento. Constata-se ainda, o estiramento da ligação H-C com carbono hibridizado em  $\text{sp}^3$  próximo a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser indicativo da presença de matéria orgânica que não foi decomposta termicamente.

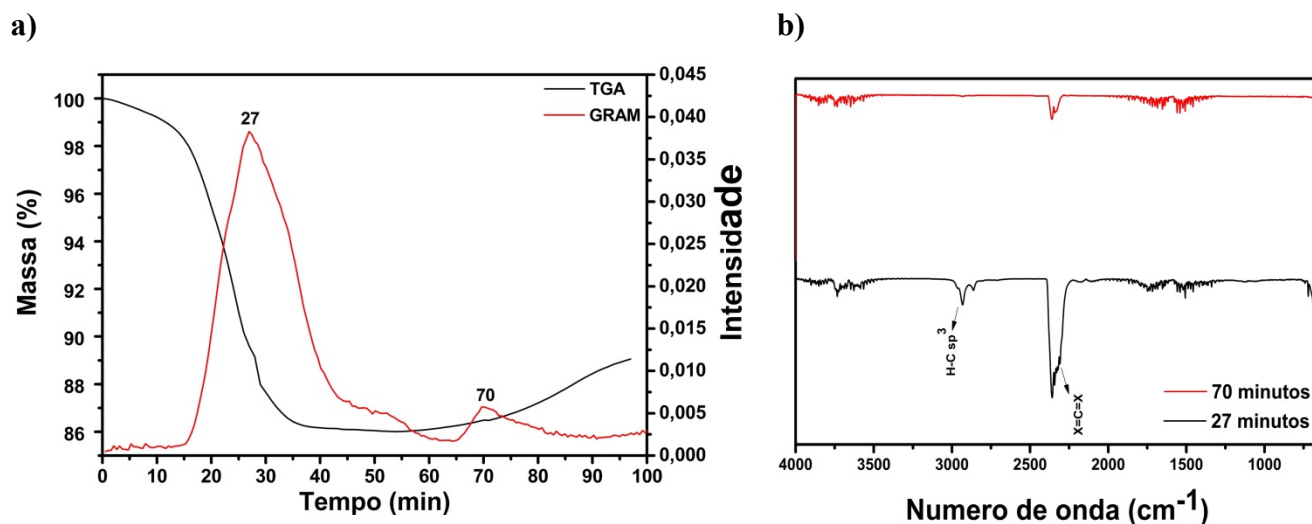


**Figura 60** - Análises realizadas do gás de saída gerado pela queima do lodo químico. Condições: resíduo tratado quimicamente dosagem de resíduo  $8\text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,05\text{ g L}^{-1}$  e pH 3,0 durante 1 minuto de tratamento. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise de espectroscopia de infravermelho.

O mesmo estudo, entre as curvas de TGA e o gráfico do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt, e a análise por espectroscopia de infravermelho dos gases de saída, gerado pela decomposição térmica do lodo, foi realizado para o lodo gerado pelo ensaio de 6 minutos de tratamento. Estes resultados estão apresentados na Figura 61. Na Figura 61.a), observa-se a saída de gases com intensidade nos tempos de 27 e 70 minutos (observada pela curva de Gram-Schmidt), os quais são formados pela decomposição térmica de compostos orgânicos voláteis, adsorvidos durante o tratamento.

A identificação destes gases, está indicada pelo espectro de infravermelho (Figura 61.b), onde o número de onda de  $2355\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a absorção do estiramento da ligação  $X=C=X$ , onde sugere-se que X seja o oxigênio, liberando então  $\text{CO}_2$ , gerado durante a queima do hidrocarboneto adsorvido pelo resíduo durante o

tratamento. Consta-se ainda, o estiramento da ligação H-C com carbono hibridizado em  $sp^3$  próximo a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser indicativo de matéria orgânica que não foi decomposta termicamente.



**Figura 61** - Análises realizadas do gás de saída gerado pela queima do lodo químico. Condições: resíduo tratado dosagem de resíduo  $8\text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,05\text{ g L}^{-1}$  e pH 3,0 durante 6 minutos de tratamento. Em a) análise termogravimétrica e em b) análise de espectroscopia de infravermelho.

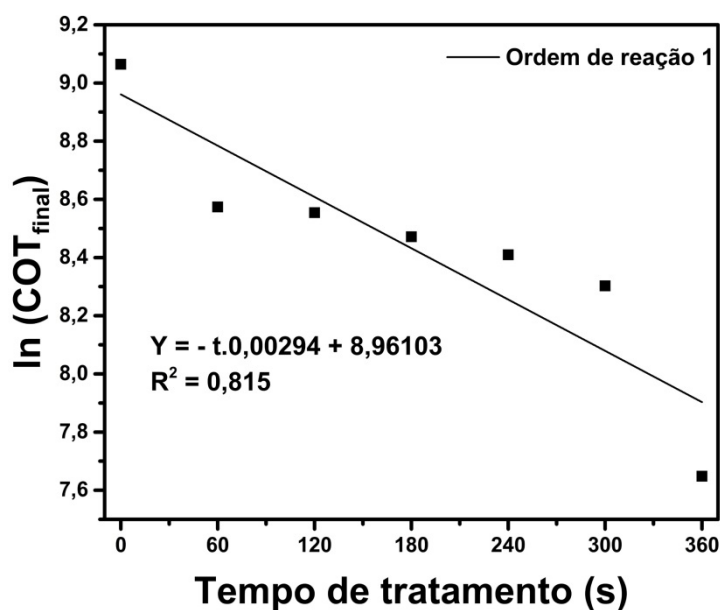
Os resultados apresentados pelas análises de espectroscopia de infravermelho demonstraram que para ambos os ensaios, há a adsorção do mesmo composto orgânico, o qual sugere-se por comparação da literatura, ser a parafina. No entanto, através da análise de TGA foi possível quantificar, a porcentagem de compostos orgânicos que ficaram adsorvidos no resíduo metalúrgico, pós tratamento químico, através da variação de massa. Para o tempo de 1 minuto, a análise de TGA revelou perda de massa em 16%, enquanto que para o tempo de 6 minutos, a redução foi de 14%. Isto implica que, com o tempo de 6 minutos, há menores quantidades de matéria orgânica remanescente do tratamento, adsorvida pelo lodo químico.

Diante dos resultados obtidos (caracterização do efluente final), conclui-se que o maior tempo de tratamento é notavelmente importante, uma vez que, parâmetros ambientais de quantificação de matéria orgânica, sendo a demanda química de oxigênio e o carbono orgânico total, apresentaram valores significativamente menores para o ensaio com duração de 6 minutos ( $370,58\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$  e  $2097\text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente), com relação ao ensaio com duração de 1 minuto de tratamento ( $859,37\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$  e  $2797\text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente). Vale ressaltar que, com o tratamento com duração de 6

minutos, é possível alcançar o limite estabelecido por legislação para a DQO ( $< 450 \text{ mg L}^{-1}$ ) (SANEAGO 068/2009).

As reações de Fenton e foto Fenton, normalmente são descritas por equações de velocidade intituladas de pseudo (primeira, segunda ou terceira) ordem, posto que a concentração de radicais hidroxilas é considerada constante. Desta forma, a constante de velocidade depende da concentração inicial do catalisador e do peróxido de hidrogênio, assim como, das espécies formadas no decurso da reação que sequestram radicais, as quais dependem da concentração inicial do substrato a ser degradado. A equação que descreve a cinética de reação é a que apresenta o melhor ajuste em uma reta linear (RAMIREZ, et. al., 2009; KHAMARUDDIN, et. al., 2011; FIRAK, 2015).

Foi efetuado o monitoramento do carbono orgânico total por tempo de tratamento oxidativo avançado (durante 6 minutos). Para verificar a ordem da reação da cinética de degradação, foram testadas as equações de ordem zero, primeira, segunda e terceira ordem. Os ajustes obtidos foram  $R^2 = 0,810$  para ordem zero,  $R^2 = 0,815$  para primeira ordem,  $R^2 = 0,698$  para cinética de segunda ordem e  $R^2 = 0,568$  para a terceira ordem. A Figura 62, apresenta a curva de melhor ajuste, que foi obtida para a equação de cinética de pseudo - primeira ordem (assumindo constância da concentração de radicais hidroxilas) com  $R^2 = 0,815$ . Pela equação que rege a cinética de primeira ordem, tem-se que  $-kt = -t.0,00294$ , portanto a constante de velocidade é igual a  $2,94 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 62** - Curva de ajuste a Lei de velocidade integrada, assumindo a concentração de radicais hidroxilas constante, para o ensaio de foto Fenton *Like* heterogêneo com adsorção simultânea, assumindo cinética de pseudo- primeira ordem.

A falta de ajuste observada pelo coeficiente de correlação, pode ser decorrente da ocorrência de outros processos simultâneos ao processo de foto Fenton *Like* heterogêneo com o processo de adsorção simultâneo, podendo ocorrer também, a degradação da matéria orgânica em superfície, próxima a ela ou em solução. Além disso, a conversão de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , gera reações distintas, no que se refere a velocidade de reação. Para a degradação dos compostos orgânicos, catalisada por Fe II a reação apresenta maior constante de velocidade, quando comparada com a catálise realizada por Fe III que possui menor constante de velocidade (WANG, 2008; FIRAK, 2015).

Durán em 2016 utilizou-se de minério de ferro para a aplicação do processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação do grupo de antibióticos sulfonamidas. Para este estudo o resíduo não foi submetido a uma lavagem ácida, sendo, portanto, utilizado na sua forma bruta, em condições de dosagem de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,5 e concentração de  $H_2O_2$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  obtendo remoções acima de 90%, em 45 min por irradiação UV, para 100 mL de solução contendo uma mistura de diferentes sulfonamidas.

Em trabalho publicado por Silva e colaboradores, 2016, foi aplicado o processo Fenton heterogêneo, utilizando-se como fonte de ferro os resíduos siderúrgicos para a degradação de azul de metileno. O tratamento proposto apresentou resultados de cor remanescente ( $\leq 30\%$ ) e de redução de DQO ( $\geq 75\%$ ), em um tempo de 60 minutos de tratamento, para 1 litro de solução, sugerindo potencialidade de reutilização destes resíduos.

Foi proposto por Shuai e colaboradores 2017, a degradação do antibiótico ornidazol, via foto Fenton *Like* heterogêneo. Soluções com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> de ornidazol foram preparadas, e o volume de 60 mL de solução foi usado no reator de bancada. Partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram utilizadas na concentração de 0,13 g L<sup>-1</sup>, com concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 10 mmol L<sup>-1</sup> e pH 3,0 para alcançar remoção de 98% do contaminante e 59% para carbono orgânico total, com 3 horas de radiação solar.

Foi reportado por Tony e colaboradores, 2018, a remoção de fenóis de águas residuárias. Para este tratamento foi utilizado uma concentração de 400 ppm de fenol, aplicando o processo fotoquímico, por meio de 398 mg L<sup>-1</sup> de ferro III, proveniente de um pó nanocristalino sintético de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), concentração de 41 mg L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio, em pH 3,25 e radiação UV (15W). Como resultado, foi obtido remoção de 98% da concentração de fenóis em 20 minutos de tratamento.

Conforme trabalhos mencionados da literatura, é possível concluir que minérios de ferro e/ou resíduos siderúrgicos, ou síntese da hematita, quando usados como fonte de Ferro II e Ferro III, se mostram promissores para a degradação de diversas matrizes recalcitrantes, uma vez que, foram obtidas remoções significativas dos compostos alvos. Sendo assim, verifica-se a potencialidade da aplicação de resíduos metalúrgicos como fonte de ferro, utilizado neste trabalho, onde foi obtido remoções significativas de alguns valores de parâmetros ambientais, bem como o enquadramento na legislação estadual SANEAGO 068/2009, da matéria orgânica por DQO.

## **5.6 Polimento final**

Diante dos resultados obtidos para o processo oxidativo avançado aplicado na matriz real da indústria de cosméticos, foi possível verificar a necessidade de integrar uma tecnologia de tratamento, uma vez que parâmetros como, concentração de fenóis totais e turbidez, não atingiram os limites exigidos para enquadramento na legislação vigente.

A tecnologia escolhida para a integração ao tratamento, foi a filtração lenta, por meio de um filtro construído com camadas de resíduos agroindustriais (vermiculita, cascas de arroz e sabugo de milho carbonizado). Para prosseguir com o ensaio, foi necessário escolher dentre os três blocos de experimentos, o que se apresentou mais eficiente, no que diz respeito aos parâmetros ambientais analisados.

Para a avaliação das melhores condições experimentais, bem como os resultados mais significativos, construiu-se a Tabela 13, com os resultados obtidos de alguns parâmetros ambientais, para o melhor ensaio de cada bloco de experimentos.

Para fins de simplificação, o ensaio referente ao bloco 1, nas condições de resíduo metalúrgico sem a lavagem ácida em  $10 \text{ g L}^{-1}$  (lixiviando  $0,040 \text{ g L}^{-1}$  de ferro total solúvel), dosagem de peróxido de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,16 \text{ g L}^{-1}$ , totalizando 12 minutos, foi denominado de “homogêneo ( $40 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro total solúvel - 12 min)”; o ensaio referente ao bloco 2, nas condições de resíduo metalúrgico com lavagem ácida em  $3 \text{ g L}^{-1}$ , em contato com o efluente em pH 3,0 durante 100 minutos (escuro), entrada de radiação e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,15 \text{ g L}^{-1}$ , totalizando 106 minutos, foi chamado de “heterogêneo (eliminação da adsorção – 106 min)”; e por fim, o ensaio referente ao bloco 3, nas condições de resíduo metalúrgico com lavagem ácida em  $8 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0, totalizando 6 minutos de tratamento, foi nomeado “heterogêneo (com adsorção simultânea – 6 min)”.

**Tabela 13** - Quadro comparativo entre os melhores experimentos de cada bloco de experimentos.

Ensaio de Foto Fenton <i>Like</i>	COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	DQO ( $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ )	Turbidez (UNT)	Fenóis totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ferro total ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ residual ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Homogêneo ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro total solúvel - 12 min)	2.805,00	8.804,55	2158	91,33	5,27	9,55
Heterogêneo (eliminação da adsorção - 106 minutos)	3.214,00	2.215,09	723	61,22	5,27	7,15
Heterogêneo (com adsorção simultânea - 6 minutos)	2.097,00	370,58	1352	60,93	8,52	11,12

Diante dos resultados expostos na Tabela 13, é possível verificar que, os parâmetros de COT, DQO e fenóis totais, se apresentaram com menores valores para o ensaio heterogêneo (com adsorção simultânea – 6 min). Em contrapartida, para este mesmo ensaio, a concentração de ferro total solúvel e de peróxido de hidrogênio residual, se mostraram com as maiores quantidades, quando comparadas aos demais ensaios, homogêneo ( $40 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro total solúvel - 12 min) e heterogêneo (eliminação da adsorção - 106 minutos).

Apesar de apresentar a maior concentração de ferro total solúvel, este parâmetro não necessita de correção, uma vez que, o mesmo já atende a concentração máxima

permitida pela CONAMA 357/2005 e 430/2011 ( $< 15 \text{ mg L}^{-1}$ ). No entanto, as concentrações de ferro total solúvel e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem ser reduzidas, através do ajuste de pH do efluente, que se faz necessário, para o enquadramento da legislação, que exige pH entre 5,0 – 9,0. Ao aumentar o pH, é possível conduzir a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio, conforme apresentado anteriormente pela equação 48. Além disso, em valores de pH próximos da neutralidade, é promovido a precipitação do ferro total solúvel, na forma de hidróxido férrico, que pode ser retido através do processo de filtração.

Por meio do processo de filtração pode-se ainda, reduzir a quantidade de sólidos suspensos, na qual para o ensaio heterogêneo (com adsorção simultânea – 6 min), não se apresentou com o menor valor para este parâmetro, verificado pela análise de turbidez.

Para complementar a avaliação do melhor ensaio, as análises de carbono orgânico total, correspondente a matéria orgânica não degradada pelo tratamento oxidativo avançado, e os resultados das análises termogravimétricas, realizadas nos lodos químicos gerados, foram dispostas na Tabela 14.

Os resultados das análises termogravimétricas indicam a quantidade de matéria orgânica não degradada, e que ficou adsorvida pelo resíduo metalúrgico. Através das porcentagens obtidas para esta análise, foi calculada a quantidade em massa, dos compostos orgânicos não degradados, por meio de uma relação com a dosagem de resíduo metalúrgico, utilizado para o tratamento. Por exemplo, para o ensaio de foto Fenton *Like* homogêneo, foi utilizada dosagem de resíduo de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , e ao final deste tratamento, foram observados 8,8% em massa de compostos orgânicos adsorvidos pelo resíduo. Através da relação, obtêm-se que a cada 10 g de resíduo metalúrgico, 0,88 g corresponde a matéria orgânica adsorvida e não degradada. Esta e as demais relações, estão presentes na Tabela 14.

A fim de obter um indicativo da quantidade de matéria orgânica não tratada, presente tanto na fase aquosa, quanto na fase sólida, considerou-se, o somatório da concentração de carbono orgânico total com a massa calculada, através da relação da porcentagem obtida pela análise termogravimétrica e a dosagem de resíduo metalúrgico. Estes resultados também estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14** - Massas de matéria orgânica não tratada pelos processos oxidativos.

Ensaio de Foto Fenton <i>Like</i>	TGA do lodo	Compostos orgânicos presentes no lodo (g)	COT do efluente (g L <sup>-1</sup> )	Matéria orgânica não tratada (g)
• homogêneo (40 mg L <sup>-1</sup> de ferro total solúvel)	8,8%	0,88	2,805	3,685
• heterogêneo (pós processo de adsorção)	20%	0,60	3,214	3,814
• heterogêneo (fotocatálise – 6 minutos)	14%	1,12	2,097	3,217

Partindo-se da Tabela 14, é possível identificar que o ensaio de foto Fenton *Like* heterogêneo, com contribuição do processo de fotocatalise, com duração de 6 minutos, apresentou menor quantidade de matéria orgânica não tratada (3,217 g) sendo, portanto, apontado como o mais favorável para prosseguir o tratamento. Além disso, pelas condições experimentais, este ensaio apresentou menor consumo de peróxido de hidrogênio (0,05 g L<sup>-1</sup>) e menor tempo de tratamento (6 minutos), sendo interessante para a relação custo e benefício, em uma aplicação industrial.

Sendo assim, foi coletado o sobrenadante, após o tempo de 180 minutos para sedimentação, do ensaio realizado nas condições de dosagem de resíduo tratado com lavagem ácida em 8 g L<sup>-1</sup>, peróxido de hidrogênio em 0,05 g L<sup>-1</sup>, efluente com pH ajustado em 3,0 com tempo de tratamento de 6 minutos. Foi necessário cessar as reações de Fenton, através da inserção de sulfito de sódio (em excesso), para que todo o peróxido de hidrogênio, ainda presente, fosse convertido em sulfato de sódio e água, conforme apresentado anteriormente pela equação 61.

Após a passagem do efluente pelo filtro constituído de camadas de resíduos agroindustriais, uma nova caracterização, foi realizada, conforme os parâmetros ambientais, já avaliados. Acrescentou-se a análise de alguns metais, sendo eles o cádmio, chumbo, magnésio, manganês, níquel e cobalto, tendo conhecimento de que eles poderiam estar presentes na matriz de efluente cosmético, bem como no resíduo metalúrgico usado como fonte de ferro, e nas camadas filtrantes constituintes do filtro. A Tabela 15 apresenta a caracterização final, com as porcentagens de remoção global, bem como, os limites exigidos pelas legislações brasileiras.

**Tabela 15** - Caracterização do ensaio de foto Fenton *Like* heterogêneo e fotocatalise heterogênea, seguido de filtração lenta, nas condições de dosagem de resíduo tratado em 8 g L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 0,05 g L<sup>-1</sup>, pH 3,0 durante o tempo de 6 min.

Parâmetros	Efluente bruto	Efluente pós-Foto Fenton <i>Like</i> heterogêneo	Efluente pós-filtração lenta	Remoção global	Legislação
pH	5,38	3,50	7,15	--	5,0 – 9,0
Turbidez UNT	6960	1352	18,9	99,73%	≤ 100
DQO (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	49.300,36	370,58	255,98	99,48%	≤ 450,00
COT (mg L <sup>-1</sup> )	8642	*2097	947	89,04%	-
Fenóis totais (mg L <sup>-1</sup> )	325,84	60,93	19,02	94,16%	≤ 0,5
Ferro Total (mg L <sup>-1</sup> )	4,33	8,52	6,32	-	≤ 15
Peróxido residual (mg L <sup>-1</sup> )	-	11,12	0,14	-	-
Cádmio (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	ND	-	0,2
Chumbo (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	0,0053	-	0,5
Magnésio (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	1,1	-	-
Manganês (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	0,0143	-	1,0
Níquel (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	0,0090	-	2,0
Cobalto (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	0,0036	-	0,05
O.D (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	7,92	6,98	7,22	-	> 5,0
Condutividade (mS/cm)	4,52	1,57	2,63	41,81%	-

ND - Não detectado análise de espectroscopia de absorção atômica.

\* Análise realizada antes do período de sedimentação

Partindo-se da caracterização final do efluente, os parâmetros de pH, turbidez, DQO, ferro total solúvel, oxigênio dissolvido e os metais (cádmio, chumbo, níquel, cobalto e manganês) encontraram-se de acordo com as diretrizes impostas pelas legislações CONAMA 357/2005 e 430/2011 e SANEAGO 068/2009.

Os parâmetros de carbono orgânico total, condutividade elétrica e peróxido de hidrogênio residual, assim como, a concentração de magnésio, não apresentam limites exigidos pelas resoluções brasileiras.

Os tratamentos integrados (foto Fenton *Like* heterogêneo com adsorção simultânea, seguido de filtração lenta) foram capazes de remover cerca de 99,73% da

turbidez do efluente bruto, que apresentou ao final do tratamento um valor de 18,9 UNT, que se apresenta menor que o limite estabelecido pela CONAMA 357/2005 que é de no máximo 100 UNT, para águas de classe 2.

A determinação da concentração de fenóis totais no efluente, revelou que, ainda não foi possível atingir o limite posto, que é de no máximo  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, 94,16% dos compostos fenólicos foram removidos a partir dos sistemas integrados, ressaltando a eficiência dos tratamentos. Além disso, a remoção de matéria orgânica proporcionada em termos de DQO e de COT foram respectivamente, 99,48% e 89,04%, sendo alcançado o limite imposto para o parâmetro de DQO ( $< 450 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ ).

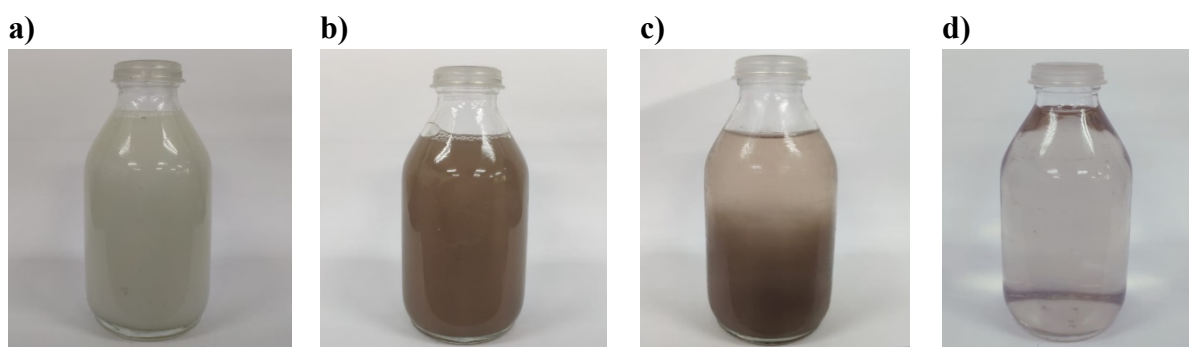
Relacionando o valor de DQO ( $49.300,36 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ ) com o valor de COT ( $8642,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), para o efluente bruto, encontra-se um valor de 5,70. Enquanto que, para o efluente tratado (DQO de  $255,98 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$  e COT  $947 \text{ mg L}^{-1}$ ) esta relação passa a ser 0,27. Embora sejam grandezas distintas, é possível avaliar a biodegradabilidade do efluente através desta relação. Maiores valores para a relação (DQO/COT) implicam em baixo número médio de oxidação do carbono. O aumento do estado de oxidação do carbono pode estar relacionado com a diminuição de estruturas aromáticas presentes no efluente e através da formação de estruturas alifáticas, com os grupos  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COH}$  e  $-\text{OH}$  (AQUINO, et. al., 2006; AQUINO, 2012).

Em trabalho realizado por Saroj e colaboradores 2006, foi observado uma diminuição da relação DQO/COT após a aplicação do processo de ozonização para a degradação de ácido gálico e tanino. De acordo com o autor, é esperado uma diminuição da DQO e do COT em diferentes proporções, resultando em uma redução desta relação, e este, seria um indicativo de oxidação parcial sendo majoritária ao processo de tratamento.

A determinação da concentração dos metais chumbo, níquel, cobalto e manganês, revelaram que, estão abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira (apresentaram-se na ordem de  $10^{-6} \text{ g L}^{-1}$ ). O equipamento de absorção atômica não detectou a presença de cádmio, mesmo realizando a pré-concentração, sendo então, considerado ausente no efluente tratado.

A condutividade elétrica envolve a presença de compostos iônicos solúveis. A diminuição observada para este parâmetro, pode estar relacionada com a remoção de íons presentes no efluente bruto, durante a formação do lodo químico gerado pelo tratamento foto Fenton *Like* heterogêneo (GUO, et. al., 2010).

A Figura 63 apresenta fotos das etapas do tratamento proposto, nas condições de resíduo metalúrgico com lavagem ácida, em dosagem de  $8 \text{ g L}^{-1}$ , peróxido de hidrogênio em  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ , efluente com pH 3,0 no tempo de tratamento de 6 minutos, seguido de sedimentação com duração de 180 minutos. Para polimento, o sobrenadante foi filtrado, através do filtro constituído por camadas de resíduos agroindustriais.



**Figura 63** - Efluente real da indústria de cosméticos bruto e tratado. Em a) efluente bruto, em b) efluente pós processo oxidativo avançado de foto Fenton *Like*/fotocatálise heterogênea, em c) efluente após sedimentação e em d) efluente pós polimento final (filtração lenta).

Em trabalho realizado por Plakas e colaboradores 2019, a oxidação do medicamento diclofenaco ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ), foi investigada em um reator de membrana catalítica compreendendo uma membrana de alumina porosa tubular ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), como material de suporte, com nanopartículas de óxido de ferro. A inserção de  $42,9 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  promoveu as reações de Fenton pela membrana, que ocorreram em pH 3,0 e 24 horas de operação em batelada, com taxa de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ . A remoção do fármaco alcançada foi de 65%.

Orak e colaboradores, 2017, avaliaram a degradação de metilparabeno, usado como conservante pela indústria, na concentração de 5 ppm, através do processo foto Fenton *Like*, usando para isto o catalisador, sintetizado em laboratório, ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ). Nas condições de peróxido de hidrogênio  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador e pH 7,0, após o tempo de 2 horas para a adsorção, seguidas de 4 horas de radiação UV (lâmpada UV de 12 W), foram removidos 82,8% do poluente alvo.

Em estudo realizado por Lumbaque et al., 2019, a degradação de uma mistura de fármacos foi realizada por foto Fenton *Like* com radiação solar, sendo utilizado resíduos de mineração e ferro III, imobilizados em alginato de sódio, como fonte de ferro. Os fármacos escolhidos foram nimesulida, furosemida, paracetamol, propranolol, dipirona, fluoxetina, progesterona e diazepam, em concentração de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  cada um. Para este

estudo as condições usadas foram, reator de bancada de capacidade de 1 L, 3 g de catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio em  $25 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 5,0. As remoções obtidas para os fármacos foram de 98% após 116 minutos de reação.

A utilização de resíduos metalúrgicos, os quais despenderiam de um adequado tratamento de resíduos sólidos, apresentaram-se favoráveis, quando utilizados como catalisadores, fonte de ferro, para as reações de foto Fenton *Like*. Posto que, diversos trabalhos presentes na literatura, utilizam catalisadores sólidos imobilizados e sintetizados em laboratório, que geram custos adicionais, para o seu preparo.

As reações de foto Fenton *Like* promovidas em superfície, apresentam de forma geral, uma possibilidade de trabalhar em amplas faixas de pH, como pôde ser observado pelos trabalhos citados anteriormente. Para este trabalho, não foi possível utilizar valores de pH mais próximos da neutralidade, porém observa-se que diferentes matrizes, requerem diferentes valores de pH.

Embora o parâmetro da concentração de fenóis totais não ter atingido o limite estabelecido por legislação ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), a remoção desta estrutura orgânica apresentou-se elevada (94,16%) e satisfatória, com relação ao curto tempo de tratamento (6 minutos). Os trabalhos citados anteriormente, demandaram tempos muito superiores, para alcançar degradações próximas ou menores de seus poluentes alvos.

A escolha da lâmpada de LED para este trabalho, envolvia a sua vida útil elevada (25 a 50 mil horas), e a possibilidade de substituição por radiação solar, uma vez que os aquo-complexos de ferro absorvem fortemente na região do UV-Vis, e o *band gap* dos óxidos de ferro estão próximos a 2,0 eV (comprimentos de onda maiores).

Dentro desse contexto, cabe salientar também que o sinergismo entre as reações de Fenton/foto Fenton heterogêneas com o processo de fotocatalise, decorridos por meio da redução do ferro III, formando ferro II, acarretando em cinéticas mais elevadas para as reações de Fenton, provocaram um tratamento satisfatório da matriz de efluente real da indústria de cosméticos, uma vez que, a mesma apresentava inicialmente elevada carga orgânica recalcitrante, representada por DQO  $49.300,36 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$  e COT  $8642,0 \text{ mg L}^{-1}$  e após a integração das tecnologias (foto Fenton *Like* heterogêneo com adsorção simultânea + filtração lenta) tem se final DQO de  $255,98 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$  e COT final de  $947 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 6. Conclusões

Neste trabalho, foi avaliado o tratamento para o efluente real da indústria de cosméticos, via foto Fenton *Like*, seguido do processo de filtração lenta. Para isso, foi avaliado os principais parâmetros ambientais, pH, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total, turbidez, ferro total solúvel, peróxido de hidrogênio residual, oxigênio dissolvido e os metais cádmio, chumbo, níquel, cobalto, magnésio e manganês.

Para tanto, a construção do reator fotocatalítico em recirculação foi necessária. O reator foi construído a partir de uma caixa de madeira compensada, a qual foi revestida com papel laminado, e composta por uma serpentina de mangueira PVC (1,20 mm de espessura), a fim de obter um maior aproveitamento dos índices de radiação. Essa radiação foi fornecida através de um conjunto de 25 lâmpadas de LED na cor branca, simulando comprimentos de onda solar.

Foi utilizado como catalisador e fonte de ferro, para as reações de foto Fenton *Like*, o resíduo da indústria metalúrgica, que apresentou composição de 87,31% e 96,64% em óxido de ferro III, para o material sem a lavagem ácida e com a lavagem ácida, respectivamente verificados pela análise de fluorescência de raios X.

A lavagem ácida realizada no resíduo metalúrgico, proporcionou uma limpeza no catalisador, deixando os sítios ativos mais livres de impurezas orgânicas. Verificou-se que o resíduo metalúrgico utilizado, apresentou viabilidade quando aplicado como catalisador nas reações de Fenton sendo, portanto, um subproduto de baixo custo, que até então receberia o tratamento como resíduo sólido.

Ao decorrer do trabalho, observou-se a possibilidade de deslocar as reações de foto Fenton *Like* para a solução, através da lixiviação de ferro solúvel total para o meio reacional, o que acarretou em remoções significativas de matéria orgânica em termos de DQO em 83,69% e 67,54% para o carbono orgânico total.

O resíduo metalúrgico apresentou ainda, alta capacidade adsortiva, e por este motivo a avaliação do processo oxidativo avançado após atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção, também foi avaliado. Foi possível obter remoções de matéria orgânica em termos de DQO em 95,50% e 62,81% para o COT. Apesar da elevada remoção alcançada, o tempo para este tratamento seria muito extenso, uma vez que, para atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção no escuro, seriam necessários 100 minutos.

Considerou-se a possibilidade de promover as reações de foto Fenton *Like* simultaneamente ao processo adsorptivo, e verificou-se que para este caso, houve grande contribuição do processo de fotocatalise heterogênea. O sinergismo provocado por estes processos foi capaz de obter os melhores resultados para o processo oxidativo avançado, os quais foram confirmados pela análise de termogravimetria e espectroscopia de infravermelho realizado nos lodos químicos gerados.

Nas condições de 8 g L<sup>-1</sup> de resíduo metalúrgico com a lavagem ácida, dosagem de peróxido de hidrogênio em 0,05 g L<sup>-1</sup>, pH 3,0 para o efluente e tempo de tratamento de 6 minutos, foram alcançadas remoções em termos de matéria orgânica por DQO em 99,25% e pelo carbono orgânico total em 75,73%. O lodo químico revelou perda em massa de aproximadamente 14%, sendo o indicativo de matéria orgânica adsorvida pelo resíduo metalúrgico, o que supostamente seria um tipo de parafina.

Portanto, escolheu-se o ensaio de foto Fenton *Like* heterogêneo, com contribuição da fotocatalise, para prosseguir com o polimento final. Após o tempo de 180 minutos para a sedimentação do lodo, o sobrenadante foi introduzido no filtro construído com camadas de resíduos agroindustriais (vermiculita, cascas de arroz e sabugo de milho carbonizado).

O filtro construído com camadas de resíduos agroindustriais foi acoplado, com o principal intuito de remover sólidos suspensos, remanescentes do tratamento foto Fenton *Like* heterogêneo. Constata-se grande capacidade do filtro para a remoção de turbidez, bem como de contaminantes orgânicos (fenóis). Sugere-se a realização de estudos aprofundados com relação ao filtro, para que a remoção de fenóis totais, alcance o limite estabelecido por legislação (< 0,5 mg L<sup>-1</sup>), para então, ser realizado o descarte adequado do efluente.

Ao final da integração das tecnologias foram obtidos, 99,48% de remoção da DQO apresentando 255,98 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> ao final, remoção de COT em 89,04%, com concentração de 947 mg L<sup>-1</sup>, 99,73% de remoção da turbidez, com turbidez final de 18,9 UNT e concentração de fenóis totais de 19,02 mg L<sup>-1</sup>, reduzida em 94,16%. Além disso, os parâmetros de ferro total solúvel, oxigênio dissolvido e os metais cádmio, chumbo, níquel, cobalto, magnésio e manganês, apresentaram-se de acordo com os limites exigidos pelas legislações CONAMA 357/2005, 430/2011 e SANEAGO 068/2009.

Dentro desse contexto pode-se concluir que o tratamento foto Fenton *Like*, com aproveitamento de resíduo metalúrgico como fonte de ferro, para a remediação da matriz de efluente real da indústria de cosméticos apresenta-se satisfatório, uma vez que

foi obtido elevadas remoções dos parâmetros analisados. A integração de tecnologias se mostra necessária, uma vez que, a matriz cosmética apresenta alta carga orgânica recalcitrante, níveis elevados de sólidos suspensos, óleos e graxas.

## 7. Referências bibliográficas

AGUIAR, A., FERRAZ, A., CONTRERAS, D., & RODRÍGUEZ, J. **Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro.** *Química Nova*, vol. 30 n.3, p. 623-628, 2007.

ALALM, M. G., TAWFIK, A., & OOKAWARA, S. **Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: kinetics and costs estimation.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, n. 1, p. 46-51, 2015.

ALMEIDA, F. S. C., CAVALLI, A., LENHARD, D. C., & GENENA, A. K. **Determinação das condições operacionais para o tratamento terciário de efluente frigorífico pelo processo integrado Fenton-Coagulação.** *Revista Ambiente & Água*, vol. 10, n.3, p. 565-573, 2015.

ALVES, R. M. V., ALVES, R. M. V., JAIME, S. B. M., GONÇALVES, M. P., SUZUKI, P. W. **Embalagens plásticas e de vidro para produtos farmacêuticos: avaliação das propriedades de barreira à luz.** *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, vol. 29, n. 2, p. 167-178, 2008.

AMORIM, C. C., LEÃO, M. M. D., & MOREIRA, R. D. F. P. M. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** *Eng Sanit Ambient*, v.14 n.4, p. 543-550, 2009.

ANDRADE, P. M., DUFROYER, C. R., & DE BRITO, N. N. **Treatment of Real Cosmetic Effluent Resulting from the Manufacture of Hair Conditioners by Reduction Degradation, Adsorption and the Fenton Reaction.** *Ozone: Science & Engineering*, vol. 40, p. 1-10, 2018.

ANDRADE, P.M., MORAIS, W. O., DUFROYER, C.R., BRITO, N.N. **Degradação redutiva, Fenton e foto Fenton no tratamento de efluente de condicionador capilar e filtro solar.** *Revista de química industrial*, vol. 756 p. 52-65, 2017.

AQUINO, S. F. D., SILVA, S. D. Q., & CHERNICHARO, C. A. D. L. **Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios.** *Engenharia ambiental e sanitária*, vol. 2, n. 4 p. 295-304, 2006.

ARAÚJO, K. S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., GRANATO, A. C., & POINTER MALPASS, G. R. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, vol. 11 n.2, p. 387-401, 2016.

BABUPONNUSAMI, A., & MUTHUKUMAR, K. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2 n.1, p. 557-572, 2014.

BAGBI, Y., SARSWAT, A., MOHAN, D., PANDEY, A., & SOLANKI, P. R. **Lead and chromium adsorption from water using L-cysteine functionalized magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles.** *Scientific reports*, vol.7: 7672 n.1, p. 1-15, 2017.

BANSAL, P., VERMA, A., & TALWAR, S. **Detoxification of real pharmaceutical wastewater by integrating photocatalysis and photo-Fenton in fixed-mode.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 349, p. 838-848, 2018.

BAÑUELOS, J. A., RODRÍGUEZ, F. J., MANRÍQUEZ, J., BUSTOS, E., RODRÍGUEZ, A., GODÍNEZ, L. A. **A review on arrangement and reactors for Fenton-based water treatment processes.** *Evaluation of Electrochemical Reactors as a New Way to Environmental Protection*, vol.1, p. 95-135, 2014.

BASTURK, E., & KARATAS, M. **Decolorization of anthraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.** *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 299, p.67-72, 2015.

BAUTISTA, P., CASAS, J. A., ZAZO, J. A., RODRIGUEZ, J. J., MOHEDANO, A. F. **Comparison of Fenton and Fenton-Like oxidation for the treatment of cosmetic wastewater.** *Water Science and Technology*, vol. 70, n. 3, p. 472–478, 2014.

BERGER, K. P., KOGUT, K. R., BRADMAN, A., SHE, J., GAVIN, Q., ZAHEDI, R., HARLEY, K. G. **Personal care product use as a predictor of urinary concentrations of certain phthalates , parabens , and phenols in the HERMOSA study.** *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, vol. 20, n. 1, p. 29–33, 2019.

BHATNAGAR, A.; SILLAMPAA, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review.** *Chemical Engineering Journal*, vol.157, p. 277–296, 2010.

BOGACKI, J., MARCINOWSKI, P., NAUMCZYK, J. **Cosmetic wastewater treatment using coagulation and Fenton processes.** *Challenges of Modern Technology*, vol. 6, p. 36–42, 2015.

BOKARE, A. D., & CHOI, W. **Review of iron-free Fenton-Like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes.** *Journal of hazardous materials*, vol. 275, p.121-135, 2014.

BORGES, S. D. S. **Imobilização de dióxido de titânio em diferentes suportes para a degradação fotocatalítica de fármacos.** Universidade Federal de Ouro Preto, *Dissertação de Mestrado*, p. 1 - 84, 2015.

BRITO, N., & SILVA, V. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental.** *REEC - Revista Eletrônica De Engenharia Civil*, vol. 1 n.3, p. 36-47, 2012.

BROWN, THEODORE; LEMAY, H. EUGENE; BURSTEN, BRUCE E. **Química: a ciência central.** 13 ed. Prentice-Hall, 2016.

CASTRO-CORREIA, C., FONTOURA, M. **A influência da exposição ambiental a disruptores endócrinos no crescimento e desenvolvimento de crianças e adolescentes.** *Revista Portuguesa de Endocrinologia, Diabetes e Metabolismo*, vol. 10, n. 2, p. 186–192, 2015.

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*, vol. 32, n. 6, p.1504-1508, 2009.

CHAN, JYT, ANG, SY, YE, EY, SULLIVAN, M., ZHANG, J. E LIN, M. **Reação heterogênea de foto-Fenton em facetas de superfície de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) {104}, {113} e {001}.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol.17, n. 38, p. 25333-25341, 2015.

CHANGOTRA, R., VARSHNEY, L., GUIN, J. P., & DHIR, A. **Performance of hematite particles as an Iron source for the degradation of ornidazole in photo-fenton process.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 85 n.1, p. 203-212, 2018.

CHEN, F., XIE, S., HUANG, X., & QIU, X. **Ionothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-Like catalysts for degradation of organic pollutants with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** *Journal of hazardous materials*, vol.322, p.152-162, 2017.

CHENG, M., LAI, C., LIU, Y., ZENG, G., HUANG, D., ZHANG, C., QUIN, L., HU, L., ZHOU, C. & XIONG, W. **Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-Like catalysis.** *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 368, p. 80-92, 2018.

CLARIZIA, L., RUSSO, D., DI SOMMA, I., MAROTTA, R., ANDREOZZI, R. **Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 209, p. 358–371, 2017.

CLARK, J. H. **Chemistry of waste minimization.** *Springer Science & Business Media*, 3<sup>o</sup> ed. 2012.

ÇOKAY, E., & ÖZTAMER, M. **Degradation of Triclosan by Photo-Fenton Like Oxidation.** *Journal of Science and Engineering*, vol. 19, n. 56, p.583-598, 2017.

Conselho nacional do meio ambiente (CONAMA). Resolução 430 de 13/05/2011. Dispõe as condições e padrões de lançamento de efluentes completam e alteram a resolução n.357/2005 do conselho nacional do meio ambiente CONAMA.

COSTA, N. M., SILVA, G. D., MARSON, E. O., RICHTER, E. M., MACHADO, A. E., & TROVÓ, A. G. **Enhanced treatment of a biodiesel effluent using ferrioxalate in a photo-Fenton process based on the use of solar radiation.** *Fuel*, vol. 221, p. 110-115, 2018.

DANESHVAR, N., & KHATAEE, A. R. **Removal of azo dye CI acid red 14 from contaminated water using Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe (II), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe (III) and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe (III)/oxalate processes: a comparative study.** *Journal of Environmental Science and Health Part A*, vol. 41 n. 3, p.315-328, 2006.

DHILLON, G. S.; KAUR, S.; PULICHARLA, R.; BRAR, S. K.; CLEDÓN, M.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. **Triclosan: current status, occurrence, 94 environmental risks and bioaccumulation potential.** *International journal of environmental research and public health*, vol. 12, n. 5, p. 5657-5684, 2015.

DI BERNARDO, L., & DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**, 2ª edição, 2005.

**Distribuição de espécies do ácido fenólico.** *Disponível em:* www. Chemizalize.com. Acessado em: 01 de julho de 2019, as 08:34 hrs.

DONG, S., FENG, J., FAN, M., PI, Y., HU, L., HAN, X., HU, X. L., LIU, M., SOL, J., & SOL, J. **Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review.** *Rsc Advances*, vol. n. 19, p.14610-14630, 2015.

DOTTO, J., FAGUNDES-KLEN, M. R., VEIT, M. T., PALÁCIO, S. M., & BERGAMASCO, R. **Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater.** *Journal of Cleaner Production*, vol. 208, p. 656-665, 2019.

DÜKKANCI, M., VINATORU, M., & MASON, T. J. **The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: effects of Fenton type reagents and UV light.** *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 21 n.2, p. 846-853, 2014.

DURIGAN, M. A. B., VAZ, S. R., & PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton.** *Química Nova*, vol. 35 n.7, p. 1381-1387, 2012.

EBRAHIEM, E. E., AL-MAGHRABI, M. N., & MOBARKI, A. R. **Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology.** *Arabian journal of Chemistry*, vol.10, p.1674-1679, 2017.

FAN, F. L., QIN, Z., BAI, J., RONG, W. D., FAN, F. Y., TIAN, W., WU, X. L., WANG, Y & ZHAO, L. **Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> composite particles.** *Journal of environmental radioactivity*, vol. 106, p.40-46, 2012.

FATEMEH, R., & VIONE, D. V. **Effect of pH on zero valent iron performance in heterogeneous Fenton and Fenton-Like processes: A review.** *Molecules*, vol. 23, p. 1-18, 2018

FIEDLER, I., SCHULTZ, J., PERALTA-ZAMORA, P., MANGRICH, A.S. **Contribuição química para o plano de gerenciamento de águas residuais de serviços de saúde.** *Química Nova*, vol. 40, n. 5, p. 548–553, 2017.

FIGLIAREZZA, M., SANTOS, E. P., SCHMACHTENBERG, N. **Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental.** *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, vol. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FORZATTI, P., & LIETTI, L. **Catalyst deactivation.** *Catalysis today*, vol. 52, n.2-3, p. 165-181, 1999.

FRANK, J., RUHL, A. S., & JEKEL, M. **Impacts of backwashing on granular activated carbon filters for advanced wastewater treatment.** *Water research*, vol. 87, p.166-174, 2015.

FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., DURÁN, N., & PERALTA-ZAMORA, P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química nova*. vol 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FRIHA, I.; KARRAY, F.; FEKI, F.; JLAIEL, L.; SAYADI, S. **Treatment of cosmetic industry wastewater by submerged membrane bioreactor with consideration of microbial community dynamics.** *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 88, p. 125- 133, 2014.

GALEMBECK F., CSORDAS, Y. **Cosméticos: A química da beleza.** (Cosmetics: The chemistry of beauty). *Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)*. vol. 1, p.1-38. 2009.

GÁLVEZ, J. B., RODRÍGUEZ, S. M., GASCA, C. A. E., BANDALA, E. R., GELOVER, S., & LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. Purificación de águas por fotocátalisis heterogénea: estado da arte.** *La Plata*, capítulo 3, 2001.

GAMA, M. R. **Processos fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais.** *Revista Virtual de Química*, vol. 4, n.6, p. 777-78, 2012.

GAYA, U. I. **Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids.** Springer Science & Business Media, 2013.

GERBA, C. P., & PEPPER, I. L. **Municipal Wastewater Treatment.** In *Environmental and Pollution Science*, Academic Press, 3<sup>o</sup> ed. Cap. 22, p. 393-418, 2019.

GIANNAKIS, S. **A review of the concepts, recent advances and niche applications of the (photo) Fenton process, beyond water/wastewater treatment: Surface functionalization, biomass treatment, combatting cancer and other medical uses.** *Applied Catalysis B: Environmental*. vol. 248, p. 309-319, 2019

GIANNAKIS, S., LÓPEZ, M. I. P., SPUHLER, D., PÉREZ, J. A. S., IBÁÑEZ, P. F., & PULGARIN, C. **Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—part 1: a review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process.** *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.199, p.199-223, 2016.

GILPAVAS, E., ARBELÁEZ-CASTAÑO, P. E., MEDINA-ARROYAVE, J. D., & GÓMEZ-ATEHORTUA, C. M. **Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante coagulación química acoplada a procesos fenton intensificados con ultrasonido de baja frecuencia.** *Revista internacional de contaminación ambiental*, vol.34 n.1, p.157-167, 2018

GISI, S., LOFRANO, G., GRASSI, M., & NOTARNICOLA, M. **Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review.** *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 9, p.10-40, 2016.

GOBARA, H. M., NASSAR, I. M., EL NAGGAR, A. M., & ESHAQ, G. **Nanocrystalline spinel ferrite for an enriched production of hydrogen through a solar energy stimulated water splitting process.** *Energy*, vol.118, p.1234-1242, 2017.

GONÇALVES, B. R. **Tratamento de efluente da produção de biodiesel utilizando processos físico-químicos e reações de Fenton.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, p. 1- 99, 2016.

GTA - **Guia Técnico Ambiental**; CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; ABIHPEC, Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. 2015.

GUEDES, C. D., PEREIRA, J. G., LENA, J. C. D., PAIVA, J. F. D., & LIMA, R. M. F. **Coagulação/floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de alumínio.** *Química Nova*, vol. 27, n. 5, p. 715-719, 2004.

GUILARDUCI, V. V. S, Estudo da adsorção de fenol em carvão ativado. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de São João del-Rei, p. 1-78, 2005.

GUO, J. S.; ABBAS, A. A.; CHEN, Y.P.; LIU, Z. P.; FANG, F.; CHEN, P., **Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process.** *Journal of Hazardous Materials*, v.178, p. 699-705, 2010

HABETS, L. H., & DE BOERSTRAAT, T. **Introduction of the IC reactor in the paper industry.** *Technical Report, PaquesBV, Netherlands*, 7, 1999.

HADJLTAIEF, H. B., SDIRI, A., LTAIEF, W., DA COSTA, P., GALVEZ, M. E., & ZINA, M. B. **Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: Adsorption and photo-Fenton degradation processes.** *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, p. 253-262, 2018.

HAYDAR, S., AZIZ, J. A., & AHMAD, M. S. **Biological treatment of tannery wastewater using activated sludge process.** *Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 1, p. 61-66, 2007.

HE, J., YANG, X., MEN, B., & WANG, D. **Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review.** *Journal of Environmental Sciences*, vol. p. 39, 97-109, 2016.

HIRATUKA, C.; DIAS DE ARAÚJO, R.; MELLO, C. H.; CASADEI, J. **Relatório de acompanhamento setorial Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos.** Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e Agencia Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), v. IV, 2009.

HONGHAI, W. U., YIYING, L. I. N., JIAYI, W. U., LIXUAN, Z. E. N. G., DINGCAI, Z. E. N. G., & JUAN, D. U. **Surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and dissolved organic matter.** *Earth Science Frontiers*, vol.15 n.6, p.133-141, 2008.

HUANG, D., HU, C., ZENG, G., CHENG, M., XU, P., GONG, X., WANG, R., & XUE, W. **Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation.** *Science of the Total Environment*, vol. 574, p.1599-1610, 2017.

HUANG, W., LUO, M., WEI, C., WANG, Y., HANNA, K., & MAILHOT, G. **Enhanced heterogeneous photo-Fenton process modified by magnetite and EDDS: BPA degradation.** *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24 n. 11, p. 10421-10429, 2017.

- IAVICOLI, I., FONTANA, L., BERGAMASCHI, A. **The effects of metals as endocrine disruptors.** *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part B: Critical Reviews*, vol. 12, n. 3, p. 206–223, 2009.
- INAGAKIA, C. S., DA SILVA REISA, A. E., OLIVEIRAA, N. M., PASCHOALA, V. H., MAZALIB, Í. O., & ALFAYAA, A. A. **Utilização do compósito nanoestruturado SIO<sub>2</sub>/TIO<sub>2</sub> na fotodegradação de corantes têxteis com luz solar natural.** *Química Nova*, Vol. 38, No. 8, 1037-1043, 2015
- JIA, Z., KANG, J., ZHANG, W. C., WANG, W. M., YANG, C., SUN, H., HABIBI, D. & ZHANG, L. C. **Surface aging behaviour of Fe-based amorphous alloys as catalysts during heterogeneous photo Fenton-Like process for water treatment.** *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 204, p. 537-547, 2017.
- JORDÃO, E.P. & PESSÔA, C.A. – **Tratamento de Esgotos Domésticos**, ABES, 7ª Ed., 2014.
- KHAMARUDDIN, P. F., BUSTAM, M. A., & OMAR, A. A. **Using Fenton’s reagents for the degradation of diisopropanolamine: effect of temperature and pH.** In *International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE* , Vol. 12, p. 12-17, 2011.
- LEIFELD, V., DOS SANTOS, T. P. M., ZELINSKI, D. W., & IGARASHI-MAFRA, L. **Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-Like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater.** *Journal of environmental management*, vol. 222, p. 284-292, 2018.
- LIANG, X., ZHONG, Y., HE, H., YUAN, P., ZHU, J., ZHU, S., & JIANG, Z. **The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes.** *Chemical Engineering Journal*, vol.191, p.177-184, 2012.
- LIMA, V. N., RODRIGUES, C. S., & MADEIRA, L. M. **Application of the Fenton’s process in a bubble column reactor for hydroquinone degradation.** *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25 n. 35, p. 34851-34862, 2018.
- LIU, X., ZHOU, Y., ZHANG, J., LUO, L., YANG, Y., HUANG, H., PENG, H., TANG, L., & MU, Y. **Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 347, p. 379-397, 2018.
- LIZ, M. V. D., LIMA, R. M. D., AMARAL, B. D., MARINHO, B. A., SCHNEIDER, J. T., NAGATA, N., & PERALTA-ZAMORA, P. **Suspended and Immobilized TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Degradation of Estrogens: Potential for Application in Wastewater Treatment Processes.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 29 n.2, p. 380-389, 2018.
- LOPES, O. F., MENDONÇA, V. R., SILVA, F. B. F., PARIS, E. C., & RIBEIRO, C. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.** *Química Nova*, vol. 38 n.1, p.106-117, 2015.

LOPES, W. A., & FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho.** *Química Nova*, vol. 27, n4, p. 670-673, 2004.

LÓPEZ-MUÑOZ, M. J., ARENCIBIA, A., SEGURA, Y., RAEZ, J. M. **Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO<sub>2</sub> and zero-valent iron.** *Catalysis Today*, vol. 280, p. 149–154, 2017.

LUSTOSA, G. M., NETO, J. M., & DA SILVA, C. E. **Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton.** *Revista Virtual de Química*, vol. 5 n.5, p. 973-980, 2013.

MANENTI, D. R., SOARES, P. A., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., BOAVENTURA, R. A., BERGAMASCO, R., & VILAR, V. J. **Insights into solar photo-Fenton process using iron (III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment.** *Chemical Engineering Journal*, vol.266, p. 203-212, 2015.

MARTINS, L. M., SILVA, C. E. D., MOITA NETO, J. M., LIMA, Á. S., & MOREIRA, R. D. F. P. M. **Application of Fenton, photo-Fenton and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in treating synthetic textile wastewater containing the dye Black Biozol UC.** *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, vol. 16 n. 3, p. 261-270, 2011.

MAŽEIKIENĖ, A. **Improving small-scale wastewater treatment plant performance by using a filtering tertiary treatment unit.** *Journal of environmental management*, vol. 232, p. 336-341, 2019.

MEHMET A. O., & AARON, J. J. **Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, vol. 44 n. 23, p.2577-2641, 2014.

MELO, E. D., MOUNTEER. A. H. **Panorama da indústria de cosméticos e efluentes líquidos gerados.** *Sustentare*, vol. 1, n. 1, p.131-151, 2017.

METCALF, L., & EDDY, H. P. **Wastewater engineering, Treatment and Resource Recovery.** Editora Mc Graw Hill education, 5<sup>o</sup> edição, capítulo 7, p. 551-561. 2015.

MIRZAEI, A., CHEN, Z., HAGHIGHAT, F., & YERUSHALMI, L. **Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes—A review.** *Chemosphere*, vol. 174, p.665-688, 2017.

MISHRA, M., & CHUN, D. M.  **$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a photocatalytic material: A review.** *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, p. 126-141, 2015.

MOKHTARI, J., PHILLIPS, D. A., TAYLOR, J. A. **Synthesis and evaluation of a series of trisazo, monochloro-s-triazinyl (MCT) reactive dyes for cotton.** *Dyes and pigments*, vol.63, n.1, p. 51-63, 2004.

MONSALVO, V. M., LOPEZ, J., MOHEDANO, A. F., RODRIGUEZ, J. J. **Treatment of cosmetic wastewater by a full-scale membrane bioreactor (MBR).** *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, n. 22, p. 12662–12670, 2014.

MONTOYA, E.H.M. **Ferritas de pilha aplicadas na remoção de azul de metileno e desenvolvimento de um protótipo de um reator para o processo foto-Fenton**

- heterogêneo.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Itajubá. P. 1-102, 2013.
- MORAIS, I. B. S., & DE ANGELIS, L. H. **Biotensoativos: uma alternativa mais limpa para as indústrias de cosméticos.** *Revista do centro universitário Newton Paiva* - Edição 6, p. 186-194, 2012.
- MORAIS, J. L, SIRTORI, C, ZAMORA P. G. P. **Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional.** *Química Nova*, vol. 29, p. 20-23, 2006
- MOREIRA, F. C., BOAVENTURA, R. A., BRILLAS, E., VILAR, V. J. **Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters.** *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 202, p. 217–261, 2017.
- MUSZYŃSKI, A., MARCINOWSKI, P., MAKSYMIEC, J., BESKOWSKA, K., KALWARCZYK, E., & BOGACKI, J. **Cosmetic wastewater treatment with combined light/Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process coupled with activated sludge.** *Journal of Hazardous Materials* 2019.
- NAUMCZYK, J., BOGACKI, J., MARCINOWSKI, P., KOWALIK, P. **Cosmetic wastewater treatment by coagulation and advanced oxidation processes.** *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 35, n. 5, p. 541–548, 2014.
- NGES, I. A., & LIU, J. **Effects of anaerobic pre-treatment on the degradation of dewatered-sewage sludge.** *Renewable Energy*, vol. 34 n. 7, p. 1795-1800, 2009.
- NIDHEESH, P. V., GANDHIMATHI, R., & RAMESH, S. T. **Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review.** *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20 n.4, p. 2099-2132, 2013.
- NIU, H., ZHENG, Y., WANG, S., ZHAO, L., YANG, S., & CAI, Y. **Continuous generation of hydroxyl radicals for highly efficient elimination of chlorophenols and phenols catalyzed by heterogeneous Fenton-Like catalysts yolk/shell Pd@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ metal organic frameworks.** *Journal of hazardous materials*, vol.346, p. 174-183, 2018.
- NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A. D., VILLA, R. D., & OLIVEIRA, M. C. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** *Química Nova*, vol. 30 n. 2, p. 400-408, 2007.
- NOGUEIRA, R. F., & JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química nova*, vol. 21 n.1, p. 9-72, 1998.
- NUNES, A. S. **Produção De Adsorventes a Partir Da Casca De Amendoim Visando a Aplicação Na Remoção De Corantes Orgânicos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do sudoeste da Bahia. p.1- 66, 2014.
- OLADOJA, N. A. **Advances in the quest for substitute for synthetic organic polyelectrolytes as coagulant aid in water and wastewater treatment operations.** *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 3 p. 47–58, 2016.

- OLIVEIRA, F. M., COELHO, L. M., MELO, E. I. **Evaluation of the adsorption process using green coconut mesocarp for removal of methylene blue dye.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 23, n. 4, p. 1-14, 2018.
- OLIVEIRA, L. C., FABRIS, J. D., & PEREIRA, M. C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão.** *Química Nova*, vol.36 n.1, p.123-130, 2012.
- OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts.** *John Wiley & Sons*, vol. 25, 2007.
- ORAK, C., ATALAY, S., & ERSÖZ, G. **Photocatalytic and photo-Fenton-Like degradation of methylparaben on monolith-supported perovskite-type catalysts.** *Separation Science and Technology*, vol. 52, n.7, p.1310-1320, 2017.
- PACHECO, J. A. S., & WOLFF, D. B. **Tratamento dos efluentes de um frigorífico por sistema australiano de lagoas de estabilização.** *Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas*, vol. 5 n.1, p. 67-85, 2016.
- PAIVA, V. A., PANIAGUA, C. E., RICARDO, I. A., GONÇALVES, B. R., MARTINS, S. P., DANIEL, D., MACHADO, A. E. H. & TROVÓ, A. G. **Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process.** *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 6 n. 1, p. 1086-1092, 2018.
- PÁRAMO-VARGAS, J., GRANADOS, S. G., MALDONADO-RUBIO, M. I., & PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. **Up to 95% reduction of chemical oxygen demand of slaughterhouse effluents using Fenton and photo-Fenton oxidation.** *Environmental chemistry letters*, vol. 14 n.1, p. 149-154, 2016.
- PARENTE, L. M. L., CARNEIRO, L. M., TRESVENZOL, L. M. F., MAKISHI, G. F. C., GARDIN, V, N. E. **Câncer de mama e cosméticos.** *Arte Médica Ampliada*, vol. 35, n.1, 2015.
- PARKINSON, G. S. **Iron oxide surfaces.** *Surface Science Reports*, vol. 71 n.1, p. 272-365, 2016.
- PAUST, F. B., & LOURENÇO, J. B. **Análise de resíduos de porongo visando o aproveitamento energético.** *Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas*, vol. 18, n.2, p. 377-388, 2017.
- PENHA, R. S. **Casca de arroz como adsorvente para íons de metais pesados: Caracterização e modificação química.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Maranhão, p. 1-103, 2009.
- PEREIRA, M. C., OLIVEIRA, L. C. A., & MURAD, E. **Iron oxide catalysts: Fenton and FentonLike reactions—a review.** *Clay Minerals*, vol. 47 n. 3, p. 285-302, 2012.
- PEREIRA, W. S., FREIRE, R. S. **Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.** *Química Nova*, vol. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PETROVIĆ, M. S., ŠOŠTARIĆ, T. D., PEZO, L. L., STANKOVIĆ, S. M., LAČNJEVAC, Č. M., MILOJKOVIĆ, J. V., & STOJANOVIĆ, M. D. **Usefulness of ANN-based model for copper removal from aqueous solutions using agroindustrial waste materials.** *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, vol. 21 n.2, p. 249-259, 2015.

PETROVIĆ, M., ŠOŠTARIĆ, T., STOJANOVIĆ, M., PETROVIĆ, J., MIHAJLOVIĆ, M., ĆOSOVIĆ, A., & STANKOVIĆ, S. **Mechanism of adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on the corn silk (*Zea mays* L.).** *Ecological engineering*, vol. 99, p. 83-90, 2017.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2006.

PIRILLO, S., FERREIRA, M. L., & RUEDA, E. H. **The effect of pH in the adsorption of Alizarin and Eriochrome Blue Black R onto iron oxides.** *Journal of hazardous materials*, vol.168 n.1, p.168-178, 2009.

PLAKAS, K. V., MANTZA, A., SKLARI, S. D., ZASPALIS, V. T., & KARABELAS, A. J. **Heterogeneous Fenton-Like oxidation of pharmaceutical diclofenac by a catalytic iron-oxide ceramic microfiltration membrane.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 373, p. 700-708, 2019.

PONTELLI, R. C. N., NUNES, A. A., OLIVEIRA, S. V. W. B. **Impacto na saúde humana de disruptores endócrinos presentes em corpos hídricos: existe associação com a obesidade?** *Ciência & Saúde Coletiva*, vol. 21, n. 3, p. 753–766, 2016.

POURAN, S. R., RAMAN, A. A. A., & DAUD, W. M. A. W. **Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions.** *Journal of Cleaner Production*, vol. 64, p.24-35, 2014.

QUARTARONE, P.; NEVES, M. A. F. S.; CALDAS, L.F.S. **Estudo da vermiculita como adsorvente de íons de cobre (II) em solução aquosa.** *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, vol.4, n. 1, p. 02-11, 2012.

QUEIROZ, N. M. P., DE PAIVA, C. L., ZANTA, S., TONHOLO, J., & UCHOA, S. B. **Uso de óxidos de metais de transição na catálise da reação de Fenton.** *Cadernos de Prospecção*, vol. 9 n.2, p. 238, 2016.

RAMIREZ, J. H., DUARTE, F. M., MARTINS, F. G., COSTA, C. A., & MADEIRA, L. M. **Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation.** *Chemical engineering journal*, vol. 148, p. 394-404, 2009.

RIBEIRO, A. R., NUNES, O. C., PEREIRA, M. F., & SILVA, A. M. **An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU.** *Environment international*, vol.75, p.33-51, 2015.

RICARDO, I. A., PANIAGUA, C. E., PAIVA, V. A., GONÇALVES, B. R., SOUSA, R. M., MACHADO, A. E., & TROVÓ, A. G. **Degradation and initial mechanism**

**pathway of chloramphenicol by photo-Fenton process at circumneutral pH.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 339, p. 531-538, 2018.

SANTANA, K. E.R. **Degradação de Mancozebe por ozonização e adsorção em vermiculita.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, p. 1-47, 2016.

SANTOS, A. B. **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos.** Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, p. 1- 208, 2007.

SANTOS, F. S, YOKOYAMA, L, FONSECA, F. V. **Utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante reativo RED 243.** *Revista Eletrônica TECCEN*, n. 9, vol. 2, p. 03-12, 2016.

SANTOS, K. A., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., GRANATO, A. C., & POINTER MALPASS, G. R. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, vol. 11 n.2, p. 387-401, 2016.

SANTOS, S. F. R. **Contribuição para o estudo da otimização da operação de lavagem dos filtros da ETA de Monte Novo.** Universidade Nova de Lisboa, *Dissertação de Mestrado*, p. 1- 113, 2017.

SAROJ, D. P., KUMAR, A., BOSE, P., & TARE, V. **Enhancement in mineralization of some natural refractory organic compounds by ozonation–aerobic biodegradation.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 81, n.2, p. 115-127, 2006.

SASAKI, Y., IWASE, A., KATO, H., & KUDO, A. **The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation.** *Journal of Catalysis*, vol. 259 n.1, p. 133-137, 2008.

SEBRAE/ESPM. **Cosméticos à base de produtos naturais.** Série Mercado. Estudos de mercado SEBRAE/ESPM: 2008.

SERENO FILHO, J. A., SANTOS, A. F. D. M. S., DE FRANÇA BAHÉ, J. M. C., GOBBI, C. N., LINS, G. A., & DE ALMEIDA, J. R. **Tratamento de efluentes da indústria de bebidas em reator anaeróbio de circulação interna (IC).** *Revista Internacional de Ciências*, vol. 3, n.1, p. 21-42, 2013.

SERPONE, N., ARTEMEV, Y. M., RYABCHUK, V. K., EMELINE, A. V., & HORIKOSHI, S. **Light-driven advanced oxidation processes in the disposal of emerging pharmaceutical contaminants in aqueous media: a brief review.** *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 6, p.18-33, 2017.

SHAHMIRZADI, M. A. A., HOSSEINI, S. S., LUO, J., & ORTIZ, I. **Significance, evolution and recent advances in adsorption technology, materials and processes for desalination, water softening and salt removal.** *Journal of environmental management*, vol. 215, p. 324-344, 2018.

SHUAI, W., GU, C., FANG, G., ZHOU, D., & GAO, J. **Effects of iron (hydr) oxides on the degradation of diethyl phthalate ester in heterogeneous (photo)-Fenton reactions.** *Journal of Environmental Sciences*, 2018.

SILVA, F. V. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo do Tipo Labirinto Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo do Tipo Labirinto. **Dissertação de mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p.1-121, 2007.

SILVA, M. C, CONFORTI, V. A. **Disruptores Endócrinos.** Enciclopédia Biosfera, vol. 2013, n. 6, p. 1098–1111, 2013.

SILVA, R.A.O.; SILVA, M. C.C.; SOUSA, H.R.; SILVA, M.G.O.; SANTOS, M.R.M.C.; BRANDIM, A.S. **Prospecção tecnológica do uso de argila vermiculita como adsorvente de contaminantes oleosos em processo de produção de biosiesel.** *Cadernos de Prospecção*, vol. 8, n. 3, p. 544-551, 2015.

SILVA, T. E. P. **Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais para remoção de fenol em soluções aquosas.** Universidade Federal de Pernambuco, *Dissertação de Mestrado*, p. 1- 70, 2015.

SILVA, V. M., GOMES JÚNIOR, O., SILVA, J. O., NOSSOL, A., SOUSA, R. M., MACHADO, A. E., & TROVÓ, A. G. **Strategy for Treating a Landfill Leachate by Integration of Physico-Chemical and Photo-Fenton Processes.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 28, n.9, p.1682-1690, 2017.

SILVA, W. L. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores Nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 1-100, 2012.

SILVEIRA, H. F., CERQUEIRA, G. S., JÚNIOR, H. L. R., DA SILVA, F. F., FREITAS, R. M., & SCAFURI, A. G. **Aspectos toxicológicos da exposição ocupacional a parafina em ciências morfológicas.** *Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, vol. 6, n.3, p. 6-16, 2015.

ŠKODIČ, L., VAJNHANDL, S., VOLMAJER VALH, J., ŽELJKO, T., VONČINA, B., & LOBNIK, A. **Comparative Study of Reactive Dyes Oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/Fe<sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/Fe<sup>0</sup> Processes.** *Ozone: Science & Engineering*, vol. 39 n.1, p.14-23, 2017.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**, LTC. vol. 1, 10<sup>o</sup> ed. 2012.

SONG, W., GAO, B., ZHANG, T., XU, X., HUANG, X., YU, H., & YUE, Q. **High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites.** *Bioresource technology*, vol.190, p. 550-557, 2015.

SOUSA, C. D. M., SILVA, H. R., VIEIRA-JR, G. M., AYRES, M. C. C., COSTA, C. D., ARAÚJO, D. S., ... & CHAVES, M. H. **Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais.** *Química nova*, vol. 30, n.2, p. 351-355, 2007.

SOUZA, J. M. O., AZEVEDO, L. F., ROCHA, B. A., JÚNIOR, F. B. **Contaminantes emergentes (2<sup>o</sup> Capítulo): Ftalatos e Parabenos.** *Nanocell News*, vol. 2, n. 3, p.1-5, 2014.

STROPARO, E. C., PENTEADO, M. C., & DE SOUZA, K. V. **Influência do tipo de radiação e tempo de reação no tratamento de efluente derivado da purificação de biodiesel utilizando foto-Fenton.** *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, vol. 5, n. 2, p. 252-263, 2016.

SU, E. C., HUANG, B. S., LIU, C. C., WEY, M. Y. **Photocatalytic conversion of simulated EDTA wastewater to hydrogen by pH-resistant Pt/TiO<sub>2</sub>-activated carbon photocatalysts.** *Renewable Energy*, vol. 75, p. 266-271, 2015.

TANG, Walter Z. **Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes.** CRC Press, 1<sup>o</sup> edição, p. 1- 608, 2016.

TAO, H. C., WEI, X. Y., ZHANG, L. J., LEI, T., & XU, N. **Degradation of p-nitrophenol in a BES-Fenton system based on limonite.** *Journal of hazardous materials*, vol. 254, p. 236-241, 2013.

TAVARES, A. T., PEDRIALI, C. A. **Relação do uso de parabenos em cosméticos e a sua ação estrogênica na indução do câncer no tecido mamário.** *Revista multidisciplinar*, vol. 06, p. 61-74, 2011.

TEH, C. Y., BUDIMAN, P. M., SHAK, K. P. Y., & WU, T. Y. **Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55 n.16, p. 4363-4389, 2016.

TEIXEIRA, C.; JARDIM, W. **Processos Oxidativos Avançados.** *Caderno Temático*, vol. 3, p. 1-83. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. 2004.

TEIXEIRA, P. C., DONAGEMMA, G. K., FONTANA, A., & TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo. 3<sup>a</sup> edição revista e atualizada.** Brasília, DF: EMBRAPA, 2017

TEODORO, A., BONCZ, M. Á., PAULO, P. L., & JUNIOR, A. M. **Desinfecção de água cinza por fotocatalise heterogênea.** *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, vol. 22 n. 5, p.1017-1026, 2017.

TONUCCI, M. C, AQUINO, S. F, GURGEL, L. V. A. **Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: kinetic and thermodynamic studies.** *Industrial Crops and Products*, vol. 74, p. 111-121, 2015.

TONY, M. A., MANSOUR, S. A., TAYEB, A. M., & PURCELL, P. J. **Use of a Fenton-Like process based on nano-haematite to treat synthetic wastewater contaminated by phenol: process investigation and statistical optimization.** *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 43, n.5, p. 2227-2235, 2018.

TRAN, H.N., YOU, S.-J., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., CHAO, H.-P. **Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review,** *Water Research*, vol. 20, p. 88-106, 2017.

TREVISAN, C. A. **História dos cosméticos**, 2011. Disponível em: [www.crq4.org.br](http://www.crq4.org.br),

VALVERDE, R. P., MORAIS, A. C. M., CAIXETA, L. R., & CARNEIRO, G. T. **Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente**

**de fenton e fotocatalise heterogênea.** *REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, vol.11 n.1, p.35-45, 2016.

VARGAS, V. M., DALMOLINA, C., PEZZINA, S. H., OLIVEIRAB, M. M., & PERALTA-ZAMORAC, P. **A polianilina no cenário ambiental: uma abordagem sobre fotocatalise heterogênea.** *Química Nova*, vol. 41, n. 3, p. 315-325, 2018.

VIÑAS, P., DE FELIPPE J. J. **Os cosméticos podem provocar câncer de mama , doença de Alzheimer , dores articulares , crises de asma , puberdade precoce , entre outras.** Associação Brasileira de Medicina Biomolecular e Nutrigenômica – ABMB, n. 4, p. 15–18, 2013. Disponível em: [www.medicinabiomolecular.com.br](http://www.medicinabiomolecular.com.br). Acessado em: 01/05/2019.

VON SPERLING, M. **Introdução da qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental- DESA. Universidade Federal de Minas Gerais. Volume 2, capítulo 4, p. 249-355, 1996.

WANG, L.K., HUNG, Y.T., SHAMAS, N.K. **Advanced Physicochemical Treatment Processes.** *Editora Human Press*, v. 4, cap. 14, p. 463-479, 2006.

WANG, N., ZHENG, T., ZHANG, G., WANG, P. **A review on Fenton-Like processes for organic wastewater treatment.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n. 1, p. 762–787, 2016.

WANG, S. **A comparative study of Fenton and Fenton-Like reaction kinetics in decolourisation of wastewater.** *Dyes and Pigments*, vol. 76 n.3, p. 714-720, 2008.

WANG, T., HUANG, Z., RUAN, W., ZHAO, M., SHAO, Y., & MIAO, H. **Insights into sludge granulation during anaerobic treatment of high-strength leachate via a full-scale IC reactor with external circulation system.** *Journal of Environmental Sciences*, vol. 64, p. 227-234, 2018.

WANG, Y., LI, W., & IRINI, A. **A novel and quick method to avoid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> interference on COD measurement in Fenton system by Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reduction and O<sub>2</sub> oxidation.** *Water Science and Technology*, vol. 68, n.7, p.1529-1535, 2013.

WORCH, Eckhard. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling.** *Walter de Gruyter*, 2012.

WU, Q., WANG, H., JIA, Y., & ZHOU, G. **Kinetics of the acid orange 7 degradation in the photocatalytic system of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TS-1.** *Journal of Water Process Engineering*, vol. 19, p. 106-111, 2017.

YANG, H., CHEN, Y., & GUO, L. **Homogenous photocatalytic decomposition of acetic acid using UV-Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> system in the absence of oxygen.** *Catalysis Communications*, vol. 11 n.14, p. 1099-1103, 2010.

YE, C., HU, K., NIU, Z., LU, Y., ZHANG, L., & YAN, K. **Controllable synthesis of rhombohedral  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> efficient for photocatalytic degradation of bisphenol A.** *Journal of water process engineering*, vol. 27, p. 205-210, 2019.

YOUSSEF, N. A., SHABAN, S. A., IBRAHIM, F. A., & MAHMOUD, A. S. **Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction.** *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 25 n.3, p. 317-321, 2016.

YU, L., CHEN, J., LIANG, Z., XU, W., CHEN, L., & YE, D. **Degradation of phenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst.** *Separation and Purification Technology*, vol.171, p. 80-87, 2016.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A. **Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso.** *Química Nova*, vol. 33, No. 5, p. 1039-1043, 2010.

ZHANG, X., BAI, B., PUMA, G. L., WANG, H., & SUO, Y. **Novel sea buckthorn biocarbon SBC@  $\beta$ -FeOOH composites: efficient removal of doxycycline in aqueous solution in a fixed-bed through synergistic adsorption and heterogeneous Fenton-Like reaction.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, p. 698-707, 2016.

ZIOLLI, R. B., JARDIM, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>.** *Química Nova*, vol. 21 n.3, 1998.