



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

WEBERSON DE OLIVEIRA MORAIS

**TRATAMENTO VIA REAÇÃO DE FENTON DE EFLUENTE
COSMÉTICO DA LINHA DE PRODUÇÃO DE FILTRO
SOLAR**

**GOIÂNIA
2015**



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

WEBERSON DE OLIVEIRA MORAIS

**TRATAMENTO VIA REAÇÃO DE FENTON DE EFLUENTE
COSMÉTICO DA LINHA DE PRODUÇÃO DE FILTRO
SOLAR**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Núbia Natália de Brito

GOIÂNIA
2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

MORAIS, WEBERSON DE OLIVEIRA
TRATAMENTO VIA REAÇÃO DE FENTON DE EFLUENTE
COSMÉTICO DA LINHA DE PRODUÇÃO DE FILTRO SOLAR
[manuscrito] / WEBERSON DE OLIVEIRA MORAIS. - 2015.
CXI, 111 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. NÚBIA NATÁLIA DE BRITO.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Química (IQ) , Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2015.
Bibliografia.
Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. PROTETOR SOLAR. 2. FENTON. 3. ÁGUAS RESIDUAIS DE
COSMÉTICO. 4. COAGULAÇÃO. 5. PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS. I. BRITO, NÚBIA NATÁLIA DE, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

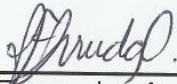
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química,
apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás em
30/09/15, pelo discente Weberson de Oliveira Moraes

Comissão Julgadora:



Prof. Dra. Núbia Natália de Brito - UFG



Prof. Dra. Andréa Fernandes Arruda- UFG



Prof. Dra. Sandra Regina Longhin- PUC-GO

Dedico este trabalho à minha esposa Iezza Rafaela Rosa Mesquita Morais, mulher maravilhosa, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e dividindo todos os momentos, alegres e tristes de um casal. Estar ao seu lado é acalanto para as aflições que atormentam meus pensamentos. Seu amor me alimenta.

Em honra a minha, mãe Ambrosina Furtado de Oliveira Morais (*in memorian*), a quem devo tudo que sou e tudo que ainda posso me tornar. Sua partida durante as etapas do mestrado deixou dor e saudade, no entanto, saber que estou trilhando os caminhos descritos em seus ensinamentos é motivo de orgulho e felicidade, pois através de minhas ações, seu legado ecoará entre as gerações seguintes, tendo a certeza de que seu nome sempre será sinônimo de trabalho e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A minha amada esposa Iezza Rafaela, que com amor incondicional e admiração imutável sempre me ajudou a superar os momentos de desânimo e aflição que me assombraram neste tempo de trabalho. A felicidade de poder estar ao seu lado, compartilhando minha vida, é o suporte necessário para a vivência de novos tempos.

Ao meu velho pai João, que na gênese de sua simplicidade e “ignorância” sempre me incentivou a conquistar meus objetivos. Suas poucas palavras de apoio sempre foram importantes para a superação de grandes obstáculos.

A minha mãe Ambrosina (*in memoriam*), que com sabedoria em meio a tantos contratemplos, conseguiu fazer-me homem, capaz de honrar pai e mãe, possuir caráter e ter no trabalho a base real da construção de um homem íntegro e digno do respeito social.

A minha irmã Virgínia, que com admiração e carinho sempre valorizou minhas conquistas. As brincadeiras da infância possibilitaram a formação de laços únicos de amizade, que possibilitaram a existência de um respeito mútuo imprescindível em nossa convivência.

Aos meus familiares Dalmi, Odileuza e Deyver, pelo carinho e admiração, creditados desde nossas apresentações. A solidez do ser humano tem seus pilares edificados na sabedoria da família, que em sua nomeação primeva, foi detentora do título de sagrada, nas pessoas de Jesus, Maria e José.

A professora orientadora Dr^a. Núbia Natalia de Brito, que abriu as portas do laboratório (LABTAR) possibilitando a construção deste projeto e orientando para a consolidação do trabalho.

Às professoras, Dr^a. Andréa Fernandes Arruda e Dr^a Sandra Regina Longhin, por aceitarem o convite para participarem da banca de defesa, suas considerações engrandeceram significativamente este trabalho.

Aos meus irmãos de academia Miquéias e Leandro, que sempre me inspiraram a superar minhas limitações. A amizade sincera é alimentada pela lealdade entre aqueles que a compartilham, e, verdadeiros amigos são aqueles que nos mais simples gestos nos mostram a grandeza do companheirismo. Seja nos bancos da faculdade ou nos labirintos da vida, em busca de alcançá-los eu pude percorrer caminhos jamais imaginados em minha trajetória.

RESUMO

Os processos oxidativos avançados são tecnologias consolidadas em se tratando de tratamento de efluentes industriais. Tais processos são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que possui elevado potencial de oxidar a matéria orgânica (2,8eV). Estes, por serem pouco seletivos e altamente reativos, oxidam a matéria orgânica promovendo desde um aumento na fração biodegradável até uma possível mineralização total do contaminante presente no efluente. Dentre os processos oxidativos avançados, o reagente de Fenton se destaca pela sua simplicidade, baixo tempo de tratamento e baixo valor econômico. Esta reação se processa pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em meio ácido, através da oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} com a posterior geração do radical hidroxila. Durante a reação de Fenton, algumas reações intermediárias dão ao processo uma particularidade ímpar durante o tratamento, das quais, se destacam a hidrólise dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} formando uma série de complexos aquo-ferrosos e férricos que possibilitam a ocorrência do processo de coagulação/floculação com a posterior formação de lodo. A integração destas duas tecnologias confere ao efluente tratado um aumento significativo na remoção de contaminantes, pois, a partir desta etapa, com o processo de sedimentação, ocorre o arraste de grande quantidade da matéria orgânica não degradada via oxidação química, na forma de lodo. Neste trabalho foi estudada a aplicação da reação de Fenton integrada à coagulação/floculação no tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar. O tratamento foi realizado no equipamento JAR TEST com volume de um litro: Realizou-se a mistura rápida a 300 rpm por 20 segundos, logo após a adição de sulfato ferroso hepta-hidratado, posteriormente a mistura lenta, a 30 rpm por 6 minutos e 10 segundos com a adição de peróxido de hidrogênio. Após esta sequência, cada teste ficou em repouso para sedimentação por 60 minutos. Todo processo ocorreu em temperatura ambiente. Em um primeiro momento o tratamento foi realizado em um efluente simulado a partir de um filtro solar adquirido em uma indústria cosmética da região metropolitana de Goiânia. Após a otimização da concentração de $22,12 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{+2} , 500 mgL^{-1} H_2O_2 e valor de pH 4,0, foi possível observar uma redução de 82,56% na Demanda Química de Oxigênio (DQO), 97,33% na turbidez e 98,00% na absorvância o que indicou uma elevada eficiência do tratamento no que diz respeito a uma adequação à resolução CONAMA 430 de 2011. Outros parâmetros foram analisados a fim de obter informações mais seguras a cerca do tratamento proposto, e com redução de 91,49% de Carbono Orgânico Total (COT), 99,67% de óleos de graxas, 98,81% de sólidos suspensos totais (SST), 73,05% de surfactantes e 64,68% de fenóis totais, a

reação de Fenton foi considerada um processo de elevada eficiência no tratamento de efluente da linha de produção de filtro solar. Após a aplicação deste tratamento em efluente simulado, o próximo passo foi à aplicação da metodologia ao efluente cosmético real da linha de produção de filtro solar. Com o processo de otimização, a concentração “ótima” de Fe^{+2} e H_2O_2 foi de 110 mgL^{-1} e 700 mgL^{-1} , respectivamente e um valor de pH 4,5. Nestas condições, as mesmas análises do efluente simulado foram realizadas e os valores de remoção foram 90,75% de Demanda Química de Oxigênio (DQO), 99,61% de turbidez, 98,24% de absorvância, 96,24% de Carbono Orgânico Total (COT), 99,26% de óleos e graxas, 97,36% de sólidos suspensos totais (SST), 73,12% de surfactantes e 81,85% de fenóis totais. O tempo total de tratamento foi de 226 minutos e 30 segundos. Com estas remoções o tratamento com o efluente real foi considerado de extrema eficiência para uma possível aplicação da metodologia no segmento industrial, cabe salientar que quando aplicados de maneira isolada, os processos oxidativos avançados não apresentam boa eficiência, no entanto, neste trabalho o tratamento via reação de Fenton integrado à tecnologia coagulação/floculação apresentou elevada capacidade para uma aplicação em escala real no segmento cosmético.

Palavras Chave: Protetor solar - Fenton - Águas Residuais de Cosmético - Coagulação - Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

Advanced oxidation processes are consolidated technologies when it comes to treatment of industrial wastewater. Such processes are based on the generation of the hydroxyl radical (\bullet HO), with high potential to oxidize organic matter (2,8eV). These, because they are poorly selective and highly reactive, oxidize the organic matter from promoting an increase in the biodegradable fraction to a possible complete mineralization of the contaminant in the wastewater. Among the advanced oxidation processes, the Fenton's reagent stands out for its simplicity, low treatment time and low economic value. This reaction proceeds by catalytic decomposition of hydrogen peroxide (H_2O_2), in acid pH, by oxidizing Fe^{+2} to Fe^{+3} with the subsequent generation of the hydroxyl radical. In the Fenton's reaction, some intermediate reactions give a unique characteristic to the process during the treatment which stand out hydrolysis of Fe^{+2} and Fe^{+3} forming a series of aqueous ferrous and ferric complexes which enable the occurrence of Process coagulation / flocculation with subsequent formation of sludge. The integration of these two technologies confers the treated wastewater a significant increase in contaminant removal, because, from this stage, the process of sedimentation, there is the drag of a large amount of non-degraded organic matter via chemical oxidation, in the form of sludge. In this work the application of integrated Fenton's reaction to coagulation / flocculation in the treatment of cosmetic wastewater sunscreen lotion production line. The treatment was performed at Jar Test equipment with one liter volume: carried out rapid mixing at 300 rpm for 20 seconds after the addition of ferrous sulfate heptahydrate, subsequently slow mixing at 30 rpm for 6 minutes and 10 seconds after the addition of hydrogen peroxide. After this sequence, each test was allowed to rest on sedimentation for 60 minutes. The entire process took place at ambient temperature. At first the treatment was executed in a simulated wastewater from a sunscreen acquired in a cosmetics industry in the metropolitan area of Goiânia. After optimization of the concentration of $22,12 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}^{+2}$, $500 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ and pH 4.0, we observed a reduction of 82.56% in the chemical oxygen demand (COD) , 97.33% and 98.00% in turbidity in absorbance which indicated a high efficiency of the treatment in regard to an adjustment to CONAMA Resolution 430 2011. Other parameters were analyzed in order to obtain reliable information about the proposed treatment, and a reduction of 91.49% of Total Organic Carbon (TOC), 99.67% of oils and greases, 98.81% of total suspended solids (TSS), 73.05% of surfactants and 64.68 % of total phenols. The total treatment time was 226 minutes and 30

seconds. With these removal treatment with the actual wastewater was considered extremely efficient for a possible application of this methodology in the industrial segment, it should be observed that when applied in an isolated way, the advanced oxidation processes do not have good efficiency, however, in this study the treatment means Fenton's reaction integrated technology coagulation / flocculation has a high capacity for a full-scale application in the cosmetic segment.

Key words: Sunscreen – Fenton – Cosmetic wastewater – Coagulation – Advanced oxidation processes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Esquema do Reator Fotocatalítico utilizado no tratamento.....	39
Figura 2-	Efeito da concentração de Fe^{+2} na remoção da DQO, turbidez e absorvância pelo tratamento com reagente de Fenton ($[H_2O_2] = 500 \text{ mgL}^{-1}$; pH 4,00)...	48
Figura 3-	Efeito do pH na remoção da DQO, turbidez e absorvância pelo tratamento com reagente de Fenton ($[H_2O_2] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$; $Fe^{+2} = 22,12 \text{ mgL}^{-1}$).....	52
Figura 4-	Efeito da concentração de H_2O_2 na remoção da DQO, turbidez e absorvância pelo tratamento com reagente de Fenton ($[Fe^{+2}] = 22,12 \text{ mgL}^{-1}$; pH 4,0).....	54
Figura 5-	Estudo da remoção da turbidez pelo tratamento com reagente de Fenton ($[Fe^{+2}] = 22,12 \text{ mgL}^{-1}$; $[H_2O_2] = 500 \text{ mgL}^{-1}$ e pH 4,0) a partir do tempo zero de sedimentação.....	59
Figura 6-	Estudo da remoção da cor pela análise de absorvância (200-800 nm) no tratamento com reagente de Fenton ($[Fe^{+2}] = 22,12 \text{ mgL}^{-1}$; pH 4,0; $[H_2O_2] = 500 \text{ mgL}^{-1}$) , de 5 em 5 minutos durante 60 minutos de tratamento.....	61
Figura 7-	Estudo da remoção da absorvância em função do tempo de tratamento por foto-Fenton com vazão de 1000 mL.min^{-1} em temperatura de 40°C , sob radiação utilizada na faixa do visível em pH 3,17. ($[Fe^{+2}] = 22,12 \text{ mgL}^{-1}$; pH 4,0; $[H_2O_2] = 500 \text{ mgL}^{-1}$).....	69
Figura 8-	Fórmulas estruturais da Benzoquinona.....	69
Figura 9-	Mecanismo de degradação do Fenol via hidroxilação redox.....	70
Figura 10-	Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da DQO para o tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar via reagente de Fenton: Variáveis estudadas: Concentração de H_2O_2 , Concentração de Fe^{2+} e valores de pH.....	74
Figura 11-	Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da turbidez para o tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar via reagente de Fenton: Variáveis estudadas: Concentração de H_2O_2 , Concentração de Fe^{2+} e valores de pH.....	75
Figura 12-	Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da absorvância para o tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar via reagente de Fenton: Variáveis estudadas: Concentração de H_2O_2 , Concentração de Fe^{2+} e valores de pH.....	76
Figura 13-	Estudo da concentração absoluta de Fe^{+2} do reagente de Fenton (pH = 4,5; $[H_2O_2] = 500 \text{ mgL}^{-1}$) em relação a redução dos valores de DQO, turbidez e absorvância.....	77

Figura 14-	Estudo do pH ótimo para a reação de Fenton em relação a DQO, Absorvância e Turbidez ($[\text{Fe}^{+2}] = 110,5 \text{ mgL}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mgL}^{-1}$).....	78
Figura 15-	Efluente real tratado por Reação de Fenton em pH 3,0 e 3,5 em $[\text{Fe}^{+2}] = 110,5 \text{ mgL}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mgL}^{-1}$	79
Figura 16-	Estudo da concentração absoluta de H_2O_2 da reação de Fenton (pH = 4,5; $[\text{Fe}^{+2}] = 110,5 \text{ mgL}^{-1}$) em relação a redução de DQO, turbidez e absorvância.....	80
Figura 17-	Relação entre a absorvância do efluente tratado pela absorvância do efluente bruto, no intervalo de 05 em 05 minutos.....	85
Figura 18-	Estudo da remoção da cor pela análise de absorvância (200-800 nm) no tratamento com reagente de Fenton ($[\text{Fe}^{+2}] = 110,5 \text{ mgL}^{-1}$; pH 4,5; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 700 \text{ mgL}^{-1}$) , de 05 em 05 minutos durante 60 minutos de tratamento.....	86
Figura 19-	Sequência de reações da oxidação fotocatalítica do fenol.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Relação entre o fator de proteção e a porcentagem de radiação eritematosa absorvida.....	20
Tabela 2-	Composição do filtro solar como loção.....	35
Tabela 3-	Planejamento fatorial 2^2 tecnologia coagulação/floculação com tempo de tratamento de 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.....	41
Tabela 4-	Planejamento fatorial 2^2 tecnologia coagulação/floculação com tempo de tratamento de 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.....	44
Tabela 5-	Planejamento fatorial 2^3 tecnologia coagulação/floculação com tempo de tratamento de 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.....	45
Tabela 6-	Planejamento Fatorial 2^3 , pela reação de Fenton com tempo de 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.....	47
Tabela 7-	Comparação dos parâmetros analisados entre o efluente simulado “bruto” e o tratado em comparação à Resolução CONAMA 430-2011.....	56
Tabela 8-	Planejamento fatorial 2^2 para tratamento via reação Foto-Fenton.....	68
Tabela 9-	Planejamento Fatorial 2^2 , tecnologia coagulação/floculação com tempo de tratamento 66 minutos e 30 segundos. , com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.....	72
Tabela 10-	Planejamento Fatorial 2^3 , tecnologia reação de Fenton com tempo de tratamento de 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.....	73
Tabela 11-	Comparação dos parâmetros analisados entre o efluente “bruto” real e o efluente real tratado.....	82
Tabela 12-	Comparação do tratamento via reagente de Fenton para o efluente simulado e o efluente real.....	96

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	FILTRO SOLAR.....	18
3.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	22
3.3	REAGENTE DE FENTON.....	25
3.4	PARÂMETROS QUE DETERMINAM O REAGENTE DE FENTON.....	26
3.4.1	Concentração de Fe^{+2} mgL^{-1}	26
3.4.2	Concentração de H_2O_2 mgL^{-1}	28
3.4.3	Valor do pH.....	28
4	FOTO-FENTON.....	30
5	COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.....	32
6	MATERIAL E MÉTODOS.....	34
6.1	LOCAL DOS EXPERIMENTOS.....	34
6.2	EFLUENTE SIMULADO DE FILTRO SOLAR.....	34
6.3	EFLUENTE REAL.....	34
6.4	COMPOSIÇÃO DO FILTRO SOLAR.....	34
6.5	EQUIPAMENTOS.....	38
6.6	REAGENTES UTILIZADOS.....	39
6.7	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	40
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
7.1	TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO DA LINHA DE PRODUÇÃO DO FILTRO SOLAR VIA REAÇÃO DE FENTON.....	43
7.1.1	Otimização do tratamento via reação de fenton $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$	43
7.1.2	Efeito da concentração de Fe^{+2} mgL^{-1}	48
7.1.3	Efeito do valor de pH.....	51
7.1.4	Efeito da concentração de H_2O_2	54
7.1.5	Parâmetros analisados.....	55
7.1.5.1	Estudo da demanda química de oxigênio (DQO).....	57
7.1.5.2	Análise de turbidez.....	57
7.1.5.3	Análise de oxigênio dissolvido.....	59
7.1.5.4	Análise de pH.....	60
7.1.5.5	Estudo da absorvância.....	61
7.1.5.6	Análise de ferro solúvel total.....	62
7.1.5.7	Análise de peróxido de hidrogênio de residual.....	63
7.1.5.8	Análise de carbono orgânico total (COT).....	63
7.1.5.9	Análises de óleos de graxas.....	64

7.1.5.10	Análise de sólidos suspensos totais (SST).....	64
7.1.5.11	Análise de surfactantes.....	65
7.1.5.12	Análise de condutividade.....	66
7.1.6	Análise de fenóis totais.....	66
7.1.7	Tratamento por foto-Fenton.....	67
7.2	TRATAMENTO DE EFLUENTE “BRUTO” REAL DA LINHA DE PRODUÇÃO DO FILTRO SOLAR VIA REAÇÃO DE FENTON.....	71
7.2.1	Otimização do tratamento via reação de Fenton Fe^{2+}/H_2O_2	71
7.2.1.1	Efeito da concentração de Fe^{2+}	77
7.2.1.2	Efeito dos valores de pH.....	78
7.2.1.3	Efeito da concentração de H_2O_2	80
7.2.2	Outros parâmetros analisados.....	81
7.2.2.1	Análise da demanda química de oxigênio (DQO).....	83
7.2.2.2	Análise de turbidez.....	84
7.2.2.3	Estudo da absorvância.....	85
7.2.2.4	Estudo do oxigênio dissolvido.....	87
7.2.2.5	Estudo do pH.....	88
7.2.2.6	Análise carbono orgânico total (COT).....	90
7.2.2.7	Óleos e graxas.....	91
7.2.2.8	Sólidos suspensos totais (SST).....	91
7.2.2.9	Surfactantes.....	92
7.2.2.10	Análise de condutividade.....	93
7.2.2.11	Ferro Solúvel total.....	93
7.2.2.12	Peróxido de hidrogênio residual.....	94
7.2.3	Fenóis totais.....	95
7.3	COMPARAÇÃO DO TRATAMENTO VIA REAÇÃO DE FENTON PARA O EFLUENTE SIMULADO E O EFLUENTE REAL.....	96
8	CONCLUSÕES.....	98
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

A indústria de cosmético vem crescendo a cada ano no Brasil e no mundo. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC, 2010) este setor industrial representa fonte de elevado crescimento econômico para o país, representando números significativos comprobatórios a esta teoria. De acordo com dados da ABIHPPC, o Brasil ocupa o terceiro lugar mundial no que diz respeito aos valores econômicos com relação ao consumo de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosmético, atingindo o quantitativo de U\$ 37,4 bilhões em 2010, com uma projeção de U\$ 50 bilhões em 2015 (ABIHPEC, 2010).

Destes valores mencionados, anteriormente, os filtros solares representam um consumo de U\$ 1,088 bilhões, com a projeção de crescimento para 2015 da ordem de 9,5% para cada produto do segmento, incluindo os filtros solares (ABIHPPC, 2010). Neste contexto o segmento cosmético se destaca no cenário nacional não apenas como produtos auxiliares no estímulo à vaidade e na beleza, mas sim como importante componente da balança econômica do país.

Diante do aumento do consumo, evidenciado pelos índices econômicos, a indústria cosmética se prepara a cada ano para uma maior produção para atender à grande demanda do mercado nacional. No entanto, em se tratando de cosméticos, e em específico filtro solar, que é manipulado a base de água, tendo como produto final um aspecto líquido, a geração de grande quantidade de efluentes é inevitável. Neste contexto, a fim de conseguir uma elevada estabilidade e atingir cada vez mais níveis elevados de fotoproteção, uma série de substâncias orgânicas e inorgânicas são utilizados nas formulações, o que acentua no efluente uma baixa degradabilidade (BORGHETTI e KNORST, 2006).

Durante a manipulação de cosméticos uma grande quantidade de água potável é utilizada em sistemas de resfriamento, geração de vapor e, principalmente, nas operações de lavagem e sanitização de máquinas, equipamentos, reatores e utensílios. Do total de água consumida no setor, cerca de 26% são efetivamente incorporados ao produto, restando 74% para a composição do efluente, o que gera uma grande quantidade de efluente líquido (NATURA, 2007).

Diante desta perspectiva, um problema enfrentado pela sociedade moderna afeta também este segmento industrial, o desenvolvimento sustentável. A grande quantidade de efluente gerada na manipulação de filtros solares passa a ser motivo de preocupação para a comunidade científica na mesma velocidade de crescimento na produção. Atualmente as indústrias de cosmético contratam empresas terceirizadas para realizarem a coleta do efluente

gerado e posterior tratamento, sendo que na maioria dos casos, estas descartam indiscriminadamente no meio ambiente.

Vários são os motivos para este procedimento, dentre os quais se destaca a falta de legislação adequada para o setor. No Brasil o órgão responsável por fiscalizar o lançamento de efluentes é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio das Agências Municipais do Meio Ambiente (AMMA). No entanto, o órgão que regulamenta e fiscaliza a produção de cosmético no país é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que não dispõe sobre lançamento de efluentes, apenas sobre boas práticas de manipulação.

O fato é que o descarte de efluentes cosméticos é um problema ambiental devido aos prováveis impactos, visto que estes são gerados a partir da limpeza de reatores de manipulação direta, o que gera resíduos com grandes concentrações de substâncias, ainda que procedimentos para otimizar a manipulação e evitar o desperdício sejam adotados.

Com toda esta problemática existe a necessidade de estudos para o desenvolvimento de tecnologias eficientes como os processos físicos, físico-químicos, biológicos e combinados.

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

O processo de oxidação avançada se baseia na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que por possuir elevado potencial de oxidação (2,8eV) e baixa seletividade ataca a matéria orgânica promovendo um aumento na fração biodegradável e até mesmo uma possível mineralização total do efluente a ser tratado. Várias são as vias de geração deste radical, como reação de Fenton, foto Fenton, fotocatalise $/\text{TiO}_2$, fotoquímica, ozonização indireta entre outros. Nesta pesquisa a tecnologia escolhida foi o reagente de Fenton, uma vez que este se mostra eficiente e de baixo custo em relação aos demais (SALAZAR, 2009).

A reação de Fenton promove a geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sob catálise de íons Fe^{+2} em meio ácido (ZBILJÍC, et al., 2015). Embora seja uma tecnologia consolidada no que diz respeito a tratamento de efluentes, sua estreita faixa de pH e a dependência de uma relação coerente entre $[\text{Fe}^{+2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ torna o reagente de Fenton uma tecnologia eficiente no tratamento, que

requer um processo de otimização da melhor concentração dos reagentes Químicos e o melhor valor de pH antes de sua aplicação (GAMA, 2012).

Durante a reação de Fenton, uma via que se processa com significativa importância também é a hidrólise de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} produzindo complexos, que por possuírem a capacidade de promover a coagulação/floculação química, é uma etapa que desperta interesse durante a reação de Fenton (MA e XIA, 2009). Portanto neste trabalho foi investigado também a capacidade de coagulação/floculação da reação de Fenton durante o tratamento, uma vez que a grande quantidade de lodo gerada no processo pode também contribuir de maneira positiva pela retirada de contaminantes orgânicos remanescentes à oxidação Química do efluente.

Diante disto uma proposta de tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar foi elaborada com a finalidade de verificar a capacidade de aplicação da reação de Fenton no tratamento do efluente gerado na manipulação de filtros solares de uma indústria da região metropolitana de Goiânia, verificando ainda a possibilidade de utilizar a integração da coagulação/floculação a fim de otimizar o tratamento. O procedimento foi iniciado com a otimização da concentração “ótima” dos reagentes Químicos (Fe^{2+} e H_2O_2) e valor de pH utilizando efluente simulado de filtro solar; posteriormente foi aplicado a tecnologia em estudo também no efluente real.

A partir da otimização da concentração “ótima” dos reagentes Químicos responsáveis pela ação do reagente de Fenton no tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar, a proposta de determinação da eficiência máxima durante o processo de otimização foi baseada na remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO), Turbidez e Absorvância. Posteriormente ao final do tratamento outras análises também foram realizadas, tais como: Carbono Orgânico Total, Óleos e Graxas, Sólidos Suspensos Totais, Surfactantes, Condutividade, Ferro Total, Oxigênio Dissolvido, Peróxido de Hidrogênio Residual e Fenóis Totais todos estes parâmetros de análise ambiental foram comparados a legislação vigente, CONAMA 430 de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento da metodologia de tratamento via Processo Oxidativo Avançado: Reagente de Fenton, para o tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar, a fim de atender os valores especificados pela resolução CONAMA 430/2011 e uma possível aplicação em escala real, em indústrias do seguimento cosmético.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Caracterizar o efluente gerado na produção de filtro solar (físico-químico).
- Otimizar o tratamento utilizando as seguintes variáveis: Concentração de Fe^{+2} , concentração de H_2O_2 e valor de pH, em primeiro momento para o efluente simulado de filtro solar e posteriormente para o efluente industrial.
- Avaliar a eficiência da otimização do tratamento em estudo através das análises de: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Absorvância e Turbidez.
- Avaliar a redução dos níveis de Carbono Orgânico Total (COT), Fenóis Totais, Óleos e graxas, Sólidos Suspensos Totais, Surfactantes, Condutividade, Ferro Total e Peróxido de Hidrogênio Residual.
- Avaliar a dualidade da reação de Fenton: Oxidação Química e Coagulação/Floculação
- Avaliar a eficiência do tratamento via foto-Fenton na degradação de Fenóis Totais.
- Avaliar os valores otimizados de Fe^{+2} , H_2O_2 e pH em comparativo entre o efluente simulado e o efluente industrial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FILTRO SOLAR

O uso de filtros solares tem seu início relatado durante a segunda guerra mundial, quando soldados americanos utilizaram a substância petrolato vermelho como protetor contra a radiação solar (FERREIRA et al., 2013). Historicamente, a primeira formulação para fotoproteção foi criada em 1928 nos Estados Unidos, uma emulsão contendo benzil-salicilato e benzil-cinamato. Em 1943 com a patente do ácido para-aminobenzóico (PABA) uma etapa promissora na criação de filtros solares marcou a indústria cosmética em escala mundial (SCHALKA e REIS, 2011).

No entanto, o uso de filtros solares atingiu grandes proporções a partir da década de 70, mas foi a partir de 1989, com a inserção do dióxido de titânio (TiO_2) nas formulações, que a prática ganhou força efetiva. A partir da descoberta da capacidade de fotoproteção do dióxido de titânio e do óxido de zinco (ZnO), utilizado a partir de 1992, os filtros solares passaram a atuar de maneira mais efetiva na proteção solar (SCHALKA e REIS, 2011).

Os avanços na indústria cosmo farmacêutica proporcionaram a evolução de formulações que aumentaram a eficiência na foto-proteção nas últimas décadas. Embora em suas formulações primeiras os filtros solares foram classificados como cosméticos, atualmente são classificados como drogas que protegem as estruturas e funções da pele humana (FERREIRA et al., 2013).

A pele humana em exposição à luz solar sofre influencia direta dos raios Ultra-Violetas A e B (UV-A, 315 a 400nm e UV-B, 280 a 315nm), aumentando o risco do câncer cutâneo, fotoenvelhecimento e dermatoses. Os raios UV-C (100 a 280nm) são bloqueados pela camada de ozônio. Assim o uso de filtros solares é de suma importância na prevenção dos efeitos nocivos da radiação sobre a pele (BORGHETTI e KNORST, 2006).

Das radiações que atingem a pele, as radiações UV-B são cerca de mil vezes mais capacitadas na formação de eritemas, no entanto, as radiações UV-A possuem maior capacidade de penetração na derme, o que provoca danos ao sistema vascular periférico e induz o câncer de pele. No entanto, esta ação é dependente do tempo de exposição, a qual também pode agir de forma indireta na produção de radicais livres favorecendo o fotoenvelhecimento (FLOR et al., 2007).

Com o propósito de minimizar a ação dos raios UV-A e UV-B, os filtros solares ganham cada vez mais destaque no cenário comercial farmacêutico. Estes são manipulados de acordo com a melhor formulação possível para assegurar a maior eficiência na fotoproteção.

De acordo com sua composição, o fator de proteção solar (FPS) pode aumentar ou diminuir, sendo necessária então uma seleção criteriosa na escolha dos princípios ativos a serem utilizados nas formulações (MILESI e GUTERRIS, 2002).

Um fator preocupante durante a manipulação dos filtros solares é a interação de seus componentes com a pele humana. Além de serem eficazes na absorção dos raios UV-A e UV-B, atualmente um bom filtro solar deve ser resistente à água e ao calor, além de não serem irritantes, pois os mesmos serão absorvidos pela pele, ou até mesmo ingeridos quando aplicados próximos aos lábios (ARAÚJO e SOUZA, 2008). Com isso, um aperfeiçoamento técnico por parte das indústrias é exigido a fim de atender às necessidades físico-químicas das formulações, conferindo ao filtro solar uma maior eficiência na foto-proteção com uma elevada estabilidade química (SANTOS, 2011).

Os filtros solares anti-UV são classificados como filtros inorgânicos e orgânicos. Os inorgânicos agem a partir de mecanismos ópticos na reflexão e a dispersão da radiação incidente. Seus principais componentes são os citados anteriormente, ZnO e TiO₂ possuem como características uma elevada fotoestabilidade e uma baixa permeação cutânea, garantindo assim uma fotoproteção mesmo após longos períodos de radiação solar, no entanto, a formação de uma película branca sobre a pele diminui a aceitabilidade desta classe de filtro solar (SANTOS, 2011; SCHALKA e REIS, 2011).

Os filtros solares orgânicos apresentam em sua composição, componentes ricos em grupos cromóforos, que absorvem a radiação UV e a transforma em radiação de menor energia, como calor e radiação fluorescente, que não apresentam atividades ofensivas ao ser humano. Tais componentes apresentam em sua estrutura grupos aromáticos com grupos carboxílicos, que na maioria das vezes apresentam grupos doadores de elétrons na posição *orto* e *para* do anel aromático. Os mais utilizados são a oxibenzona e a benzofenona-3 (SANTOS, 2011; PAESE, 2008).

A partir das propriedades distintas de cada classe de filtro solar, a indústria cosmofarmacêutica dedicou-se na combinação de componentes das duas classes para obtenção de filtros solares com maior eficiência no Fator de Proteção Solar (FPS) (TOFETTI e OLIVEIRA, 2006). A tabela 01 a seguir traz a relação entre o FPS e a absorção da radiação solar.

Tabela 1 – Relação entre o fator de proteção solar e a porcentagem de radiação eritematosa absorvida.

FPS	% da radiação eritematosa absorvida
2	50,0
4	75,0
6	83,4
8	87,5
10	90,0
12	91,7
15	93,3
20	95,0
25	95,7
30	96,7
45	97,8
64	98,6

Fonte: TOFETTI e OLIVEIRA, 2006

A partir dos dados apresentados pela tabela 01 é possível observar que o ganho proporcional de absorvância em relação ao aumento do valor do FPS é reduzido drasticamente a partir do FPS-10. Com isso a eficácia na fotoproteção fica condicionada não somente ao fator de proteção, mas sim também à forma de aplicação e intervalo de tempo que o produto é aplicado (SCHALKA E REIS, 2011).

Diante da eficácia anunciada dos filtros solares, aparentemente a população não possui nenhuma preocupação quanto ao problema da exposição à radiação solar, visto que os filtros são eficientes na foto-proteção. No entanto, os filtros solares também oferecem riscos para o ser humano. A benzofenona-3, por exemplo, é responsável pela ocorrência a pele das chamadas fotoalergias por contato. Outro possível agravante é a existência de benzofenonas e 4-metoxicinamato no plasma e na urina de usuários de filtros solares (BALOGH et al., 2011).

Diante deste possível inconveniente para a saúde, a ANVISA regulamenta a utilização de componentes na manipulação de filtros solares bem como a concentração máxima a ser utilizada em cada formulação (BALOGH et al., 2011). Para garantir o máximo de proteção dos foto-protetores, a indústria cosmofarmacêutica investe a cada dia na combinação entre filtros orgânicos e inorgânicos, conferindo assim ao filtro solar uma grande quantidade

de componentes em cada formulação, o que acentua os impactos ambientais provocados pelo lançamento indiscriminado de efluentes deste segmento industrial.

Segundo GOHARY e colaboradores, 2010 os efluentes deste segmento industrial são caracterizados do ponto de vista ambiental com alta concentração de compostos orgânicos de difícil biodegradação, presença de detergentes (surfactantes aniônicos) e óleos e graxas. Estes compostos são os principais constituintes do efluente da indústria de cosmético e que levam a formação de espuma impedindo a aeração do meio e a transferência de substratos solúveis para micro-organismos que possivelmente iriam realizar a degradação da matéria orgânica o que conseqüentemente reduzirá a taxa de conversão do substrato.

Além disto, efluentes deste tipo variam sua composição às vezes até de hora em hora conforme a programação da linha de produção se; shampoo, sabonete, creme dental, filtro solar, hidratante entre outros. Da linha de produção de filtro solar, objeto de estudo deste trabalho, é importante ressaltar que a preparação do mesmo envolve uma gama de estruturas aromáticas e grupos hidrofóbicos capazes de atenuar a transmissão de fótons de energia solar que alcançam a superfície da terra e conseqüentemente o corpo humano, no entanto, pesquisas investigam que os reagentes químicos que compõe um filtro solar podem sofrer no meio fototransformação liberando compostos intermediários com potencial tóxico para a biota aquática, por exemplo (SAKKAS et al., 2003).

Recentemente a US Environmental Protection Agency declarou que filtros solares podem ser considerados contaminantes emergentes e bioacumulativos porque são encontrados em vários ecossistemas aquáticos, além de apresentarem propriedades estrogênicas e podem se comportar como um desregulador endócrino (JI et al., 2013). Segundo FERRERO et al., 2012; tratamentos biológicos convencionais isoladamente não conseguem degradar efetivamente efluentes contendo filtros solares. Sendo necessário o estudo de processos de tratamento que reduzam o impacto ambiental dos efluentes da produção de filtro solar, sendo os POA, uma possibilidade de tratamento.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos que envolvem a geração e o uso do agente radicalar $\bullet\text{OH}$ (radical hidroxila) durante processos de tratamento de efluentes. O radical hidroxila, com valor de potencial para oxidar a matéria orgânica de 2,8 eV, apresenta-se pouco seletivo com condições de promover a mineralização da matéria orgânica e sua transformação em dióxido de carbono (CO_2) água (H_2O) e íons inorgânicos. Os POA são processos considerados relativamente limpos, uma vez que seu mecanismo de ação se baseia na degradação do contaminante e não apenas uma transferência de fase como o processo de coagulação/floculação (RIBEIRO, 2009; TAO et al., 2013; KARTHIKEYAN et al., 2013).

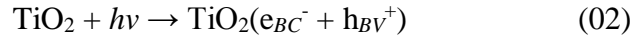
Vários são os processos classificados como POA, entre eles, os que consomem menor quantidade de energia elétrica, no menor tempo de tratamento, com baixa concentração de reagentes, são prioritariamente estudados. Dentre os tratamentos de efluentes líquidos ou semi-sólidos via POA, os mais utilizados são referenciados a seguir.

- I. **Reagente de Fenton:** Decomposição do H_2O_2 por influência catalítica dos íons Fe^{+2} em meio ácido com a posterior geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (equação 01). As principais vantagens da utilização desta reação passam pelo elevado potencial de oxidação do radical hidroxila (2,8 eV). Por ser pouco seletivo este promove no contaminante desde um aumento na biodegradabilidade até uma possível mineralização total. Uma desvantagem deste processo é o lodo (resíduo semi-sólido) formado no processo.



- II. **Fotocatálise Heterogênea:** Neste processo, quando um semicondutor é submetido à radiação ultravioleta, um elétron é transferido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com isso ocorre a formação de um par elétron-lacuna (e^- , h^+) provendo a formação dos sítios oxidantes e redutores que são responsáveis pela catálise das reações químicas. De modo simplificado o semicondutor, como o dióxido de titânio, por exemplo, ao ser irradiado inicia as reações que promovem a formação do radical hidroxila, como mostram as equações 02, 03 e 04. As principais desvantagens deste processo incluem a necessidade de uma fonte artificial de radiação, dificuldade de separação dos fotocatalisadores das suspensões e dificuldade de

penetração da radiação no meio reacional. No entanto, algumas técnicas vem sendo desenvolvidas para amenizar estes efeitos, como a dopagem dos fotocatalisadores para aumentar a eficácia, imobilização de fotocatalisadores e o uso de fotocatalisadores que operem sob ativação da luz solar (PINTO et al., 2014).



- III. **Processo H₂O₂/UV:** Neste processo há a formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da cisão homolítica do H₂O₂ pela fotólise ultravioleta (equação 05). Este processo, embora muito eficiente, apresenta algumas limitações como a elevada demanda de energia através da radiação UV, elevado tempo de reação para uma maior eficácia do processo e o elevado custo na construção de reatores fotoquímicos (MACHADO, 2007).



- IV. **Ozonização Direta:** Este processo ocorre em meio ácido, e é classificado como um sistema heterogêneo, que adiciona o O₃ na fase gasosa no efluente líquido. Neste tipo de tratamento o ozônio, poderoso agente oxidante (2,08 eV) porém menos que o radical hidroxila (2,8 eV), ataca diretamente a matéria orgânica (MACHADO, 2008).
- V. **Ozonização Indireta:** A ozonização indireta se processa em meio básico e possui sua via reacional ligada à geração do radical hidroxila a partir da reação entre o ozônio e os íons OH⁻. Em uma primeira etapa ocorre a decomposição do O₃, a qual é dependente de agentes iniciadores (OH⁻), para a formação de oxidantes secundários com maior potencial de oxidação e baixa seletividade ($\bullet\text{OH}$). Esta via se torna mais vantajosa que a ozonização direta, visto o maior potencial de oxidação do radical hidroxila em relação ao ozônio. Porém, como o ozônio possui curto tempo de vida, cerca de 06 minutos, este deve ser produzido continuamente. Tal processo acrescenta ao tratamento um elevado custo na geração de O₃ (PERA-TITUS et al., 2004).

Para os processos de tratamento de efluentes citados acima, exceto a ozonização direta, a geração do radical hidroxila é fenômeno que interessa para uma maior eficiência no

tratamento, a considerar seu elevado potencial de oxidação (2,8 eV). Uma vez gerado o radical hidroxila é proporcionado o ataque a matéria orgânica através de mecanismos distintos, como mostram as sequencias reacionais:

a) Abstração de átomos de hidrogênio

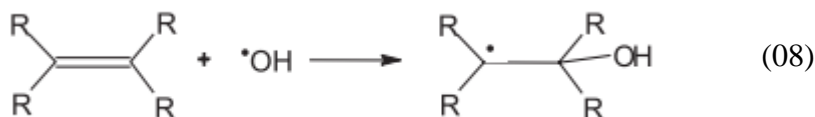
Com o ataque do radical hidroxila abstraindo um próton, radicais orgânicos são formados. Estes reagem com o oxigênio molecular formando espécies radicalares, como o radical peroxila, que podem ser levadas à mineralização em CO₂; H₂O e ânions inorgânicos (equações 6 e 7) (FIORESE et al., 2014; MARTINS, 2011; BRITO e SILVA, 2012).



b) Adição eletrofílica

O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) atua como um agente eletrofílico e ataca os elétrons pi (π) de hidrocarbonetos insaturados e anéis aromáticos. Como resultado, radicais orgânicos são formados, originando uma série de reações radicalares que podem levar a mineralização do contaminante orgânico (equação 8) (FIORESE et al., 2014; MARTINS, 2011).

Por se tratar de um radical com elevado poder de oxidação (2,8 eV), o radical hidroxila atua hora como agente eletrofílico hora nucleofílico. Em casos específicos pela reação de adição eletrofílica em anéis aromáticos, este poderoso radical pode causar desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação (LUSTOSA et al., 2013).



c) Transferência eletrônica

A transferência eletrônica ocorre quando no composto orgânico, a presença de grupos fortemente eletronegativos, como compostos clorados, inibe a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio, com isto o radical ataca o composto orgânico formando o radical $\text{RX}\bullet^+$ que proporciona a degradação do contaminante (equação 9) (FIORESE et al., 2014; MARTINS, 2011).



Dos POA relacionados anteriormente, o reagente de Fenton se destaca pela reatividade, tempo gasto no tratamento e valor econômico envolvido na aquisição de reagentes e no consumo de energia elétrica.

3.3 REAGENTE DE FENTON

A mistura reacional conhecida como reagente de Fenton foi desenvolvida por Henry John Horstman Fenton na década de 1890, quando o mesmo avaliou a mistura entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro II (Fe^{+2}) em oxidar os ácidos tartáricos, málicos entre outros compostos orgânicos. Sua aplicação como na destruição de contaminantes orgânicos só teve início nos anos de 1960 (PEREIRA et al., 2011).

O Reagente de Fenton tem seu mecanismo reacional ligado à geração do radical hidroxila ($\bullet OH$) a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido sob ação catalítica de íons ferrosos (Fe^{+2}) conhecida como reação de fase 01 (equação 01) (WANG et al., 2012).



O mecanismo geral da ação deste reagente se apresenta em duas etapas: a primeira pela oxidação química por meio do radical hidroxila ($\bullet OH$) e a segunda pelo processo de coagulação/floculação a partir da hidrólise de íons ferro II e ferro III (MALEKI et al., 2015).

A capacidade oxidante do radical hidroxila ($\bullet OH$) na ausência do substrato orgânico, promove o ataque deste radical ao catalisador Fe^{+2} , promovendo sua oxidação a Fe^{+3} com consequente alcalinização do meio (equação 10).



No entanto a formação de íons Fe^{+3} , a partir da reação entre $\bullet OH$ e Fe^{+2} é um processo importante que ocorre em etapas intermediárias à reação de Fenton. Os íons Fe^{+3} gerados também catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio proporcionando a regeneração do catalisador Fe^{+2} acidificando o meio, pela liberação de H^+ , e formando o radical hidroperoxila ($HO_2\bullet$), conhecida como reação de fase 02 (equações 11 e 12) (LOURDES, 2011; ZBILJIC et al., 2015).



A etapa de fase 02 do reagente Fenton apresenta além da regeneração do catalisador, a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$). Este também ataca a matéria orgânica promovendo sua mineralização, no entanto, seu potencial de oxidação (1,42 eV) é inferior ao potencial de oxidação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o que diminui a taxa de degradação dos compostos orgânicos (GÓMEZ et al. 2012).

Além de reagir de forma oxidativa na degradação da matéria orgânica, o radical hidroperoxila pode reagir com íons Fe^{+2} e Fe^{+3} , como mostram as equações 13 e 14, em uma via gerando o anion hidroperoxila e em outra acidificando o meio e liberando oxigênio molecular (GOMES, 2009; SOUZA, 2011; WU et al., 2011).



Além das reações já mencionadas, o radical hidroperoxila pode ainda reagir com o peróxido de hidrogênio ainda não decomposto. Esta etapa assegura o aumento da formação do radical hidroxila, o que pode ser uma via de aumento na eficiência do reagente de Fenton. Contudo, por se tratar de uma reação de cinética lenta (equação 15), esta normalmente é desconsiderada em comparação às outras reações que envolvem o radical hidroperoxila (SILVA, 2010).



Embora seja um processo eficiente, o reagente de Fenton apresenta algumas especificações que a condiciona a algumas particularidades em relação à concentração dos reagentes Químicos e valor de pH, como pode ser descrito na seção 3.4 a seguir.

3.4 PARÂMETROS QUE DETERMINAM O REAGENTE DE FENTON

3.4.1 Concentração de Fe^{+2}

A ação catalítica dos íons Fe^{+2} é fundamental no reagente de Fenton, uma vez em solução, uma relação adequada entre $[\text{Fe}^{+2}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ é condição para a eficiência do processo. Se a relação entre $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ é elevada, a reação entre os íons Fe^{+2} com o radical hidroxila (equação 10) pode ocorrer; consumindo o radical do meio. Por outro lado, se a relação é baixa significa uma alta concentração de peróxido de hidrogênio que também consumirá o radical

hidroxila do meio (equação 16). Sendo que cineticamente a equação 10 tem maior probabilidade de ocorrer (TAO et al., 2013; MA e XIA, 2009; LIU et al., 2015).



Na ausência do substrato orgânico, o radical hidroxila, por não possuir certa seletividade consome tanto os íons Fe^{+2} quanto o peróxido de hidrogênio. A reação entre o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio, embora não seja desejada, forma o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), que, mesmo possuindo menor poder de oxidação que o radical hidroxila, também atua na degradação de contaminantes orgânicos. No entanto, a reação entre Fe^{+2} e $\bullet\text{OH}$ é cerca de dez vezes mais rápida que a reação entre peróxido de hidrogênio e $\bullet\text{OH}$, sendo então a equação 10 o efeito negativo a ser considerado sobre a elevada concentração de Fe^{+2} (LUSTOSA et al., 2013).

Portanto, a relação considerada adequada entre $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ varia de 1:5 a 1:10, no entanto, esta relação é dependente da matriz contaminante presente no efluente (RAGASSON, 2013). Quando a relação $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 2$ na ausência do substrato orgânico, as reações em cadeia envolvendo o radical hidroxila é rapidamente finalizada. Tal motivo se deve principalmente ao efeito sequestrador dos íons Fe^{+2} sobre o radical hidroxila (equação 10). Tanto a decomposição do H_2O_2 quanto o sequestro de $\bullet\text{OH}$ por parte dos íons Fe^{+2} são conhecidos como sistema ferroso.

Se a relação $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ é menor que 1, o excesso de H_2O_2 reage de forma lenta com os íons Fe^{+3} de acordo com as equações 11 e 12, caracterizando o sistema férrico, que gera o radical hidroperoxila que possui menor poder de oxidar a matéria orgânica do que o radical hidroxila.

Como a decomposição do peróxido de hidrogênio pela ação catalítica de íons Fe^{+2} é de interesse principal na geração do radical hidroxila, principal oxidante do substrato orgânico, a baixa concentração de Fe^{+2} , diminui efetivamente a eficiência do tratamento (LOURDES, 2011; GOMES, 2009).

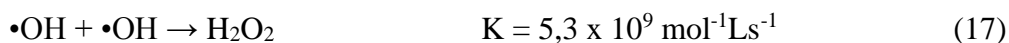
3.4.2 Concentração de H₂O₂

A decomposição do peróxido de hidrogênio na reação de fase 01 (equação 01) dá origem à formação do radical hidroxila, portanto, a existência deste em solução determina a ocorrência do processo Fenton.

Em baixas concentrações de H₂O₂, os íons Fe⁺² terão prioridade em reagir com o radical hidroxila (equação 10) devido a uma maior cinética reacional. No entanto em elevadas concentrações o peróxido de hidrogênio compete com o substrato orgânico pelo radical hidroxila (equação 16) diminuindo a eficiência do tratamento como descrito anteriormente (ELMOLLA e CHAUDHURI, 2011; DUKKANC et al., 2014).



O reagente de Fenton à luz da formação do radical hidroxila necessita de um processo lento para a formação deste último. Uma vez em solução, o ataque radicalar ao substrato orgânico pode não ser tão rápido quanto à recombinação radicalar do radical hidroxila (equação 17). Assim, o excesso de peróxido de hidrogênio no sistema promove uma formação desproporcional do radical e com isso uma relação inadequada de [Fe⁺²]:[H₂O₂]:Substrato desfavorece a eficiência do reagente de Fenton (GUO et al., 2010; FANG et al., 2015).



3.4.3 Valor do pH

Um dos problemas decorrentes na aplicação do reagente de Fenton é a estreita faixa de pH de sua ação. De acordo com a reação fase 01 da equação 01, condições ácidas de pH determinam a geração do radical hidroxila, contudo, a faixa de valores para o pH é restrita e pode sofrer pequenas variações dependendo da matriz contaminante do efluente.

O condicionamento do tratamento via reagente de Fenton a uma faixa ácida de pH se justifica pelo deslocamento de equilíbrio provocado na reação de fase 01 (equação 01) pela elevada concentração de íons H⁺. Estes em solução consomem os íons OH⁻, deslocando o equilíbrio na direção da formação do radical hidroxila (TAO et al., 2013).



Em pH baixo, na faixa de 2 a 3, o Fe⁺² se hidrolisa formando o complexo Fe(OH)(H₂O)₅⁺², espécie estável nesta faixa de pH, o que inativa o efeito catalítico do Fe⁺² na

decomposição do peróxido de hidrogênio para a formação do radical hidroxila (SOUZA, 2011).

Em condições de pH abaixo de 2,0 o peróxido de hidrogênio reage com os íons H^+ formando o íon oxônio $H_3O_2^+$, atingindo certa estabilidade e perdendo sua efetividade na geração do radical hidroxila. Além deste fator, os íons Fe^{+2} em pH abaixo de 2,0 formam complexos $Fe(H_2O)_6^{+2}$, perdendo sua ação catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio (ÖZBAY, et al., 2014; WU et al., 2011; MANDAL et al., 2010).

O peróxido de hidrogênio em pH próximo da neutralidade apresenta baixa estabilidade. Sua auto-decomposição ocorre de forma instantânea, o que diminui a formação do radical hidroxila (MA e XIA, 2009).

O pH quando controlado próximo da neutralidade ou alcalinidade, favorece a desativação dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} que por hidrólise sofrem complexação durante a formação de hidróxidos, que embora possuam poder coagulante, diminui a taxa de formação do radical hidroxila, o que diminui a eficiência na mineralização do contaminante orgânico (WU et al., 2011).

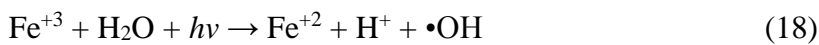
Sendo que segundo a literatura um pH adequado para um tratamento via reagente de Fenton varia de 3,0 a 3,5 visto que valores muito inferiores de pH promovem a inibição da formação e precipitação do insolúvel $Fe(OH)_3$, composto que exerce papel importante na remoção do contaminante orgânico pelo seu potencial de coagulação (GOMES, 2009).

Esta faixa de pH é a mais utilizada em tratamentos envolvendo o reagente de Fenton. Por exemplo, GUO e colaboradores (2010) que alcançaram os melhores resultados para tratamento de chorume utilizando o reagente de Fenton em um pH 3,0. Este mesmo valor de pH foi otimizado por PEREIRA e colaboradores (2011) para tratamento de esgoto doméstico. Já MANDAL e colaboradores (2010) utilizando o reagente de Fenton integrado ao processo biológico por decomposição aeróbia, otimizou o pH em 3,5. O que mostra que, mesmo com uma alternância entre valores, a faixa de 3,0 a 3,5 é a mais observada para tratamentos via reagente de FENTON.

Outra tecnologia de tratamento que também necessita de concentrações adequadas de Fe^{2+} , H_2O_2 e valor de pH é o processo Foto Fenton. O processo foto-Fenton é um processo que otimiza a geração do radical hidroxila a partir do ciclo catalítico de Fe^{+2} e Fe^{+3} na presença de peróxido de hidrogênio sob ação da radiação ultravioleta (UV) ou radiação visível (Vis).

4 FOTO-FENTON

Uma vez iniciado o processo Fenton, íons Fe^{+2} catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio formando o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), poderoso agente oxidante. Neste processo os íons Fe^{+2} sofrem oxidação a íons Fe^{+3} (equação 01), que podem ser reduzidos a Fe^{+2} gerando radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$) (equações 11 e 12), que, por possuir menor poder de oxidação não promove a mineralização esperada da matéria orgânica. Com a utilização da radiação UV e Vis, esta catalisa a redução dos íons Fe^{+3} a íons Fe^{+2} com a posterior liberação do radical hidroxila (equação 18) (GÓMEZ et al., 2012).



Uma vez regenerados os íons Fe^{+2} reagem com o peróxido de hidrogênio remanescente em solução formando, a partir da reação de fase 02 do reagente de Fenton, uma quantidade ainda maior de radicais hidroxilas (SILVA et al., 2006).

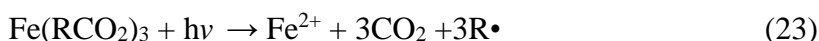
Ainda Segundo GÓMEZ e colaboradores (2012) o processo foto-Fenton se processa a partir da transferência de cargas entre um ligante e o metal formando complexos férricos e ferrosos que desencadeiam a formação do radical hidroxila. Este ligante pode ser uma base de Lewis com capacidade de complexação, como por exemplo $-\text{OH}$, H_2O , R-COO^- etc, de acordo com as equações 19-22 (CAMPO et al., 2014; GIANNAKIS et al., 2015).



A radiação UV e Vis também atua diretamente na decomposição do peróxido de hidrogênio, porém, diferentemente do processo Fenton, não é necessária a existência de um agente redutor (Fe^{+2}) para promover esta decomposição. Na presença da radiação o peróxido de hidrogênio sofre cisão homolítica formando duas moléculas de radical hidroxila (equação 05) (MARTINS et al., 2011; NOUSHEEN et al., 2014).



Outro fator importante e que traz efeitos positivos para a tecnologia de tratamento Foto Fenton é a fotodescarboxilação dos complexos férricos carboxilados - O Fe^{+3} forma complexos estáveis e/ou pares de íons associados com carboxilados e policarboxilados. Estes complexos são fotoativos e geram íons ferrosos (equação 23) (ALMEIDA, 2011).



O tratamento via reação foto-Fenton é dependente direto do pH do meio. GOMES (2009) relata uma estreita faixa (2,5 a 3,0) de pH para uma maior eficiência na degradação de contaminantes. Em pH superior a 3,0 a possível precipitação de hidróxidos férricos impede a interação de íons Fe^{+3} com o peróxido de hidrogênio, diminuindo efetivamente a formação do radical hidroxila. Já em valores de pH abaixo de 2,5 o excesso de íons H^+ promove o sequestro de radicais hidroxilas (equação 24), diminuindo sua ação na degradação do contaminante no efluente (VAISHNAVE et al., 2014).



No entanto esta baixa faixa de pH é considerada uma desvantagem no processo foto-Fenton, visto que a necessidade deste valor de pH se deve à necessidade de estabilização da forma solúvel dos íons de ferro, precursor da reação foto-Fenton. No entanto, alguns casos de tratamento relatam que esta faixa pode sofrer variações até valores entre 3,0 e 4,0, dependendo da matriz poluidora (VELEGRAKI e MANTZAVINOS, 2015).

Importante ressaltar também que algumas espécies químicas predominantes na faixa de pH de 2,5 a 5,0 como o hidroxil complexo de ferro $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ absorvem radiação significativamente na faixa do UV e participam eficientemente na produção de radicais hidroxila. O $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ também é fotoativo, mas não é uma espécie dominante na baixa faixa de pH, usualmente considerada “ótima” para o processo Fenton.

Assim a utilização de complexos orgânicos de ferro na degradação de contaminantes em reações foto-Fenton tem sido destacada como vantajosa, considerando a estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação àquela na ausência de complexos e contribuem para eficiência da absorção da radiação, pois estendem a banda de absorção para a região do visível (200 a 500 nm).

Tanto no reagente de Fenton quanto de Foto Fenton, os íons ferrosos e férricos são agentes coagulantes, de acordo com o pH, daí então a dualidade dos tratamentos: oxidação Química e coagulação/floculação. Quando a concentração de Fe^{2+} empregada excede a de H_2O_2 , o tratamento pode ser conduzido para coagulação química. Quando se tem o inverso, o

tratamento é produzido por oxidação química, obviamente um controle rigoroso do pH deve ser levado em consideração quando se quer alcançar máximas eficiências de tratamento.

5 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

O processo de coagulação/floculação compreende um importante processo de tratamento de efluentes industriais. Processo físico-químico de tratamento, sua grande utilização muito se deve à facilidade e simplicidade de operação. Alguns parâmetros como dose do coagulante/floculante, temperatura, agitação e tempo de retenção determinam a eficiência do processo. Portanto a otimização destes parâmetros aumenta significativamente a eficiência do tratamento (WANG et al., 2014).

A coagulação química compreende uma importante etapa no tratamento de efluentes. Integrada a outras tecnologias, a coagulação auxilia na remoção partículas coloidais, presentes no efluente de difícil sedimentabilidade (MA e XIA, 2009). Uma solução coloidal formada por partículas com tamanho a cerca de 10^{-2} cm pode ser facilmente tratada por tempo de sedimentação. No entanto, partículas com dimensões coloidais iguais e menores que 10^{-4} cm não sofrem sedimentação e formam dispersões estáveis que não podem ser removidas por filtração, sendo necessária a adição de um agente coagulante para o tratamento residual (GEROMEL, 2012).

Em águas superficiais as impurezas são encontradas de diversas formas; sólidos dissolvidos na forma não ionizada, gases dissolvidos, compostos orgânicos dissolvidos, matéria em suspensão e coloides. A maioria destas impurezas possui cargas elétricas negativas, que se repelem por forças de repulsão eletrostática impedindo o agrupamento e a formação de flocos, mantendo certa estabilidade na suspensão por um tempo demasiadamente longo (FRANCO, 2009).

Ainda segundo GEROMEL (2012) a estabilidade dos coloides é dependente da repulsão mútua entre as cargas negativas das partículas constituintes. Se um sistema coloidal apresenta baixa coagulação, este apresenta uma estabilidade cinética elevada. No entanto, se o mesmo apresenta uma elevada capacidade de coagulação, significa que possui baixa estabilidade cinética.

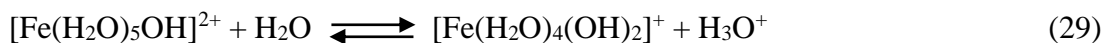
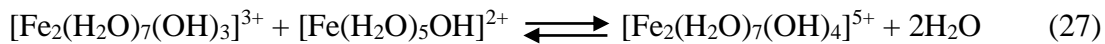
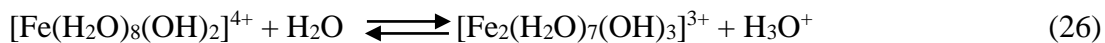
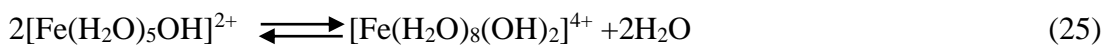
Por possuírem em geral cargas negativas, as partículas coloidais a partir do movimento Browniano ao se aproximarem apresentam entre si, forças de atração e forças de repulsão (interação eletrostática), a última impede a agregação entre as partículas e a formação do floco para posterior sedimentação (DI BERNARDO e SABOGAL PAZ, 2009).

A partir da adição de um coagulante (sais de alumínio e ferro) estes sofrem hidrólise, que em meio alcalino formam hidróxidos comumente chamados de gel, compostos de carga residual positiva. Como os coloides apresentam carga superficial negativa, os íons formados durante a hidrólise desestabilizam os coloides diminuindo o potencial zeta a um valor chamado de ponto isoelétrico permitindo a aproximação e aglomeração das partículas coloidais e possibilitando a formação de um floco coeso (GEWHER, 2012).

Os agentes coagulantes utilizados geralmente são sais metálicos divalentes ou trivalentes, que se hidrolisam facilmente em água formando resíduos catiônicos, os quais são adsorvidos por partículas coloidais de cargas negativas resultando em uma redução simultânea da carga de superfície destas partículas, possibilitando a formação do floco (SUOPAJÄRVI et al., 2013)

A utilização do reagente de Fenton para tratamento de efluentes apresenta função dupla no que tange a classificação do processo. Sob condições ácidas, íons Fe^{+2} catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio formando o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) de ataca a matéria orgânica promovendo sua decomposição.

No entanto, os íons Fe^{+2} presentes em solução e os íons Fe^{+3} formados na reação de fase 01 do reagente de Fenton (equação 01) atuam como agentes coagulantes formando complexos a partir do processo de hidrólise. Estes complexos formam certa quantidade de floco, que, por sedimentação otimiza a remoção dos contaminantes orgânicos, como mostram as equações 25, 26, 27, 28 e 29 (MA e XIA, 2009; GOMES, 2009).



De acordo com as reações representadas pelas equações 25-29, o processo de coagulação/floculação promovido pela existência de complexos de ferro, integra esta tecnologia ao reagente de Fenton, o que acentua a eficiência na remoção do contaminante presente no efluente. Tal efeito comprova o aumento na eficiência de um tratamento quando se processa a partir de integração de tecnologias.

6 MATERIAL E MÉTODOS

6.1 LOCAL DOS EXPERIMENTOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LABTAR) localizado no Instituto de Química – IQ da Universidade Federal de Goiás- UFG onde foi disponibilizado o Jar test (Nova Ética) e construído um reator fotoquímico para teste laboratorial do tratamento de efluente da indústria de cosmético da linha de produção de filtro solar.

6.2 EFLUENTE SIMULADO DE FILTRO SOLAR

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

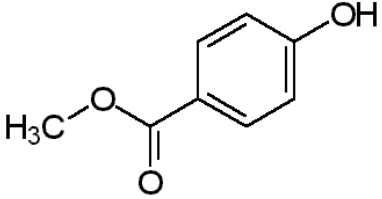
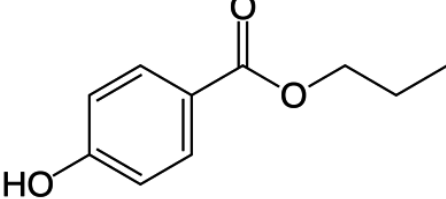
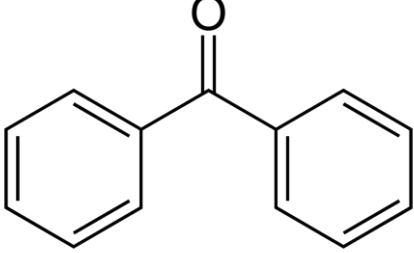
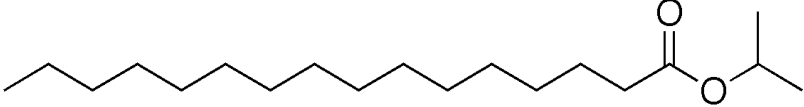
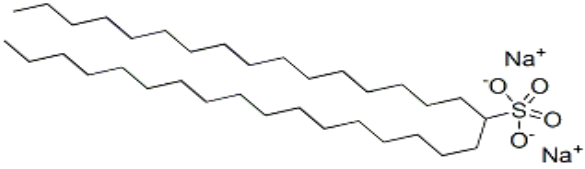
6.3 EFLUENTE DA LINHA DE PRODUÇÃO DE FILTRO SOLAR

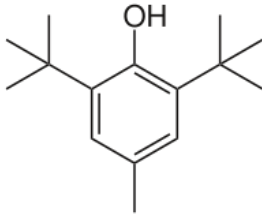
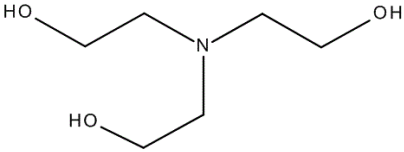
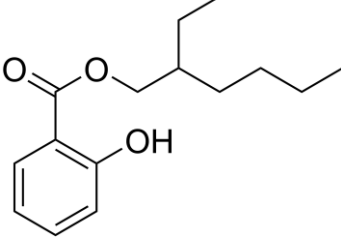
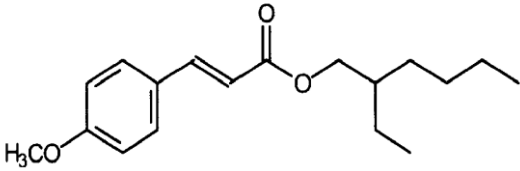
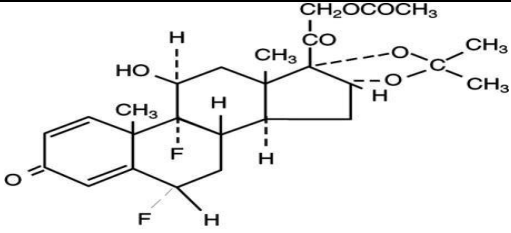
O efluente real foi obtido a partir da linha de produção de filtro solar da mesma indústria de cosméticos da região metropolitana de Goiânia. Este efluente é resultado da limpeza dos reatores de manipulação diária da indústria. A coleta do efluente foi realizada após a lavagem dos reatores (da linha de produção de filtro solar), a qual foi realizada utilizando sabão neutro e uma grande quantidade de água potável. Após a caracterização inicial do efluente, o mesmo apresentou turbidez de 5080 NTU.

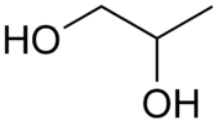
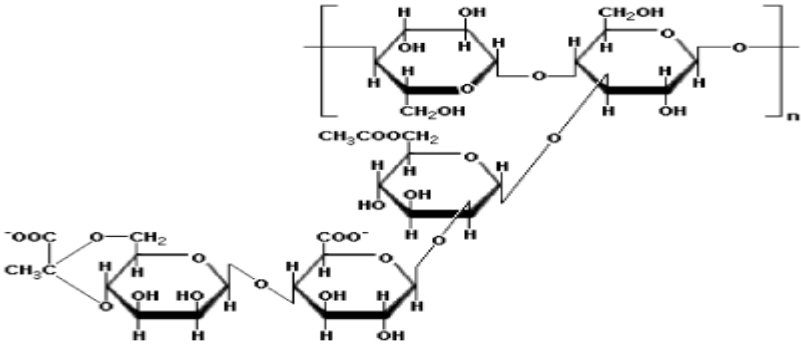
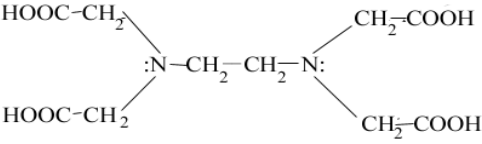
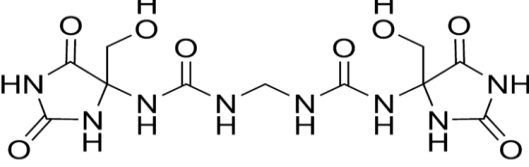
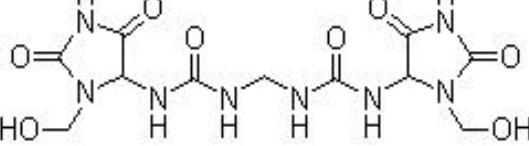
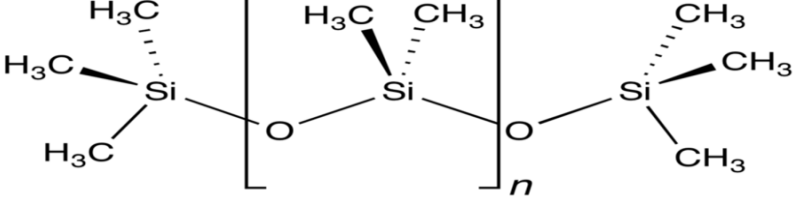
6.4 COMPOSIÇÃO DO FILTRO SOLAR

O filtro solar, de acordo com informações cedidas pela indústria de cosmético, apresenta em sua composição, as substâncias listadas na tabela 02. Como é possível observar, são componentes de cadeias longas que apresentam grupos de átomos que dificultam processos biológicos de tratamento de efluentes, como é o caso dos fenóis e das cadeias dos óleos essenciais.

Tabela 02 – Composição do filtro solar como loção

Composição do Filtro Solar	Fórmula
Óleo mineral + álcool de lanolina)	Base Líquida
Metil-parabeno (Éster fenólico)	
Propil-Parabeno (Éster fenólico)	
Benzofenona-3 (Difenil-Metanona)	
Álcool Cetoestearílico Etoxilado	Álcool de cereais
Palmitato de Cetila	
Lanete-S	

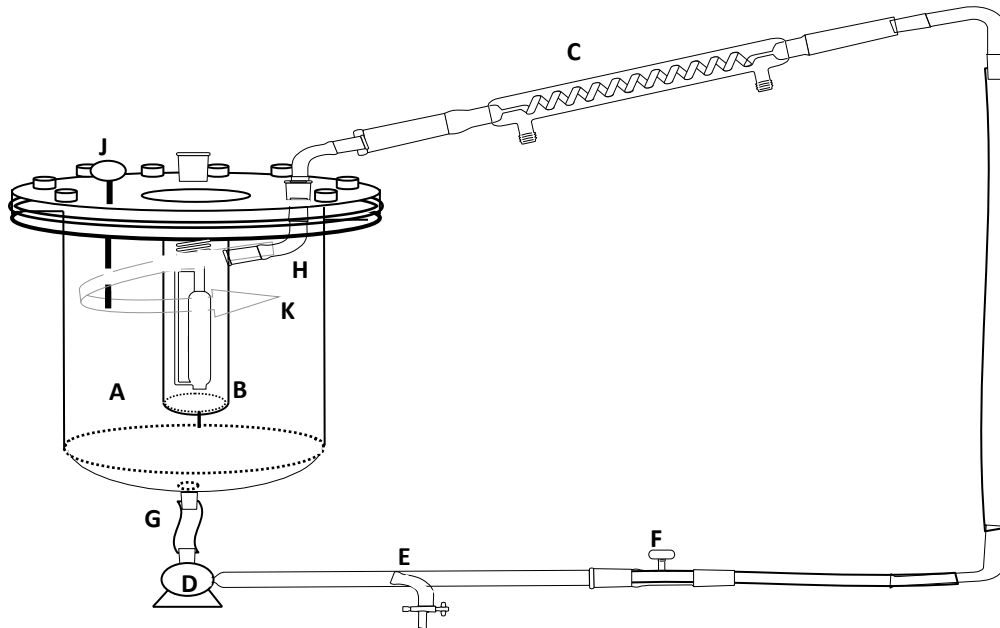
BHT (di-terc-butil metil fenol)	
Dióxido de titânio	TiO ₂
Trietanolamina	
Esterato de Octila	Óleo
Essências aquosas	Aromatizantes
Salicilato de Octila	
Parsol MCX 80	
Carbopol 940	

Propilenoglicol	
Goma Xantana	
E.D.T.A	 <p style="text-align: center;">structure of EDTA</p>
Germal 115	
Imidazolidil-Uréia	
Silicone	
Extrato Glicólico de Aloe Vera	Extrato de babosa

6.5 EQUIPAMENTOS

Os principais equipamentos utilizados neste estudo foram:

- JAR TEST, Nova Ética, de volume 1L cada jarro, com saída superficial em mangueira siliconada, com haste de metal inoxidável para retirada de líquidos em decantação utilizado para mistura e sedimentação, durante o processo Fenton integrada à coagulação/floculação
- Banho Maria, Ética, com temperatura atingindo valores próximos à temperatura de ebulição da água para aquecimento do efluente tratado pós reagente de Fenton e coagulação/floculação visando à remoção do peróxido de hidrogênio residual.
- pHmetro de bancada Ingold PH 206 para controle do pH desejado para o reagente de Fenton.
- Turbidímetro nefelométrico Del Lab DLT – WV utilizado para determinar a turbidez do efluente “bruto” e do tratado.
- Condutivímetro Schott utilizado para verificar a condutividade do efluente “bruto” e do tratado.
- Bloco digestor AT 525 Microprocessado para aquecimento da mistura de reagentes químicos que produzem a oxidação da matéria orgânica na medida da DQO.
- Fotocolorímetro AT 10P para a leitura da amostra retirada do bloco digestor para medida da DQO do efluente “bruto” e do tratado.
- Oxímetro AT 160 Microprocessado para medida do oxigênio dissolvido no efluente “bruto” e no tratado.
- Espectrofotômetro 700 PL μ s FENTOM para leitura de absorvâncias do efluente “bruto” e do tratado.
- Reator fotocatalítico de bancada utilizado para o tratamento via reação foto-Fenton. Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados em reator de bancada, apresentando volume 2L (90 mm de diâmetro interno, 130 mm de diâmetro externo e altura total de 150 mm), e fonte de radiação policromática na faixa do UV-Vis, assegurada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 250 W de potência (Osram HQL 250 W). A lâmpada era suportada por um tubo de borossilicato, o qual era mergulhado no reator permitindo a irradiação (na faixa do visível) do seu interior de forma uniforme (Figura 1).



- A:** Câmara reação fotoquímica
B: Tubo borossilicato ou quartzo para abrigo da lâmpada
C: Condensador para refrigeração a água
D: Bomba hidráulica para recirculação
E: Torneira para coleta de amostras
F: Regulador da Vazão de recirculação
G: Saída de efluente para recirculação
H: Entrada de efluente
I: Lâmpada
J: Termômetro
K: Sentido de movimento do efluente dentro do reator

Figura1: Esquema do Reator Fotocatalítico utilizado no tratamento.

A agitação do processo foi mantida contínua por meio da recirculação do efluente a ser tratado através de uma bomba hidráulica (Invensys Bav 1115-02U 220 V 60 Hz 34W). O sistema de refrigeração consistia em um condensador espiral, o qual permitia manter a temperatura no interior do reator entre 25 – 70 ° C. O volume de amostra adicionada no reator para os ensaios foi de aproximadamente 2,0 L.

6.6 REAGENTES UTILIZADOS

Os principais reagentes utilizados neste estudo foram:

- Solução aquosa de sulfato ferroso hepta-hidratado P.A. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (99%) 6000mg.L⁻¹, preparada previamente em volume de 250ml antes de cada procedimento.

- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) P.A. padronizado a 10% m/v por titulação permanganométrica e armazenado sob refrigeração.
- Ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4)(98%) $0,02\text{mol.L}^{-1}$.
- Hidróxido de sódio P.A. (NaOH)(97%) $0,01\text{mol.L}^{-1}$.
- Solução digestão para determinação da DQO (2,554g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (99,7%), 41,75 mL de H_2SO_4 P.A.(98%), 8,325g de HgSO_4 (99%) em água destilada para 250ml).
- Reagente ácido (2,03g de Ag_2SO_4 (99,7%), 200ml de H_2SO_4 (98%)) para análise de DQO.
- Solução de lavagem (H_2SO_4 1:5) para análise de DQO.
- Solução de cloridrato de hidroxilamina 5% (m/v) para análise de ferro total.
- Solução a 0,25% (m/v) de 1,10-fenantrolina para análise de ferro total.
- Solução de acetato de sódio (99%) 2mol.L^{-1} para análise de ferro total.
- Solução de vanadato de amônio preparada dissolvendo-se 1,17 g NH_4VO_3 (99%) em 5,56 mL de H_2SO_4 (98%) 9mol.L^{-1} para volume de 100 mL.

6.7 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

- O tratamento via reagente de Fenton foi implantado em escala laboratorial como tratamento primário para degradação de compostos orgânicos proveniente dos efluentes cosméticos. O processo foi otimizado através da concentração de Fe^{2+} (variando de 2,4 a $66,35\text{mgL}^{-1}$), concentração de H_2O_2 (variando de 150 a 1100mg.L^{-1}) e valores de pH (variando de 3,0 a 8,0) para o efluente simulado.
- Para o efluente real a concentração de Fe^{2+} foi verificada variando de 9,2 a $221,05\text{mgL}^{-1}$, concentração de H_2O_2 variando de 200 a 1100mgL^{-1} e valores de pH variando 3,0 a 8,0.
- A tabela 03 apresenta o primeiro planejamento fatorial 2^2 (duas variáveis e dois níveis) que foi adotado para dar início aos estudos com o efluente simulado.

Tabela 03 – Planejamento Fatorial 2^2 tecnologia coagulação/floculação com tempo de tratamento de 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.

Parâmetros	Variáveis		Redução dos valores de DQO	Redução dos valores de Turbidez	pH final
	(-)	(+)			
Concentração de Fe^{2+} (mg.L ⁻¹)	9,22	18,44			
pH	6,00	8,00			
Testes	Fe^{2+}	pH			
1	+	+			
2	+	-			
3	-	+			
4	-	-			

As etapas do tratamento tanto para o efluente simulado quanto para o efluente real podem ser descritas da seguinte forma:

1. Volume de efluente a ser tratado no equipamento Jar test com volume de 1,0 L;
2. Determinação do pH para a utilização na faixa desejada para o reagente de Fenton;
3. Adição de solução de sulfato de ferro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações estudadas;
4. Agitação durante 20 segundos a 300 rpm;
5. Adição da solução de peróxido de hidrogênio 10% nas concentrações estudadas;
6. Agitação por 6 minutos e 10 segundos a 30 rpm;
7. Decantação durante 60 minutos.

Todo processo foi realizado a temperatura ambiente.

Após o tempo de decantação, foi coletada uma amostra de 90 mL do líquido e medidos os valores de pH para a verificação da variação deste parâmetro durante o tratamento. Em seguida foi realizado o ajuste com solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,01\text{molL}^{-1}$, a fim de alcalinizar o efluente tratado para um pH 8.0. Finalizado este processo, o efluente foi mantido sob tratamento térmico, com temperatura de 80°C por 40 minutos.

Após esta etapa o efluente tratado permaneceu em repouso para a sedimentação do resíduo insolúvel formado, durante 120 minutos, para posterior procedimento de análises dos parâmetros: Demanda Química de Oxigênio (DQO); turbidez; absorvância (400nm); oxigênio

dissolvido; ferro total; Carbono Orgânico Total (COT); fenóis totais; óleos e graxas; sólidos suspensos totais; surfactantes e condutividade.

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

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

O tempo total de tratamento foi de 6 minutos e 30 segundos em agitação no jar test, 60 minutos de decantação, 40 minutos em tratamento térmico e 120 minutos em repouso para resfriamento e sedimentação do resíduo insolúvel, totalizando um tempo total de 226 minutos e 30 segundos de tratamento.

O tratamento via reação foto-Fenton foi realizado apenas no efluente simulado, após o mesmo ser tratado via processo Fenton, na tentativa de uma remoção maior na concentração de fenóis. Para isto foi utilizado o reator fotocatalítico (figura 01) sob condições de pH= 3,17, concentração remanescente de Fe^{2+} $0,27\text{mgL}^{-1}$, concentração remanescente de H_2O_2 $0,17\text{mgL}^{-1}$ em condições controladas de vazão de recirculação do efluente a ser tratado (variação da vazão 1000; 1200; 1500 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e temperatura (variação da temperatura 35°C; 45°C; 55°C), com tempo total de 60 minutos de tratamento dentro do reator.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO DA LINHA DE PRODUÇÃO DO FILTRO SOLAR VIA REAGENTE DE FENTON

7.1.1 Otimização do tratamento via reagente de Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

A partir da simulação do efluente cosmético, os valores observados para os parâmetros analisados foram 4966 NTU para turbidez, 5123 mgL^{-1} para DQO, $\text{pH} = 5,7$ e $0,705 \text{ UAbs}$ para absorvância no comprimento de onda máximo de absorção na região do visível (400nm).

Como a integração de tecnologias apresenta-se como possibilidade promissora na otimização de tratamento de efluentes, um estudo sobre coagulação/floculação e reagente de Fenton foi realizado com o objetivo de obter o tratamento para o efluente em estudo com melhor rendimento.

O tratamento foi iniciado em $\text{pH} 6,0$ e $8,0$ para verificação da eficiência do tratamento quando conduzido para coagulação/floculação. Nesta faixa de pH , a neutralização de cargas elétricas concede uma coagulação mais efetiva, promovida a partir de complexos de ferro II e ferro III oriundos da hidrólise de Fe^{+2} e Fe^{+3} e uma maior estabilização do floco formado, possibilitando maior remoção dos contaminantes em solução através da sedimentação do lodo formado (WIMMER, 2007).

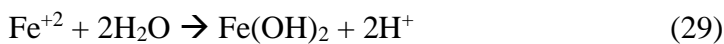
A concentração inicial de Fe^{+2} utilizada foi estabelecida de acordo com as concentrações utilizadas no tratamento de esgoto, de acordo com a metodologia da Estação de Tratamento de Esgoto de Goiás (ETE-GO). As concentrações iniciais foram fixadas em $9,22 \text{ mgL}^{-1}$ e $18,44 \text{ mgL}^{-1}$ respectivamente, como mostrado na tabela 04.

Tabela 04 – Planejamento Fatorial 2² tecnologia coagulação/floculação com tempo de tratamento de 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8,0 a 80 °C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.

Parâmetros	Variáveis		Redução dos valores da DQO	Redução dos valores da Turbidez	pH final
	(-)	(+)			
Concentração de Fe ⁺² (mg.L ⁻¹)	9,22	18,44			
pH	6,00	8,00			
Testes	Fe ²⁺	pH			
1	+	+	29,65%	20,25%	6,28
2	+	-	13,09%	13,41%	5,84
3	-	+	12,27%	10,99%	6,76
4	-	-	16,82%	14,80%	5,98

A redução mais acentuada no teste 01 indica que em pH 8,0 o procedimento apresenta maior eficiência, o que se justifica pela formação de hidróxidos ferrosos e férricos de carga residual positiva. Estes hidróxidos, também chamados de gel, desestabilizam as partículas coloidais do efluente, que possuem carga negativa, diminuindo o potencial Zeta e permitindo a aproximação e aglomeração destas partículas, caracterizando o processo de coagulação/floculação (GEWHER, 2012).

Apesar do pH ter sido ajustado para um valor alcalino (8,0), o valor final do efluente tratado foi verificado em 6,28. Esta redução justifica pela hidrólise dos íons ferro II em solução aquosa, que promove uma acidificação do meio, como mostra a equação 29 (GEROMEL, 2012).



A partir do tratamento realizado, tomando-se como referencia as concentrações para tratamento de esgoto, os resultados para remoção dos valores dos parâmetros não se mostraram eficientes, apresentando um percentual abaixo do esperado para o processo de coagulação/floculação, em relação à eficiência deste tratamento realizado em ETE. A coagulação/floculação é uma tecnologia que promove apenas uma mudança de fase do contaminante e não possui potencial para oxidação química, diante do exposto optou-se pela adição do H₂O₂ para promover a reação de oxidação avançada integrada ao tratamento já aplicado, coagulação/floculação.

Ao adicionar H_2O_2 os íons Fe^{+2} presentes em solução sofrem oxidação e atuam como catalisadores em sua decomposição, gerando o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em pH ácido (equação 01). A formação deste radical pela catálise de íons ferrosos nestas condições reacionais, conhecida como reagente de Fenton, promove um aumento da fração biodegradável da matéria orgânica no efluente ou até mesmo sua mineralização (PINTO, 2011; JIMÉNEZ et al., 2010).



Para o tratamento a partir da adição de H_2O_2 o planejamento fatorial foi elaborado em dois níveis e três variáveis (2^3) com uma concentração de Fe^{+2} de 2,40 e 6,64 mg.L^{-1} respectivamente. Neste planejamento fatorial, referente à tabela 05, optou-se por diminuir a concentração de Fe^{2+} acreditando que o sinergismo com o H_2O_2 levaria a maiores eficiência de degradações da matéria orgânica, ao mesmo tempo, em que se utilizaria menor concentração de reagentes químicos possível. O H_2O_2 , padronizado em 10%, foi utilizado nas concentrações de 250 e 500 mgL^{-1} respectivamente (Tabela 5).

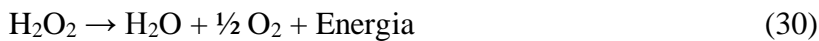
Tabela 05 – Planejamento Fatorial 2^3 , tecnologia reagente de Fenton com tempo de tratamento 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8,0 a 80 °C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.

Parâmetros	Variáveis		Redução dos valores da DQO	Redução dos valores da turbidez	pH final	
	(-)	(+)				
Concentração de Fe^{+2} (mg.L^{-1})	2,40	6,64				
pH	4,00	8,00				
H_2O_2 (mg.L^{-1})	250	500				
Teste	Fe^{2+}	pH	H_2O_2			
1	+	+	+	2,40%	18,64%	7,28
2	+	+	-	3,37%	15,42%	7,15
3	+	-	+	16,84%	31,13%	4,16
4	+	-	-	7,47%	24,28%	3,98
5	-	+	+	3,41%	19,45%	7,38
6	-	+	-	5,17%	18,64%	7,26
7	-	-	+	2,14%	23,07%	4,21
8	-	-	-	1,80%	21,06%	4,09

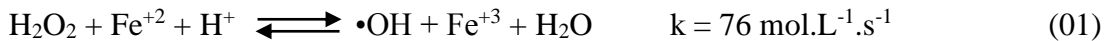
De acordo com os valores obtidos e apresentados na tabela 2 a maior redução dos valores de DQO e turbidez foi observada no teste 3, apresentando uma eficiência de remoção

de 16,84% para DQO e 31,13% para turbidez. Estes resultados foram alcançados (teste 3) com a utilização da maior concentração de Fe^{+2} ($6,64 \text{ mg.L}^{-1}$), maior concentração de H_2O_2 (500 mg.L^{-1}) e com o menor valor de pH (4,00). Com estes parâmetros (teste 3) foi possível verificar uma maior eficiência do tratamento quando conduzido para oxidação avançada via reagente de Fenton.

A eficiência deste processo está diretamente ligada à proporção adequada entre os reagentes químicos Fe^{2+} e H_2O_2 participantes da reação e do pH. O Fe^{+2} atua como catalisador na decomposição do H_2O_2 , formando o radical hidroxila e sua deficiência pode permitir a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio, como mostra a equação 30 (ENAMI et al., 2014; BRAATHEN et al., 2008).



Outra importante via de reação refere-se ao Fe^{+3} que pode reagir com o peróxido de hidrogênio formando também o radical hidroperoxila, de menor potencial de oxidação (1,42 eV), e regenerando o catalisador (Fe^{+2}) equações 11 e 12, porém esta reação é lenta em relação à decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de Fe^{+2} , como mostra a equação 01 (NOGUEIRA, 2007).



Por outro lado o excesso de Fe^{2+} promove a formação instantânea de Fe^{+3} , que, em excesso proporciona a formação de complexos férricos (equação 31) que podem impedir a reação entre o peróxido de hidrogênio e o catalisador no segmento do reagente de Fenton e interromper o processo de formação do radical hidroxila (MA e XIA, 2009).



Com relação ao pH, FRADE (2013) relata que o pH ótimo para o reagente de Fenton compreende um valor situado ao redor de 3,0. Tal motivo pode ser justificado pela ação de íons H^+ neutralizando os íons OH^- e promovendo maior formação do radical hidroxila (equação 01).

Embora a faixa de pH para o reagente de Fenton seja fato consolidado, a reação também é observada em valores próximos a 5,0 dependendo da matriz poluente. No entanto,

um valor elevado de pH favorece a formação de hidróxido de ferro III $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que possui baixa atividade e não reage com o peróxido de hidrogênio.

Já em pH menor que 2,5, a elevada concentração de íons H^+ promove o sequestro de radicais hidroxilas, segundo a equação 24, diminuindo a eficiência da reação. Além deste processo, em pH próximo de 2,0, a absorvibilidade dos íons Fe^{+3} é baixa, o que não contribui para a geração do radical hidroxila (GAMA, 2012).



A partir da remoção de 16,84% para DQO e 31,13% para turbidez, um terceiro planejamento fatorial foi construído aumentando a concentração de Fe^{+2} no tratamento, pois, segundo a equação 01 a ação catalítica do Fe^{+2} se dá pela sua oxidação a Fe^{+3} , sendo então, de acordo com a tabela 05, o reagente limitante do tratamento (HANDA et al., 2012). Então, um aumento em sua concentração se justifica como uma tentativa de aumentar a eficiência do tratamento.

A concentração de Fe^{+2} foi utilizada em 4,79 e 13,27 mgL^{-1} , mantendo a concentração de peróxido de hidrogênio em 250 e 500 mgL^{-1} , assim como o pH em 4,00 e 8,00, como mostra a tabela 06.

Tabela 06 – Planejamento Fatorial 2^3 , pelo reagente de Fenton com tempo de 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.

Parâmetros	Variáveis		Redução dos valores da DQO	Redução dos valores da Turbidez	pH final	
	(-)	(+)				
Concentração de Fe^{+2} (mg.L^{-1})	4,79	13,27				
pH	4,00	8,00				
H_2O_2 (mg.L^{-1})	250	500				
Teste	Fe^{2+}	pH	H_2O_2			
1	+	+	+	0,35%	27,10%	6,44
2	+	+	-	0,44%	31,93%	6,24
3	+	-	+	38,70%	82,96%	3,80
4	+	-	-	39,87%	72,13%	3,86
5	-	+	+	0,83%	39,18%	7,50
6	-	+	-	1,62%	35,16%	7,60
7	-	-	+	1,81%	27,50%	3,77
8	-	-	-	1,03%	29,52%	3,75

Os resultados apresentados na tabela 06 evidenciam a dependência das condições reacionais para a ocorrência reação via reagente de Fenton. Pelos resultados dos testes 1,2,5 e

6, que se processam em pH 8,0, fica evidenciado que o reagente de Fenton não possui bom rendimento em valores elevados de pH. Já nos testes 7 e 8 fica evidenciada a dependência de uma proporção adequada entre Fe^{+2} e H_2O_2 , visto que em baixas concentrações de Fe^{+2} , a eficiência na remoção dos valores de DQO foi mínima.

Nos testes 03 e 04 tanto a redução da DQO (38,70 e 39,87%) quanto da Turbidez (82,96% e 72,13%) apresentaram valores elevados em relação aos demais. Como para a análise de DQO a diferença na remoção é mínima entre os testes 3 e 4 (1,17%) optou-se por utilizar o parâmetro turbidez para dar continuidade a otimização do tratamento, sendo assim o teste 3 (82,96%) foi considerado ideal para as demais etapas de remediação.

A partir dos dados indicados pelos planejamentos fatoriais iniciou-se a otimização das concentrações de Fe^{2+} , H_2O_2 e valores de pH para verificar a melhor condição da reação de Fenton para o tratamento do efluente simulado de filtro solar, iniciando pela variação da concentração de Fe^{2+} , mantendo H_2O_2 e pH constantes (500mg.L^{-1} e 4,0, respectivamente).

7.1.2 Efeito da concentração de Fe^{+2}

A figura 02 apresenta os valores de DQO, turbidez e absorvância, dispostos graficamente, em ordem de redução percentual. Neste procedimento a concentração de H_2O_2 foi mantida constante em 500mgL^{-1} , o pH em 4,0 e a concentração de Fe^{+2} variou de 11,05 a $66,35\text{mgL}^{-1}$.

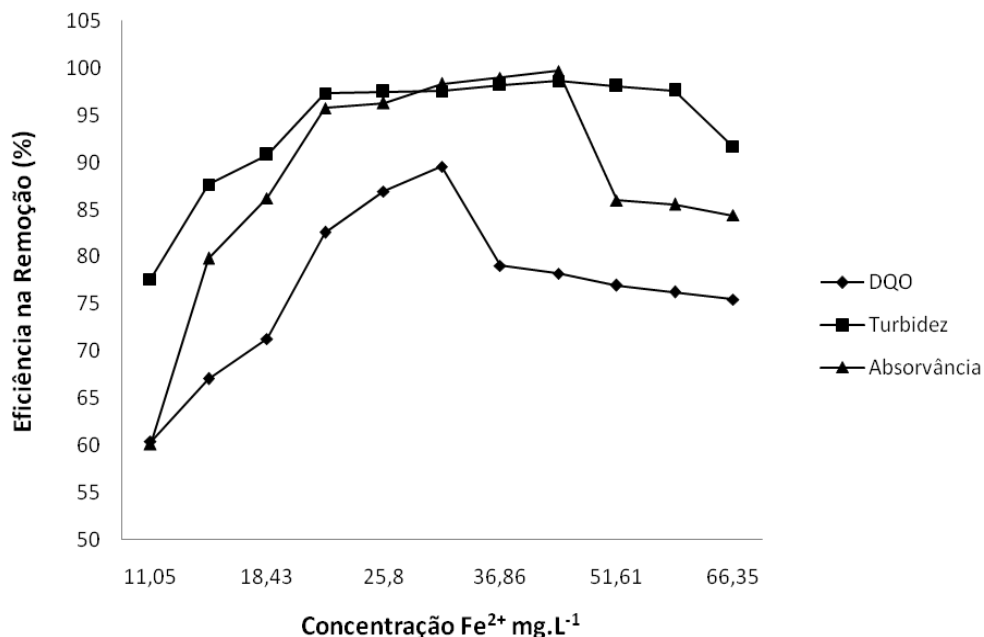


Figura 02 – Efeito da concentração de Fe^{+2} na remoção da DQO, turbidez e absorvância pelo tratamento com reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 = 500\text{mgL}^{-1}$; pH 4,00)

Com relação à análise de DQO, foi possível observar na figura 1 que três valores da concentração de Fe^{+2} (22,12 mg.L^{-1} ; 25,80 mg.L^{-1} e 29,49 mg.L^{-1}) apresentaram elevados valores na remoção de DQO (faixa entre 80 e 90%). Na concentração de 29,49 mg.L^{-1} a remoção atingiu valor máximo de 89,58% e observa-se que após esta concentração a eficiência na remoção de matéria orgânica começa a diminuir.

MA e XIA (2009) relatam que o aumento na concentração de Fe^{+2} provoca o efeito sequestrador de radicais hidroxilas por estes íons, formando os íons Fe^{+3} e OH^- , como mostra a equação 10.



Por se tratar de uma reação com constante cinética bem maior ($2,8 \times 10^{-8} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) do que a reação fase 01 do reagente de Fenton (equação 01), o excesso de Fe^{+2} no sistema promove a predominância da reação representada pela equação 10 sobre a reação da equação 01, evidenciando o efeito negativo da elevada concentração de Fe^{+2} no tratamento proposto.



Uma vez em solução os íons Fe^{+3} atuam como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio com a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$) e posterior regeneração dos íons Fe^{+2} , conhecidas como fase 02 do reagente de Fenton, como mostram as equações 11 e 12.



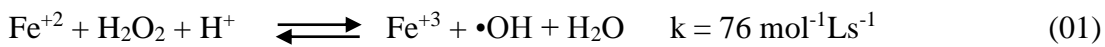
A formação deste radical não é a melhor via reacional do reagente de Fenton, visto que seu potencial de oxidação (1,42 eV) é inferior ao potencial de oxidação do radical hidroxila (2,8 eV) (NOGUEIRA et al., 2007; FRANCO, 2008; GAMA, 2012; FRADE, 2013).

Embora a regeneração do catalisador seja descrita por muitos autores, este processo não compete com a reação de fase 01 do reagente de Fenton, pois se processa em uma reação cerca de 280 vezes mais lenta, sendo então sua ocorrência vinculada ao excesso de peróxido de hidrogênio no meio. Ainda assim a regeneração do catalisador nesta etapa é dependente do gradiente de rotação no jar test.

O gradiente de rotação utilizado em tratamentos de águas residuárias para a mistura rápida varia de 250 a 1500 s^{-1} e para mistura lenta variam de 20 a 80 s^{-1} (DA SILVA, 2007). Neste trabalho o gradiente de velocidade utilizado para a mistura rápida foi de 300 s^{-1} e para

mistura lenta foi de 30 s⁻¹ baseados nos dados utilizados na Estação de tratamento de esgoto de Goiânia.

O gradiente de rotação no jar test influencia desde a formação do radical hidroxila até a regeneração do catalisador. Como a cinética da reação de fase 01 (equação 01) é uma cinética baixa comparada a outras reações que envolvem o radical hidroxila, é de interesse que a produção deste radical, seja de forma lenta, para evitar a sua competição por íons ferrosos (equação 10) e até mesmo sua recombinação radicalar regenerando o peróxido de hidrogênio (equação 17), visto que, a cinética destas duas últimas é acentuadamente mais elevada do que a equação 01 (SILVA, 2010).



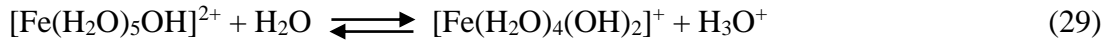
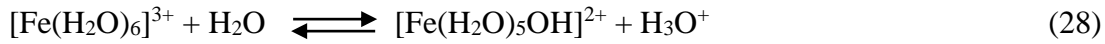
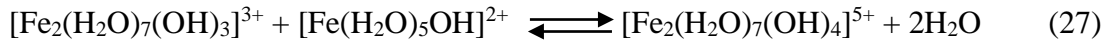
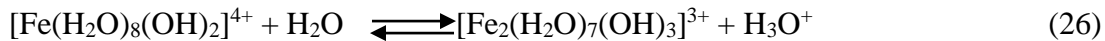
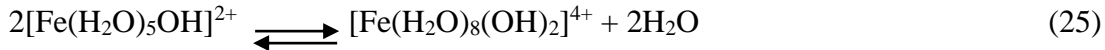
Outra reação possível de acontecer em meio ao processo é a decomposição do radical hidroperoxila por íons Fe³⁺, regenerando os íons Fe²⁺ formando gás oxigênio e íons H⁺ como mostra a equação 14.



Além de regenerar o catalisador, esta reação contribui para a acidificação do meio, que, de acordo com a reação de fase 01 da reação de Fenton é necessária para a neutralização de íons hidroxilas, formados na decomposição do peróxido de hidrogênio, para aumentar a formação do radical hidroxila (WU et al., 2011).

Com relação à análise de turbidez é possível observar que o aumento excessivo da concentração de Fe²⁺ promove uma diminuição na eficiência de sua remoção, observada no gráfico da figura 02 a partir da concentração em torno de 44,23mgL⁻¹ de Fe²⁺. Este comportamento se justifica pela oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺ que, pela hidrólise em solução aquosa forma hidróxidos insolúveis, que conferem ao efluente um aumento na turbidez quando não sedimentado adequadamente (PEREIRA, 1998).

Com relação à análise de absorvância uma queda em sua remoção é observada com o aumento excessivo na concentração de Fe²⁺. O aumento destes íons promove uma desproporcionalidade entre [Fe²⁺] e [H₂O₂] e matéria orgânica favorecendo a formação de hidróxidos aquo-ferrosos e férricos a partir da hidrólise, como mostram as equações 25, 26, 27, 28, 29 e 31, que promovem uma turvação acentuada de cor característica ao tratado, aumentando a absorção no comprimento de onda analisado (400 nm) (GOMES, 2009).



Diante das discussões realizadas a concentração de 22,12mg.L⁻¹ de Fe²⁺, com redução de 82,56% de DQO, 95,74% de absorvância e 97,33% de turbidez, foi considerado o valor de melhor resultado. Importante ressaltar que em tratamento de efluentes deve-se levar em consideração os resultados que se mostraram satisfatórios, mas sempre com a menor concentração possível de reagentes químicos, pois segundo a resolução CONAMA 430 de 2011, a quantidade de ferro no efluente tratado para lançamentos em corpos hídricos (por exemplo) não pode ultrapassar o valor de 15mg.L⁻¹.

No entanto a formação destes complexos caracteriza a integração da tecnologia coagulação/floculação ao reagente de Fenton, visto que estes complexos possibilitam a formação de um floco mais coeso, que, por sedimentação arrasta consigo boa parte dos contaminantes orgânicos. Assim com a elevação do pH, a precipitação de hidróxidos acentua este efeito, possibilitando uma redução mais eficiente tanto dos valores de turbidez quanto da absorvância.

No entanto é importante ressaltar também que a dosagem ideal na concentração de Fe²⁺ também se faz necessária no processo de coagulação/floculação, visto que, o excesso de ferro no efluente pode promover o excesso de cargas positivas, que tem potencial para estabilizar novamente o sistema coloidal, impedindo a formação do floco e afetando diretamente a eficiência na remoção dos valores dos parâmetros analisados (CAMPOS e BRITO, 2014).

7.1.3 Efeito do valor de pH

Após a otimização da concentração de Fe²⁺ para o reagente de Fenton, foi realizada a otimização do pH, variável determinante na interface existente entre coagulação/floculação e oxidação química, visto que é a partir do valor ótimo do pH que o processo pode ser conduzido para uma das duas tecnologias, ou mesmo para a integração de ambas.

Segundo MARTINS e colaboradores 2012, em pH abaixo de 2,5, o excesso de íons H^+ promove o sequestro de radicais hidroxilas diminuindo a eficiência do tratamento. Segundo GAMA (2012) a faixa ótima de pH para o reagente de Fenton é de 2,5 a 3,0, contudo, esta faixa de pH é relacionada a uma relação coerente entre concentração de Fe^{+2} , peróxido de hidrogênio e matéria orgânica.

Além destes efeitos, em pH extremamente ácido, a elevada concentração de H^+ promove a reação deste com o peróxido de hidrogênio formando o íon oxônio $H_3O_2^+$, como mostra a equação 32, diminuindo substancialmente a reatividade do H_2O_2 com Fe^{+2} (WU et, al., 2011).



Nesta etapa do tratamento a concentração de Fe^{+2} foi mantida constante, no valor de $22,12 \text{ mg.L}^{-1}$, melhor valor otimizado para a concentração do catalisador, a concentração de peróxido de hidrogênio em 500 mg.L^{-1} e o pH verificado na faixa de 3,0 a 7,0, como mostra o gráfico da figura 03.

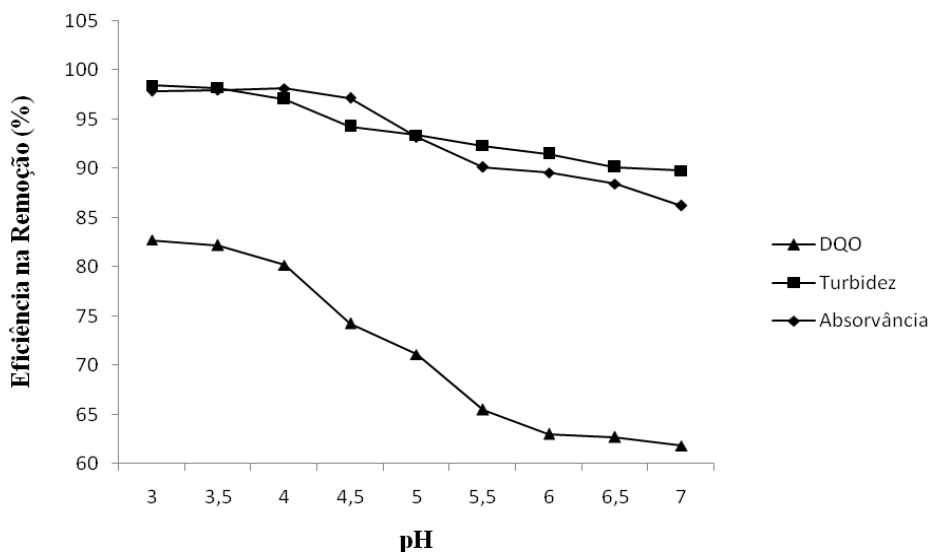
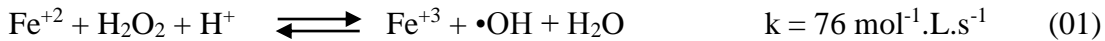


Figura 03 – Efeito do pH na remoção da DQO, turbidez e absorvância pelo tratamento com reagente de Fenton ($H_2O_2 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$; $Fe^{+2} = 22,12 \text{ mg.L}^{-1}$)

Para os valores de pH de 3,0 a 4,0, a remoção de DQO apresentou uma eficiência acima de 80% e acima destes valores até pH 7,0 a eficiência na remoção da matéria orgânica sofre uma diminuição de 18,39%. Nestas condições (eficiência acima de 80%) a relação entre $[Fe^{+2}]$ e $[H_2O_2]$ é de 1,0:22,6. RAGASSON 2013 especifica que a relação típica de $[Fe^{+2}]$ e $[H_2O_2]$ situa-se na faixa de 1:5 a 1:10 para maior eficiência do reagente de Fenton, no entanto,

no mesmo trabalho é referenciado que tal relação depende especificamente da natureza do efluente e de sua carga orgânica.

A elevada diferença entre as concentrações destes reagentes comprova o caminho da reação sendo conduzido ao processo Fenton. A diminuição da eficiência na remoção da DQO se justifica pela ação do pH, que, em condições próximas da neutralidade, promove a diminuição dos íons H^+ , diminuindo a eficiência na produção do radical hidroxila. A eficiência do reagente de Fenton passa pela formação do radical hidroxila mostrada na equação 01, e, o aumento de íons H^+ em pH ácido promove o consumo de íons OH^- exercendo um deslocamento na equação 01 na direção da formação do radical hidroxila (TAO et al., 2013).



Em pH próximo da neutralidade o peróxido de hidrogênio é instável e sofre decomposição, conforme equação 33, o que também diminui a produção de $\bullet OH$ justificando a diminuição na eficiência na remoção da DQO (WU et al., 2011).

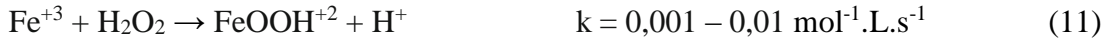


Tanto a absorvância quanto a turbidez apresentaram valores acima de 95% na faixa de pH de 3,0 a 4,5. A partir de 4,5 a eficiência na remoção destes dois parâmetros sofre uma redução. O motivo desta redução se explica pela ação do pH sobre os íons ferrosos, que, em pH neutro são hidrolisados formando complexos que possuem absorvância acentuada em 400nm e promovem uma coloração característica ao efluente tratado, resultando também na formação de flocos de hidróxidos que tem potencial para aumentar o valor de turbidez do meio.

No entanto, mesmo com eficiência destes dois parâmetros sofrendo uma diminuição com o aumento do pH a eficiência se mantém acima de 60%. O elevado percentual se justifica pela dualidade do tratamento via reagente de Fenton: oxidação química e coagulação/floculação. Em pH próximo da neutralidade, os complexos de ferro formados acentuam o poder coagulante do tratamento, formando flocos, que, por sedimentação, transportam consigo grande porcentagem da matéria em suspensão no efluente (YANG et al., 2009).

Em concentrações adequadas, o peróxido de hidrogênio reage com íons férricos, de acordo com as equações 11 e 12, regenerando o catalisador Fe^{+2} e acidificando o meio. Embora a cinética desta reação de fase 02 seja menor que a cinética da reação de fase 01, a

relação adequada entre reagentes favorece o processo, o que deixa o pH do efluente tratado impróprio para lançamento em corpo receptor, necessitando de um tratamento final antes do descarte (pH final após o tratamento igual à 3,17).



A resolução CONAMA 430 de 2011 estabelece como padrão para lançamento de efluentes em corpos hídricos um pH na faixa de 5,0 a 9,0, logo, o valor 4,0 de pH foi considerado ótimo para o tratamento proposto, visto que, mesmo com a acidificação ocorrida no processo, este valor não necessita de uma concentração significativa de reagente químico para posterior ajuste a fim de atender à legislação vigente.

7.1.4 Efeito da concentração de H_2O_2

Definidas as duas primeiras variáveis, Fe^{+2} e pH, a etapa final da otimização consiste em determinar a concentração “ótima” de peróxido de hidrogênio, pois este, sob catálise de íons ferrosos, alimenta a formação do radical hidroxila que oxida a matéria orgânica (PEREIRA et. al., 2011).

Para este ensaio, a concentração de Fe^{+2} , já otimizada anteriormente foi mantida constante em $22,12 \text{ mgL}^{-1}$ e o pH em 4,0. Os valores experimentais variaram em uma faixa de 150 a 1100 mgL^{-1} , como mostra a figura 04.

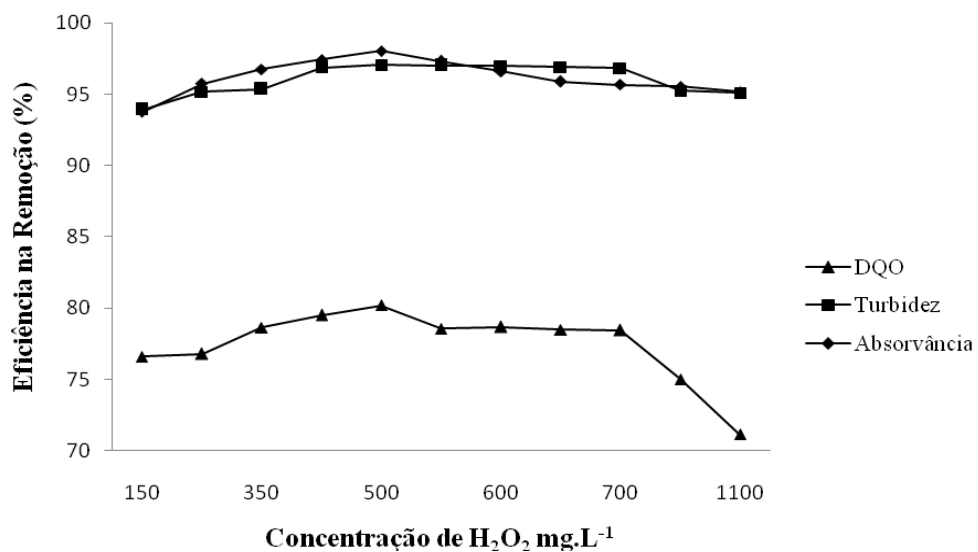


Figura 04 – Efeito da concentração de H_2O_2 na remoção da DQO, turbidez e absorvância pelo tratamento com reagente de Fenton ($\text{Fe}^{+2} = 22,12 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 4,0)

A análise gráfica apresenta que mesmo com uma remoção acima dos 75%, a eficiência na remoção da DQO situa-se em valores inferiores ao valor alcançado em 500mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Nesta concentração a remoção dos três parâmetros apresentou maior eficiência, sendo que DQO apresentou uma redução de ordem de 82,56%, a turbidez de 97,33% e a absorvância de 95,74%. Após esta concentração de H₂O₂ (500mg.L⁻¹), a eficiência na remoção começa a diminuir, comprovando o efeito negativo da elevada concentração de peróxido de hidrogênio no meio.

Em elevadas concentrações o peróxido de hidrogênio compete com o substrato orgânico pelo radical hidroxila, agindo como um interceptador, formando o radical hidroperoxila, que por possuir menor potencial de oxidação (1,48eV) do que o radical hidroxila (2,8eV) diminui a eficiência do reagente de Fenton (equação 16) (ELMOLLA e CHAUDHURI, 2011).



Um quadro secundário provocado pelo aumento na concentração de peróxido de hidrogênio é o excesso de radicais hidroxilas, que podem reagir entre si por recombinação radicalar, como mostra a equação 17, regenerando o peróxido de hidrogênio e diminuindo a eficiência do reagente de Fenton (GUO et al., 2010). De acordo com a cinética das reações 16 e 17, a reação 17 se processa em uma maior velocidade, sendo mais provável a ocorrência da reação radicalar do que a decomposição do peróxido de hidrogênio pela reação com o radical hidroxila.



A partir da otimização do reagente de Fenton para o efluente simulado de filtro solar, a relação “ótima” entre Fe⁺² e peróxido de hidrogênio foi de 1:22,6. Uma relação com uma diferença elevada a favor da concentração de peróxido de hidrogênio. Com isso, após a otimização das variáveis que exercem influência direta no reagente de Fenton, as condições adequadas para o tratamento do efluente estudado foram:

[Fe⁺²] = 22,12mgL⁻¹, [H₂O₂] = 500mgL⁻¹ e pH = 4,0. Sendo que após o tratamento o valor do pH final foi de 3.17.

7.1.5 Parâmetros analisados

No efluente simulado bruto e no efluente simulado tratado via reagente de Fenton foram realizados alguns estudos analíticos referentes aos parâmetros ambientais tais como:

DQO, Turbidez, Absorvância, Oxigênio Dissolvido (OD), pH, Carbono Orgânico Total, Óleos e Graxas, Sólidos Suspensos Totais, Surfactantes, Condutividade, Ferro Total e Peróxido de hidrogênio residual que podem ser visualizados na Tabela 07. Após a disposição das análises foi realizada uma comparação entre os valores obtidos e os valores especificados pela resolução CONAMA n. 430 DE 2011.

Tabela 07 – Comparação dos parâmetros analisados entre o efluente simulado “bruto” e o tratado com relação às normativas da Resolução CONAMA 430-2011.

Parâmetros	Efluente simulado “bruto”	Efluente simulado tratado	Redução (%)	Resolução CONAMA 430
DQO mg.L ⁻¹	5123	893,45	82,56	Redução de 60% de DBO
Turbidez NTU	4966	146,8	97,33	Abaixo de 100NTU CONAMA 357/2005.
Absorvância	0,705 diluído 20 vezes	0,014 diluído 20 vezes	98	NE
OD mg.L ⁻¹	4,40	8,40	Aumento de 47,6	Acima de 4,0 mgL ⁻¹ CONAMA 357/2005
pH	5,70 → (4,0)	3,17 → 8,0	44,38	5,0 a 9,0
COT mg.L ⁻¹	377,36	32,09	91,49%	NE
Óleos e Graxas OG mg.L ⁻¹	310,00	1,00	99,67%	Até 70,00mg.L ⁻¹
Fenóis Totais mg.L ⁻¹	2,01	0,71	64,68%	0,50mg.L ⁻¹
SST mg.L ⁻¹	675,60	8,00	98,81%	20% remoção
Surfactantes mg.L ⁻¹	5,06	1,36	73,05%	2mg.L ⁻¹ Lei 14.675-SC
Condutividade μS.cm ⁻¹	37,80	208,00	Aumento 81,00%	NE
Ferro Total mg.L ⁻¹	NR	0,27	-----	15mg.L ⁻¹
H ₂ O ₂ residual mg.L ⁻¹	NR	0,17	-----	NE

NE: Não Existe

NR: Não Realizado

7.1.5.1 – Estudo da demanda química de oxigênio (DQO)

A remoção de DQO em termos percentuais foi satisfatória, no entanto, analisando o valor final da DQO do efluente tratado, este foi bastante elevado ($893,45\text{mg.L}^{-1}$). A resolução CONAMA 430 de 2011 não especifica um percentual ou valor de DQO para lançamento de efluentes em corpos hídricos, apenas para DBO, com uma redução mínima de 60% desta para uma adequação do efluente.

Morais e Fonseca (2013) afirma que o estado de Goiás limita a carga orgânica, de acordo com a SANEAGO, em 450mg.L^{-1} de DQO ou sua redução em 80% para lançamento de efluentes tratados em corpos hídricos. Como a redução obtida atinge valor 82,56%, o tratamento proposto se enquadra nas especificações das legislações estaduais para lançamento de efluente (SANEAGO/NBR 9800/1987).

Em tratamento de corantes de indústria de cosmético, Moraes (2010) obteve redução de 80,00% utilizando fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio em reator irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W como fonte ultravioleta, portanto, os resultados obtidos neste tratamento são considerados satisfatórios em termos de remoção de DQO, visto que o processo Fenton não necessita de equipamentos sofisticados como reatores para a fotocatalise e sistemas com radiação ultravioleta para o tratamento.

7.1.5.2 Análise de turbidez

A turbidez apresentou elevada diminuição, passando de 4966 NTU no efluente simulado bruto, para 146,8 NTU no efluente simulado tratado, atingindo uma eficiência na remoção de 97,33%. Esta remoção se justifica pela integração de tecnologias, Fenton e coagulação/floculação, promovendo a remoção de partículas em suspensão com maior eficiência.

Como descrito anteriormente, a hidrólise de íons Fe^{+2} produz uma série de complexos aquo-ferrosos que promovem a formação de um floco maior, aumentando a eficiência do processo de floculação. Segundo Brito (2012) na faixa de pH 4,0, que é a faixa de pH do tratamento deste efluente, a espécie predominante na forma de complexo é $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$. Este complexo é capaz de promover uma coagulação/floculação com a formação de flocos que reduzem a concentração de sólidos e matéria orgânica que irão sedimentar na forma de lodo.

A remoção da turbidez na maioria dos trabalhos realizados com o reagente de Fenton apresenta valores suficientemente elevados, o que se justifica tanto pela oxidação química

quanto pela coagulação/floculação que ocorre integrada ao reagente de Fenton. Borba e colaboradores (2014) em tratamento de poluentes oriundos de efluente de curtume, pelo reagente de Fenton alcançou uma redução de 90% deste parâmetro, sendo a turbidez do efluente cosmético industrial um valor de 8200 NTU, um valor elevado em comparação à turbidez do efluente simulado de filtro solar (4966 NTU).

Outro segmento industrial que gera uma quantidade significativa de efluente é o setor têxtil, que trabalha com uma quantidade elevada de corantes. CAMPOS e BRITO (2014) alcançaram uma remoção de 97% na turbidez utilizando um tratamento via reagente de Fenton para efluente têxtil, uma redução elevada que se equipara com a redução alcançada neste trabalho, embora as concentrações dos reagentes e matriz contaminante se apresentem em valores e composições diferentes.

Vale ressaltar ainda que no efluente têxtil utilizado por Campos e Brito (2014) a turbidez do efluente bruto apresentou valor de 150 NTU e no tratado 4 NTU, valores bem inferiores aos valores do efluente cosmético abordado neste trabalho (4966,0 – 146,8NTU), o que justifica a facilidade de adequação às resoluções que dispõem sobre lançamentos de efluentes.

Para verificar a otimização do tempo de sedimentação, após agitação via jar test, um estudo da turbidez em função do tempo foi realizado. A primeira alíquota foi retirada no tempo zero de sedimentação, após os 6 minutos e 30 segundos de agitação. A partir daí as amostras foram coletadas a cada 5 minutos durante 40 minutos, como mostra o gráfico da figura 5.

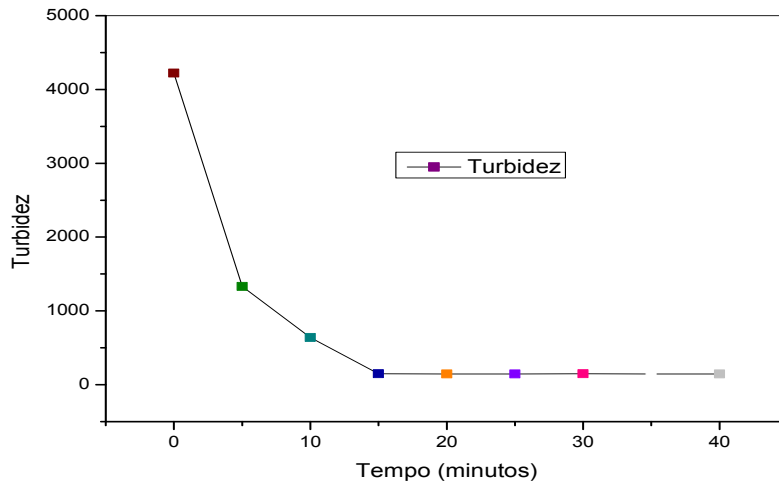


Figura 05 – Estudo da remoção da turbidez pelo tratamento com reagente de Fenton ($[\text{Fe}^{+2}] = 22,12\text{mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500\text{mg.L}^{-1}$ e pH 4,0) a partir do tempo zero de sedimentação

O valor inicial de 4966 NTU para o efluente simulado “bruto” sem tratamento diminuiu durante a mistura rápida e lenta no Jar Test, apresentando um valor de 4223 NTU no tempo zero de sedimentação. Pela análise gráfica da figura 04 é possível observar que do tempo zero até 15 minutos houve uma remoção da turbidez, atingindo um valor de 148,8 NTU, reduzindo 97,33%. A partir de 15 minutos, não é observada uma redução significativa, permanecendo praticamente constante o valor da turbidez.

Após o tratamento via reagente de Fenton em um tempo total de 60 minutos realizou-se a pesagem da massa de lodo gerada cujo valor foi de 190 g.L^{-1} . Importante ressaltar que este lodo ainda contém grande quantidade de água porque o mesmo não passou por um processo de adensamento por gravidade, centrifugação ou filtros prensas etapas fundamentais para a eliminação da água.

Segundo Mallmann (2013) cerca de 70 a 95% do lodo gerado em efluentes tratados via coagulação/floculação é formado por água. Em tratamento de efluente derivado da lavagem de veículos aplicando coagulação/floculação, a quantidade de lodo formado variou de 110 a 250 mL.L^{-1} .

7.1.5.3 Análise de oxigênio dissolvido

A análise de oxigênio dissolvido (OD) no efluente simulado bruto mostrou um valor de $4,40\text{mgL}^{-1}$, valor justificado pela elevada carga orgânica presente no efluente como mostra a composição do filtro solar. Após o tratamento, a concentração de oxigênio dissolvido final foi de $8,40\text{mgL}^{-1}$, caracterizando um aumento de 47,60% deste parâmetro.

Uma via que justifica o aumento da concentração de O₂ no tratado está nas reações intermediárias do processo Fenton. Uma vez em solução, o radical hidroperoxila formado na reação de fase 02 durante a regeneração do catalisador promove a redução de íons férricos a íons ferrosos formando gás oxigênio e acidificando o meio (equação 14)



De acordo com FRADE (2013) o radical hidroperoxila ainda passa pelo processo de decomposição gerando o radical superóxido (O₂•⁻), que, por estar envolvido no ciclo de óxido redução entre Fe⁺² e Fe⁺³, também promove o aumento da concentração de O₂ no tratado (equações 34,35 e 36).



Além disso, o peróxido de hidrogênio residual em seu processo de decomposição durante o tratamento térmico libera água e gás oxigênio, aumentando a concentração OD no efluente tratado.

7.1.5.4 Análise de pH

O valor de pH inicial do tratamento foi mantido em valor 4,0 como otimizado segundo o gráfico da figura 03. O valor do pH sofre alteração durante o tratamento via reagente de Fenton pela ação de íons H⁺ liberados durante o processo de regeneração do catalisador (equações 11 e 12) atingindo no final do tratamento valor de 3,17. Outras reações que promovem a liberação de íons H⁺ em solução são a decomposição do radical hidroperoxila (equação 34), e a redução dos íons férricos a íons ferrosos pela ação do radical hidroperoxila (equação 14) (YANG et al., 2009).



Como a constante cinética da reação 14 é maior do que a reação 34, a via de regeneração do catalisador com posterior liberação de gás oxigênio é a que melhor justifica a acidificação do meio.

Este tratamento, quando aplicado em escala real, necessitará de uma neutralização do pH do efluente tratado a fim de uma adequação à resolução CONAMA 430 de 2011, que exige uma faixa de pH de 5,0 a 9,0 para descarte.

7.1.5.5 Estudo da absorvância

A análise absorvância apresentou uma redução de 95,74% no comprimento de onda de máxima absorção 400nm. Esta redução foi obtida após o fim do tratamento, que inclui os 6 minutos e 30 segundos de agitação, 60 minutos de sedimentação e 40 minutos de tratamento térmico, mais 120 minutos de repouso; totalizando um tempo de 226 minutos e 30 segundos.

Para a verificação da eficiência do tratamento, um estudo da absorvância em função do tempo foi realizado com a finalidade de determinar o tempo “ótimo” de sedimentação considerando as bandas de absorção. A análise foi realizada na faixa de 200 a 800nm em intervalos de 20nm. As amostras foram coletadas do jar test após os 6 minutos e 30 segundos de agitação partindo do tempo zero até 60 minutos de sedimentação em intervalos de 5 minutos resultando na análise gráfica da figura 06.

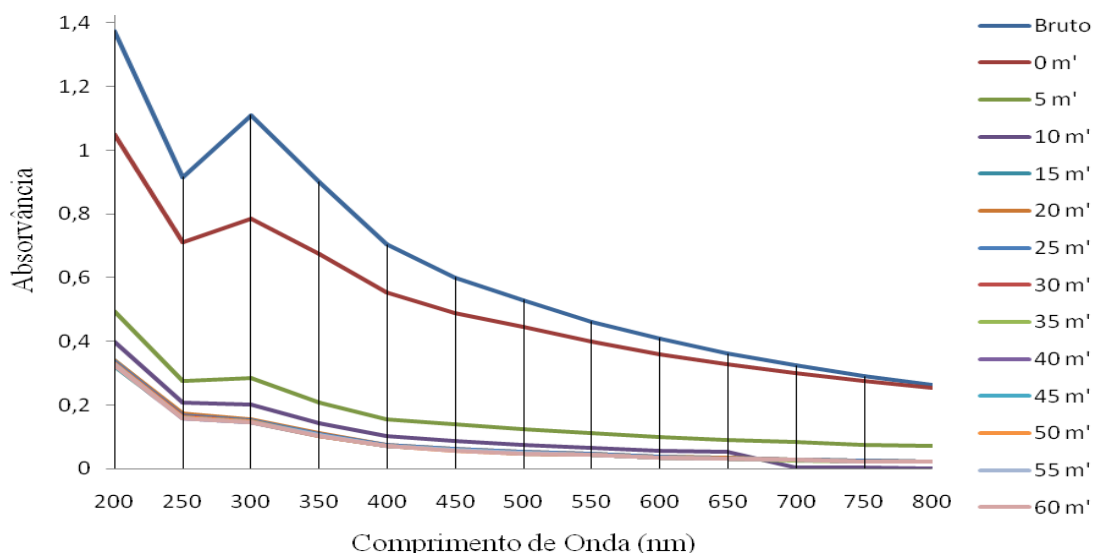


Figura 06 – Estudo da remoção da cor pela análise de absorvância (200-800 nm) no tratamento com reagente de Fenton ($\text{Fe}^{+2} = 22,12\text{mgL}^{-1}$; pH 4.0; $\text{H}_2\text{O}_2 = 500\text{mgL}^{-1}$), de 5 em 5 minutos durante 60 minutos de tratamento.

A diminuição da intensidade da banda de absorção, em comprimento de onda a cerca de 400nm a 500nm, indica a diminuição de grupos cromóforos, fato evidenciado pela diminuição da cor. Nesta faixa os cromóforos índigo e azo absorvem fortemente. De acordo com a composição do filtro solar, ilustrada na tabela 02, o cromóforo presente em acentuada concentração é o índigo, caracterizado pelo número expressivo e insaturações nas moléculas (SALGADO et al., 2009).

Segundo RIBEIRO e colaboradores (2013), como dito anteriormente as bandas com máximo na região do ultravioleta são atribuídas à transição de $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes a sistemas com anéis aromáticos que de acordo com a composição do filtro solar, está presente em quantidade significativa no efluente. Após o tratamento a redução da banda de absorção em 200nm alcançou 76,29%.

De acordo com o estudo das curvas de absorvância da figura 07, observa-se que após o tempo de 15 minutos as bandas de absorção sofrem pequenas diminuições, dando a este tempo de tratamento a condição “ótima” para esta etapa do processo. Então somados os 6 minutos e 30 segundos de agitação no jar test, o tempo total “ótimo” para o tratamento no jar test foi de 21 minutos e 30 segundos, no que se refere à diminuição da absorvância.

7.1.5.6 Análise de ferro solúvel total

Durante a otimização do tratamento via reagente de Fenton para o efluente simulado de filtro solar a concentração “ótima” de Fe^{+2} utilizada foi de $22,12\text{mg.L}^{-1}$, uma quantidade relativamente baixa, frente a concentrações utilizadas em tratamento de efluentes. Contudo, para uma adequação à disposição da legislação CONAMA 430 de 2011, a quantidade de ferro em efluentes tratados deve conter no máximo 15mg.L^{-1} .

O valor de $0,27\text{mg.L}^{-1}$ é bem inferior ao valor relacionado pela resolução CONAMA 430 de 2011. Esta baixa concentração verificada é decorrente do tratamento térmico com pH 8.0. Neste valor de pH, ocorre a precipitação dos íons férricos na forma de hidróxidos insolúveis, separados por sedimentação na forma de lodo.

De acordo com Moruzzi (2012) a baixa concentração de ferro em solução está relacionada com a formação de compostos coordenados entre seus íons e a matéria orgânica, que após o processo de coagulação/floculação sedimentam na forma de lodo. Moruzzi relata ainda que complexos formados a partir da forma oxidada (Fe^{+3}) possuem maior estabilidade do que a forma reduzida (Fe^{+2}), aumentando a eficiência da coagulação/floculação e diminuindo a concentração de ferro total no efluente tratado após a elevação do pH.

7.1.5.7 Análise de peróxido de hidrogênio residual

A análise de peróxido de hidrogênio residual classifica-se como importante etapa do tratamento de efluentes via reagente de Fenton, visto que este reagente alimenta a formação do radical hidroxila para a decomposição da matéria orgânica. No entanto, o excesso de peróxido de hidrogênio não decomposto cataliticamente durante o processo Fenton pode mascarar a análise de DQO no efluente tratado final (SUBTIL et al., 2009).

Após análise do efluente pós tratamento térmico a 80°C por 40 minutos a concentração de peróxido de hidrogênio residual foi verificada com valor de 0,17mg.L⁻¹. O valor baixo desta análise se justifica pela decomposição do peróxido de hidrogênio em temperaturas elevadas (VOLL, 2008).

7.1.5.8 Análise De Carbono Orgânico Total (COT)

A análise de carbono orgânico total compreende uma das análises mais importantes para processos de tratamento de efluentes. Aquino e colaboradores (2006) relatam sobre a relação existente entre COT e DQO, onde, uma elevada relação COT/DQO indica uma elevada carga orgânica no efluente ou mesmo um elevado número médio de oxidação do carbono (MOC). Ainda segundo Aquino e colaboradores o MOC é influenciado diretamente por grupos de heteroátomos ou insaturações existentes no composto orgânico, e, um valor baixo do MOC é indicativo de poucas insaturações e poucos grupos de heteroátomos no composto.

Relacionando o valor da DQO (5123mg.L⁻¹) com o valor do COT (377,36mgL⁻¹) para o efluente simulado “bruto”, o valor obtido na relação COT/DQO foi de 0,07. Após o tratamento, com DQO e COT atingindo valor de 893,45 mgL⁻¹ e 32,09 mgL⁻¹ respectivamente, a relação COT/DQO diminui para 0,03, indicando uma diminuição acentuada do MOC, que é indicativo da destruição de grupos de heteroatômicos e insaturações.

A redução de COT em 91,49% corrobora com resultados obtidos por Perdígón-Melon e colaboradores (2010), com uma redução de 96,70% aplicando um tratamento similar em água residuária de uma indústria de cosmético. No entanto para aplicação do reagente de Fenton, Perdígón-Melon e colaboradores (2010) utilizaram um concentração de Fe⁺² de

170,4mg.L⁻¹, valor sete vezes maior do que a concentração “ótima” utilizada neste trabalho (22.12mgL⁻¹).

7.1.5.9 Análise de óleos e graxas

A análise de óleos e graxas revelou uma redução de 99,67%, valor significativo em termos percentuais. Os valores diminuíram de 310mg.L⁻¹, no efluente simulado “bruto”, para 1mg.L⁻¹ no efluente simulado tratado. O resultado obtido de 1mg.L⁻¹ é bem inferior ao valor limite disposto na resolução CONAMA 430 (2011) de 70mg.L⁻¹. Embora óleos e graxas sejam cadeias de difícil mineralização, o elevado índice de remoção pode ser justificado pela formação de lodo na integração da tecnologia Fenton e Coagulação/Floculação.

De acordo com SALAZAR (2009) a presença de óleos e graxas no efluente possui a característica de elevar consideravelmente a DBO e DQO pelo consumo do pouco oxigênio dissolvido no efluente, e sua remoção, de acordo com a recomendação das legislações deve atingir valores próximos de 100%. A remoção deste parâmetro, segundo MENESES e colaboradores (2012), é importante para o tratamento biológico, visto que a elevada concentração deste dificulta a aeração com a formação de uma fina camada superficial na água.

Compostos emulsificantes utilizados na manipulação do filtro solar promovem a formação de uma suspensão coloidal, visto que óleos e graxas são praticamente insolúveis em água. A partir da diminuição do potencial Zeta, provida pela neutralização das cargas negativas das partículas coloidais, a desestabilização destes promove a separação de óleos e graxas que se incorporam ao lodo formado e sedimentam pela força gravitacional (QUEIROZ, 2005).

7.1.5.10 Análise de sólidos suspensos totais (SST)

O efluente simulado de filtro solar apresentou uma concentração de SST de 675,6mgL⁻¹, fato justificado pelo elevado valor de turbidez. Segundo Silva e colaboradores (2008) um valor elevado na concentração de Sólidos Suspensos Totais reflete diretamente na Turbidez, pois os mesmos impedem a passagem dos raios de luz pelo efluente conferindo um caráter opaco ao mesmo.

Ainda segundo Silva e colaboradores (2008) o excesso de Sólidos Suspensos Totais em recipientes aquáticos promove o bloqueio da luz solar, impedindo a fotossíntese da vegetação submersa e algas promovendo uma diminuição do oxigênio dissolvido no meio

aquático, o que torna importante a diminuição do valor deste parâmetro no efluente.

Segundo a resolução CONAMA 430 (2011), a eficiência na remoção de sólidos suspensos totais deve atender a taxa mínima de 20% após desarenação. No tratamento realizado com o efluente simulado de filtro solar, a remoção de sólidos suspensos totais atingiu remoção de 98,81%, o que qualifica o tratamento, como altamente eficaz para a remoção deste parâmetro.

De acordo com Morávia e colaboradores (2011), o lodo gerado transporta consigo grande parte dos sólidos totais, existindo assim a possibilidade de uma elevada carga orgânica não degradada na parte sedimentada. Ainda de acordo com Morávia, uma elevada concentração de sólidos suspensos totais no efluente tratado, é um indicativo da existência matéria orgânica não degradada pela oxidação química ou mesmo não sedimentada pela coagulação/floculação. O que não é o caso do tratamento em questão, já que, a concentração final de sólidos suspensos totais após o tratamento foi de 8 mgL^{-1} , uma concentração relativamente baixa.

7.1.5.11 Análise de surfactantes

A presença de surfactantes em efluentes acarreta no mesmo, uma baixa degradabilidade, visto que estes são compostos orgânicos de cadeias complexas de difícil mineralização (JUNIOR, et al., 2013).

Estes compostos presentes nos rios são responsáveis pela formação de grandes quantidades de espuma, que além de afetar diretamente algumas propriedades físico-químicas e biológicas, ainda acumulam e permanecem no meio ambiente por um longo tempo. Em contato com as células dos organismos vivos, estes compostos promovem a diminuição da hidrofobicidade, o que promove a super-hidratação. Podem promover ainda a supressão de processos metabólicos com evolução para necrose celular (CARRASCHI et al.,2012).

A análise deste parâmetro para o efluente simulado “bruto” apresentou um valor de $5,07 \text{ mg.L}^{-1}$. Após o tratamento, o valor deste parâmetro foi para $1,36 \text{ mg.L}^{-1}$, apresentando uma redução de 73%. Este valor atingido com o tratamento atende à Lei Nº 14.675 de Santa Catarina de 13 de abril de 2009, a qual especifica valor de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ de surfactantes para lançamento de efluentes.

7.1.5.12 Análise de condutividade

A análise de condutividade para o efluente simulado “bruto” revelou um valor de $37,8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, após o tratamento via reagente de Fenton, este valor teve um aumento, sendo verificado em $208 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Este aumento caracterizou um percentual de 81%, o que pode ser justificado pelo excesso de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} em solução aquosa e pela acidificação natural ocasionada pelo processo Fenton.

Um aumento na condutividade representa um aumento de compostos iônicos solúveis, o que pode influenciar na morte de determinados organismos. No entanto este aumento da condutividade ainda mantém o efluente com características de águas superficiais (Faixa de condutividade para águas superficiais $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $1 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) (ARANTES, et. al., 2013).

7.1.6 Análise de Fenóis Totais

A análise de fenóis totais no efluente simulado “bruto” revelou uma concentração de $2,01 \text{mgL}^{-1}$ deste parâmetro, o que mostra, mediante aos critérios de biomagnificação, toxicidade e persistência no ambiente, que o efluente “bruto” transporta consigo um perigoso contaminante orgânico. De acordo com Gama (2012), alguns compostos são bastante resistentes à oxidação química, como clorofenóis, aminas, alguns alcoóis, cetonas e parafinas.

Com o tratamento realizado, a concentração de fenóis totais reduziu de $2,01$ para $0,71 \text{mgL}^{-1}$, caracterizando uma redução de 64,68%. Esta redução, embora elevada não classifica o efluente tratado como adequado aos padrões de lançamentos segundo a resolução CONAMA 430 de 2011 que dispõe como padrão de lançamento de efluentes uma concentração máxima de $0,5 \text{mgL}^{-1}$ de fenóis totais.

Embora sejam contaminantes que apresentem um problema para o meio ambiente, sua decomposição via processos oxidativos avançados apresentam de forma geral elevados valores de remoção. Lourdes (2011) relata que tratamentos de compostos fenólicos via processo Fenton ou foto-Fenton apresentam praticamente total mineralização destes compostos, como o tratamento de efluentes de indústria petroquímica por Fenton e foto-Fenton que apresentaram uma remoção de 95% deste parâmetro.

Assim, Gomes (2009) relata que processos que envolvem catalisadores homogêneos como Fe^{+2} e Fe^{+3} possuem maior eficiência na mineralização de compostos fenólicos do que outros processos como a ozonização direta ou ozonização indireta O_3/UV .

Com o propósito de buscar uma maior porcentagem de remoção de fenóis totais no efluente em estudo, um tratamento final foi proposto e relatado na seção (2.0), onde o efluente tratado foi submetido a um tratamento fotoquímico assim que retirado do ensaio de Jar Test, utilizando o residual de Fe^{2+} e H_2O_2 em solução, caracterizando a reação conhecida como foto-Fenton.

7.1.7 Tratamento por Foto-Fenton

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

De acordo com GÓMEZ e colaboradores (2012), uma saída para minimizar o efeito inibidor da reação provocado pelo excesso de ferro no sistema é utilizar o Fe^{+3} , produto da oxidação do Fe^{+2} durante a catálise de decomposição do peróxido de hidrogênio, para gerar maior quantidade de radical hidroxila.

Uma forma de utilizar o residual de ferro total ($0,27\text{mg.L}^{-1}$) e de H_2O_2 ($0,17\text{mg.L}^{-1}$), ainda que uma proporção diferente do início do processo Fenton, na produção do radical hidroxila é a utilização do processo foto-Fenton. Este processo é caracterizado pela utilização da radiação na regeneração fotolítica de íons Fe^{+2} a partir de complexos de Fe^{+3} com a posterior geração de uma maior quantidade de radical hidroxila (equação 20) (CAMPO, et al., 2014).



Sob radiação o peróxido de hidrogênio sofre cisão homolítica produzindo de forma direta o radical hidroxila (equação 05) (CAMPOS, et al.; 2014).



Portanto a concentração após o processo Fenton de ferro total foi de $0,27\text{mg.L}^{-1}$ e H_2O_2 foi de $0,17\text{mg.l}^{-1}$ constituindo uma relação de 1,58:1 de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ para dar continuidade agora a reação fotoquímica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{vis}$ e via foto-Fenton $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2/\text{vis}$.

Para dar início aos estudos foi construído um planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, dois níveis e duas variáveis, com vazão controlada em 1000, 1200 e 1500mLmin^{-1} e a temperatura em 30/35, 40/45 e $50/55^\circ\text{C}$. De acordo com a tabela 08, os valores de remoção dos parâmetros absorvância, DQO e turbidez se mostraram satisfatórios.

Tabela 08 – Planejamento fatorial 2^2 com ponto central para tratamento via reação Foto-Fenton

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Vazão de Recirculação mL.min ⁻¹	1000	1200	1500
Temperatura	30/35	40/45	50/55
Ensaio	Vazão	Temperatura	% de Degradação Absorvância – pHf – DQO - Turbidez
1	-	-	98,80 – 3,04 – 82,90 – 96,50
2	+	+	91,70 – 3,10 – 81,50 – 94,90
3	-	+	93,70 – 3,02 – 84,00 – 96,30
4	+	-	90,00 – 3,18 – 77,40 – 92,50
5	0	0	92,20 – 3,05 – 84,00 – 94,00

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

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

Portanto para redução da concentração de fenóis totais de 0,710mgL⁻¹ para 0,184mgL⁻¹ e o devido enquadramento na legislação CONAMA 430/2011 foi necessário o tempo de 6 minutos e 30 segundos de agitação e 60 minutos de sedimentação no tratamento via reagente de Fenton e mais 60 minutos em reação via Foto Fenton, totalizando um tempo total de tratamento de 126 minutos e 30 segundos.

Durante a remediação do efluente em estudo, alíquotas foram retiradas a cada cinco minutos para verificação da absorvância em 400nm, e os resultados desta análise estão dispostos no gráfico da figura 07.

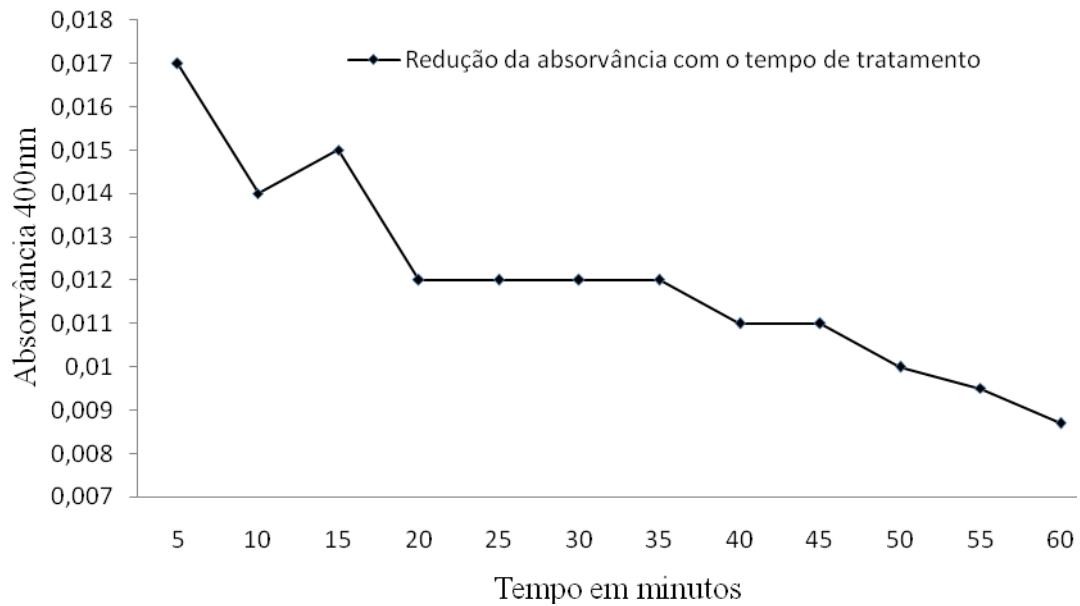


Figura 07 – Estudo da remoção da absorvância em função do tempo de tratamento por foto-Fenton com vazão de $1000\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em temperatura de 40°C , sob radiação utilizada na faixa do visível em pH 3,17.

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

Segundo Assalin e Silva (2006) a degradação do fenol se dá pela oxidação radicalar em solução aquosa com a formação de compostos intermediários que competem com a oxidação da matéria orgânica. Dentre os compostos intermediários se destacam as hidroquinona, benzoquinona e catecol.

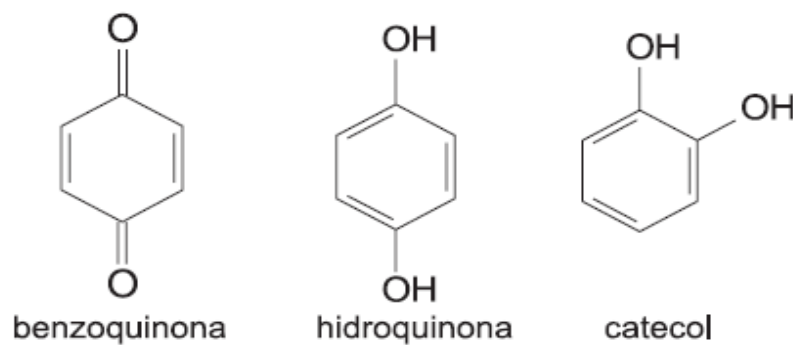


Figura 08 – Fórmulas estruturais da Benzoquinona, Hidroquinona e Catecol

Fonte: ASSALIN e SILVA, 2006.

De acordo com Britto e Rangel (2008), os compostos fenólicos são adsorvidos pelos sítios metálicos do catalisador (Fe^{+2}) e hidroxilados por uma reação redóx dando origem aos compostos intermediários, como mostra o mecanismo de reação representando na figura 09.

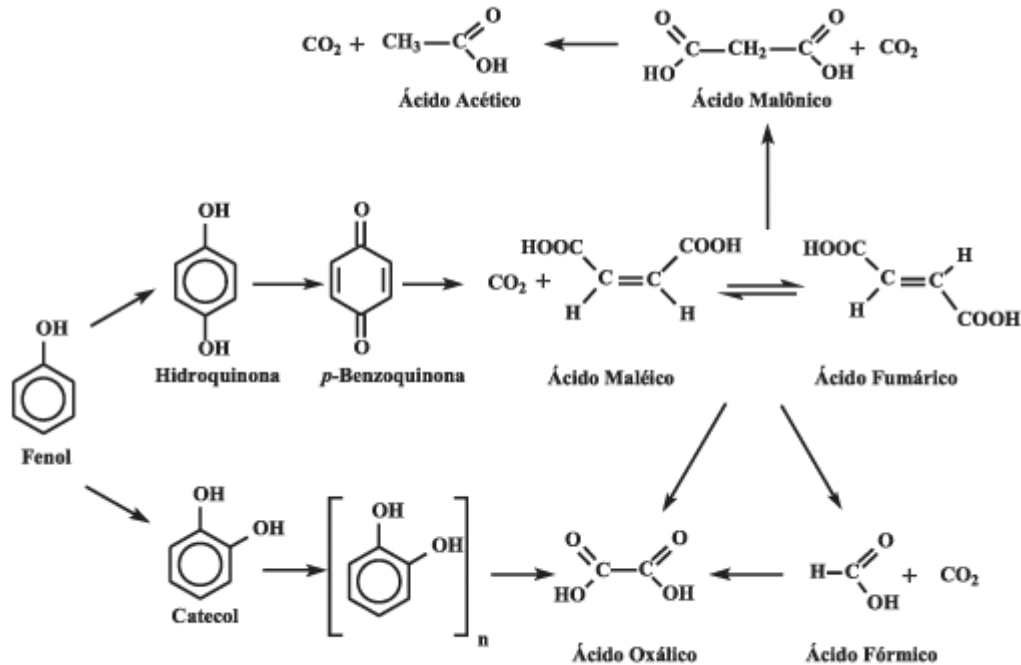


Figura 09 – Mecanismo de degradação do Fenol via hidroxilação redox
Fonte: Brito e Rangel, 2008.

Ainda segundo Britto e Rangel (2008) a oxidação do fenol segue um mecanismo radicalar com um período de indução que aumenta com o aumento da concentração do catalisador, sendo então a oxidação do fenol a etapa determinante para a velocidade da reação. Por isso, uma relação adequada entre concentração do catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio e matéria orgânica é caracterização fundamental na eficiência do tratamento.

De acordo com a figura 05 a absorvância diminui até 20 minutos e se mantém constante até o tempo de 35 minutos, comprovando o tempo necessário para degradação dos compostos intermediários formados. Após o tempo de 35 minutos a absorvância diminui significativamente chegando ao valor de 0,0087 no tempo de 60 minutos.

Após a otimização do tratamento via reagente de Fenton para o efluente simulado de filtro solar, e com os resultados obtidos, que atenderam as expectativas acerca da eficiência do tratamento, a proposta seguinte foi aplicar o procedimento ao efluente real, obtido diretamente em uma indústria cosmética. Contudo, vale ressaltar que um efluente real apresenta uma matriz bem mais complexa do que um efluente simulado, desde o princípio ativo até os aditivos utilizados na limpeza dos reatores.

7.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE “BRUTO” REAL DA LINHA DE PRODUÇÃO DO FILTRO SOLAR VIA REAGENTE DE FENTON

7.2.1 Otimização Do Tratamento Via Reagente de Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

A fim de verificar a viabilidade da aplicação do tratamento proposto em escala real, o procedimento foi otimizado no tratamento do efluente “bruto” real, obtido na mesma indústria que produz o filtro solar. Como procedimento de rotina, esta empresa manipula além de filtro solar, creme hidratante, loção corporal, óleo de girassol hidratado para tratamento de escaras entre outros.

Assim, mesmo sendo coletada uma amostra de efluente derivada da limpeza de reatores após a produção de filtro solar, a carga orgânica deste apresentou-se bem mais acentuada do que o efluente simulado, tendo como parâmetro a DQO, o que se justifica pelas impurezas impregnadas nas tubulações de escoamento na empresa.

Em um primeiro momento foi realizada uma caracterização deste efluente, o qual apresentou turbidez no valor de 5080 NTU, absorvância (400nm) 1,25 e DQO no valor de 9660mgL^{-1} , justificando a presença em sua composição de substâncias utilizadas em outras preparações, como por exemplo o óleo mineral.

A partir desta caracterização o tratamento via planejamento fatorial foi aplicado ao efluente real a fim de verificar a melhor condição reacional para o processo de otimização dos reagentes a serem utilizados. Esta etapa foi iniciada com o tratamento via coagulação/floculação.

Como o efluente real apresentou tanto uma DQO quanto uma turbidez mais elevada, em relação ao efluente simulado, as concentrações iniciais para Fe^{2+} e H_2O_2 foram fixadas em valores mais elevados, frente aos estudos realizados com o efluente simulado, como é mostrado na tabela 09.

Tabela 09 – Planejamento Fatorial 2², tecnologia coagulação/floculação com tempo de tratamento 66 minutos e 30 segundos. , com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.

Parâmetros	Variáveis		Redução dos valores da DQO (%)	Redução dos valores de Turbidez (%)	pH final
	(-)	(+)			
Concentração de Fe ⁺² (mg.L ⁻¹)	36,80	73,60	28,00%	52,00%	5,08
pH	6,00	8,00			
Testes	Fe ²⁺	pH			
1	+	+	28,00%	52,00%	5,08
2	+	-	30,00%	55,00%	6,12
3	-	+	23,00%	50,00%	6,82
4	-	-	21,50%	50,00%	6,08

A partir da análise da tabela 09 foi possível verificar um potencial promissor do tratamento via coagulação/floculação em ser eficiente para o tratamento do efluente real de filtro solar, evidenciado pelos valores percentuais alcançados nos testes 1 e 2, onde se alcançaram uma redução máxima da DQO de 30% e de turbidez de 55%.

No entanto, com os dados alcançados no tratamento do efluente simulado de filtro solar via reagente de Fenton demonstrou maior eficiência na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes; e como já dito anteriormente a coagulação/floculação é uma tecnologia que promove apenas uma mudança de fase do contaminante e não possui potencial para oxidação química, optou-se pela adição do peróxido de hidrogênio para promover o processo Fenton integrado ao tratamento já aplicado, coagulação/floculação.

No planejamento fatorial, referente à tabela 10, optou-se por diminuir a concentração de Fe²⁺ acreditando que o sinergismo com o H₂O₂ levaria a maiores eficiência de degradações da matéria orgânica, ao mesmo tempo, em que se utilizaria menor concentração de reagentes químicos possível.

Tabela 10 –Planejamento Fatorial 2³, reagente de Fenton com tempo de tratamento de 66 minutos e 30 segundos, com posterior tratamento térmico em pH 8.0 a 80°C por 40 minutos e repouso de mais 120 minutos. Tempo total: 226 minutos e 30 segundos.

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

Pela análise dos valores da tabela 10 foi possível observar que os testes 03 e 04 apresentaram elevados níveis de remoção tanto para a DQO quanto para a turbidez e absorvância. A partir dos percentuais de remoção observa-se que a eficiência do reagente de Fenton, nestas condições reacionais, pode estar sendo influenciada em maior efeito pela concentração de Fe⁺² e pelo pH, sendo a concentração de H₂O₂ o parâmetro que pode sofrer maior variação durante o processo de otimização.

Para melhor interpretação dos efeitos da combinação das variáveis no Planejamento Fatorial 2³ em relação à redução da DQO foi construído um diagrama geométrico em relação a esta análise (Figura 10). Pôde ser observado que o aumento da concentração de Fe²⁺ teve uma influência significativa no rendimento catalítico apresentando melhora em torno de 50,2% quando a concentração de Fe²⁺ passa de 9,2 mgL⁻¹ para 25,8 mgL⁻¹ no nível inferior (concentração H₂O₂ 500 mgL⁻¹) e rendimento de 52,0% no nível superior (concentração H₂O₂ 1000 mgL⁻¹).

Com o aumento da concentração H₂O₂ 500 mgL⁻¹ para 1000 mgL⁻¹ a eficiência do processo foi de 2% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 9,2 mgL⁻¹ e de 0,1% utilizando

uma concentração de Fe^{2+} de $25,8 \text{ mgL}^{-1}$. O valor do pH em 4,0 favoreceu o processo em 61,7% quando a concentração de Fe^{2+} é mais elevada ($25,8 \text{ mgL}^{-1}$).

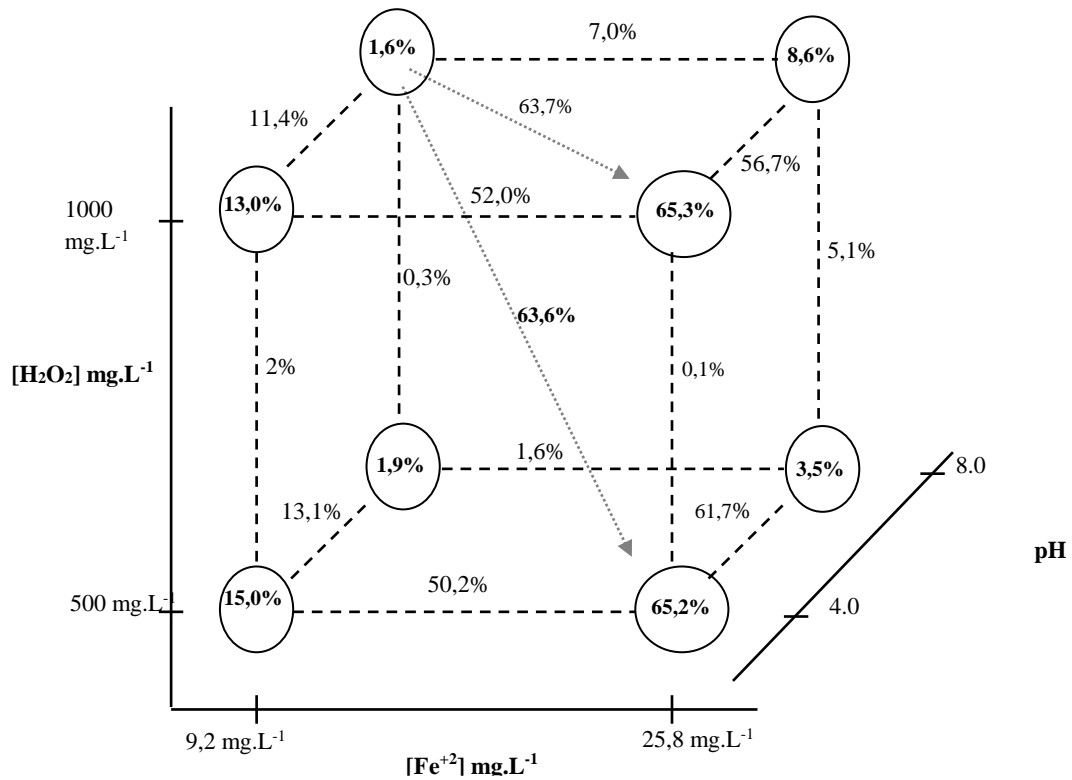


Figura 10 –Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da DQO para o tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar via Reação de Fenton: Variáveis estudadas: Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ mgL}^{-1}$, Concentração de $\text{Fe}^{2+} \text{ mgL}^{-1}$ e valores de pH.

Observando as condições do menor nível para concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ mgL}^{-1}$, e do maior nível para concentração de $\text{Fe}^{2+} (25,8 \text{ mgL}^{-1})$ e valor de pH 4,0 o rendimento foi em torno de 63,6%, indicando que estas condições são as ideais para o tratamento proposto.

No diagrama da figura 10 pode-se observar à melhor eficiência na remoção dos valores de turbidez apresentada nos testes 03 e 04, que foram realizados sob a maior concentração de Fe^{2+} .

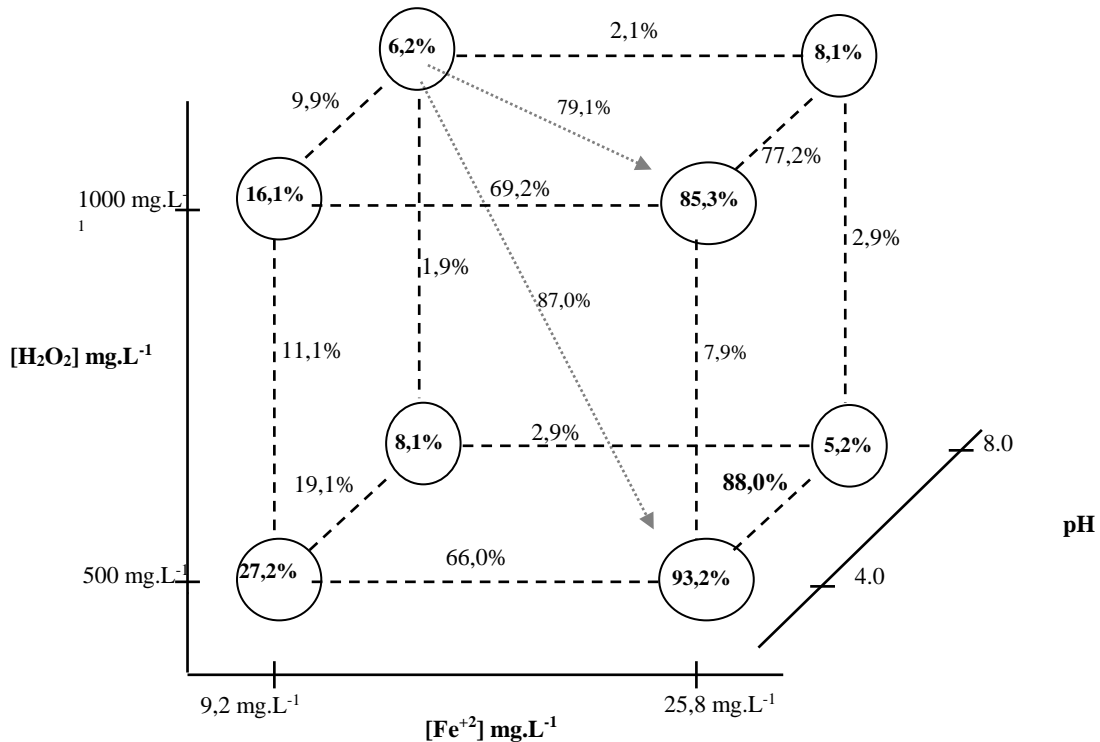


Figura 11 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da turbidez para o tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar via Reação de Fenton: Variáveis estudadas: Concentração de H₂O₂ mgL⁻¹, Concentração de Fe²⁺ mgL⁻¹ e valores de pH.

De acordo com o diagrama da figura 11 pôde ser observado que o aumento da concentração de Fe²⁺ teve uma influência significativa no rendimento catalítico apresentando um aumento na eficiência em torno de 66,0% quando a concentração de Fe²⁺ passa de 9,2 mgL⁻¹ para 25,8 mgL⁻¹ no nível inferior (concentração H₂O₂ 500 mgL⁻¹) e rendimento de 69,2% no nível superior (concentração H₂O₂ 1000 mgL⁻¹).

Com o aumento da concentração H₂O₂ 500 mgL⁻¹ para 1000 mgL⁻¹ a eficiência do processo foi de 11,1% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 9,2 mgL⁻¹ e de 7,9% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 25,8 mgL⁻¹. O valor do pH em 4,0 favoreceu o processo em 88,0% quando a concentração de Fe²⁺ é mais elevada (25,8 mgL⁻¹).

Observando as condições do menor nível para concentração de H₂O₂ 500 mgL⁻¹, e do maior nível para concentração de Fe²⁺ (25,8 mgL⁻¹) e valor de pH 4,0 o rendimento foi em torno de 88,0%, indicando que estas condições são as ideais para o tratamento proposto.

O diagrama da figura 12 traz a tendência da remoção da absorvância em relação aos experimentos do planejamento fatorial da tabela 10.

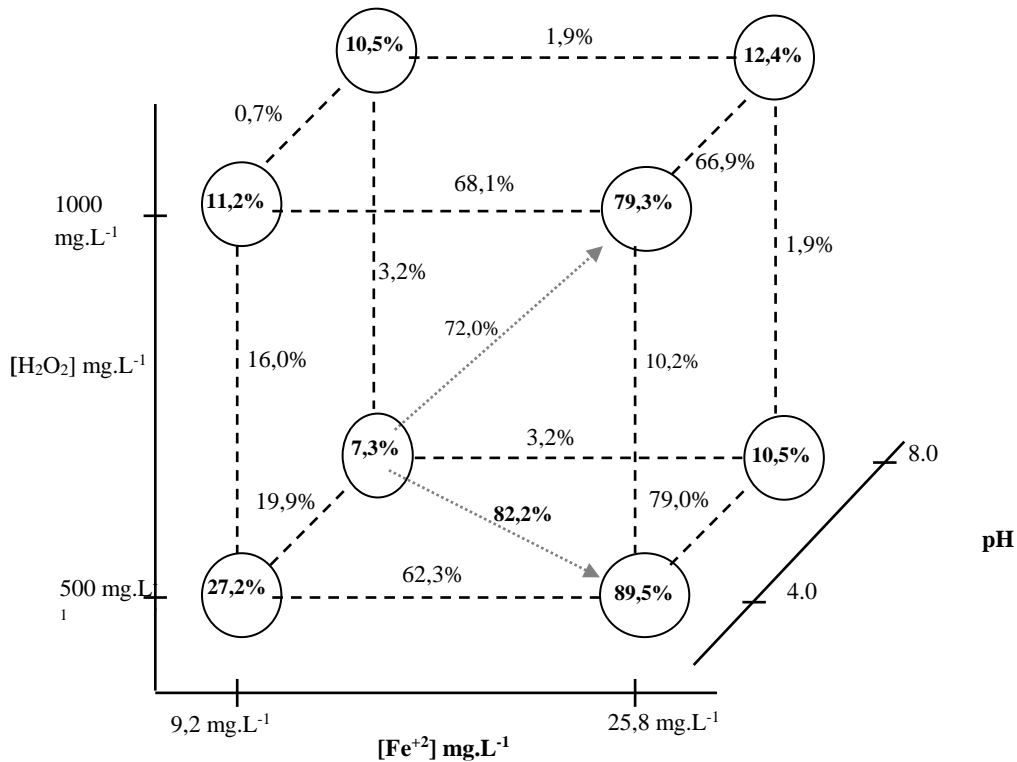


Figura 12 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da absorvância para o tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar via Reação de Fenton: Variáveis estudadas: Concentração de H₂O₂ mgL⁻¹, Concentração de Fe²⁺ mg.L⁻¹ e valores de

Pode ser observado que o aumento da concentração de Fe²⁺ teve uma influência significativa no rendimento catalítico apresentando melhora em torno de 62,3% quando a concentração de Fe²⁺ passa de 9,2 mgL⁻¹ para 25,8 mgL⁻¹ no nível inferior (concentração H₂O₂ 500 mgL⁻¹) e rendimento de 68,1% no nível superior (concentração H₂O₂ 1000 mgL⁻¹).

Com o aumento da concentração H₂O₂ 500 mgL⁻¹ para 1000 mgL⁻¹ a eficiência do processo foi de 16,0% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 9,2 mgL⁻¹ e de 10,2% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 25,8 mgL⁻¹. O valor do pH em 4,0 favoreceu o processo em 79,0% quando a concentração de Fe²⁺ é mais elevada (25,8 mgL⁻¹).

Observando as condições do menor nível para concentração de H₂O₂ 500 mgL⁻¹, e do maior nível para concentração de Fe²⁺ (25,8 mgL⁻¹) e valor de pH 4,0 o rendimento foi em torno de 82,2%, indicando que estas condições são as ideais para o tratamento proposto.

A partir da análise dos três diagramas foi possível observar a tendência na remoção dos valores dos três parâmetros, em ser conduzida para a maior eficiência com o reagente de Fenton, sob condições: concentração de Fe²⁺ de 25,8 mgL⁻¹, pH 4,0 e H₂O₂ 500 mgL⁻¹. Os maiores rendimentos catalítico eventualmente encontrados na concentração de H₂O₂ de 1000 mgL⁻¹ não justificam a utilização de uma maior concentração do reagente químico frente as eficiências encontradas na concentração de 500 mgL⁻¹.

A partir da verificação da elevada tendência do efluente real em ser tratado via reagente de Fenton, foi realizado à otimização do processo com abertura de faixas de concentração de Fe^{2+} de 18,42 a 221,05 mgL^{-1} , H_2O_2 de 200 a 1100 mgL^{-1} e valores de pH de 3,0 a 7,0 para determinar as condições ideais de tratamento desta matriz poluente.

7.2.1.1 Efeito da concentração de Fe^{2+}

Para verificar a influência da concentração do catalisador Fe^{2+} no tratamento do efluente real, vários testes foram realizados com intervalos de concentrações entre 18,42 e 221,05 mg.L^{-1} deste reagente, mantendo constantes a concentração do H_2O_2 e pH, como é mostrado no gráfico da figura 13.

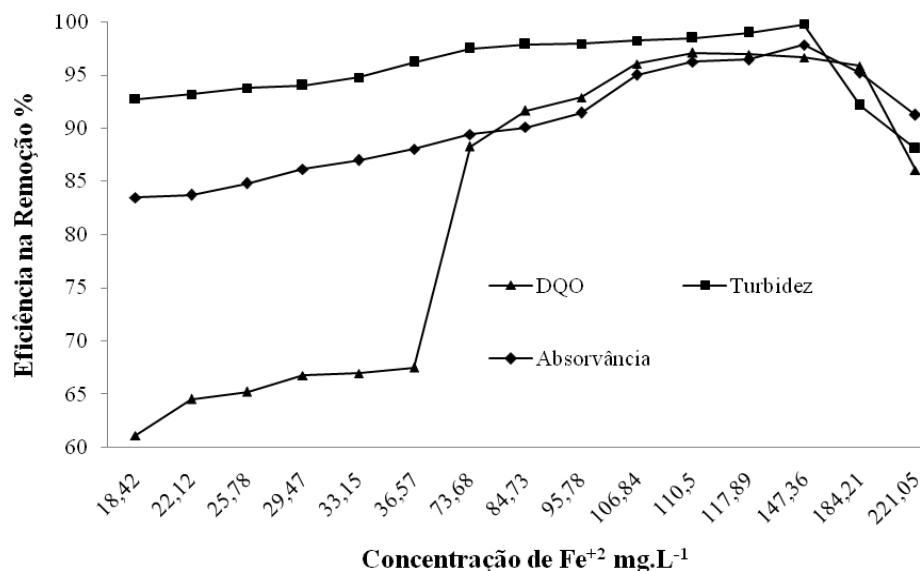


Figura 13 – Estudo da concentração absoluta de Fe^{2+} da reação de Fenton ($\text{pH} = 4.5$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=500\text{mgL}^{-1}$) em relação a redução de DQO, turbidez e absorvância.

No intervalo de concentração de 18,42 a 36,5 mgL^{-1} é possível observar uma crescente na eficiência da remoção da DQO, sendo todos os valores de remoção acima de 60%. A partir desta concentração observa-se um aumento significativo na eficiência (20%) de remoção deste parâmetro com a concentração do catalisador sendo duplicada de 36,57 para 73,68 mgL^{-1} .

Na redução da absorvância e da turbidez foi possível observar uma redução acima de 80% para as concentrações analisadas. A eficiência na remoção destes dois parâmetros é crescente até a concentração de 147,36 mg.L^{-1} de Fe^{2+} , a partir daí a eficiência começa a diminuir.

De acordo com a reação representada pela equação 01 da fase 01 do reagente de Fenton, os íons Fe^{+2} alimentam a formação do radical hidroxila a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio. Esta reação possui constante de velocidade baixa, na ordem de $70\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$, sendo dependente da força iônica do meio, que se acentua em pH ácido. Por se tratar de uma reação de oxirredução, onde os íons Fe^{+2} são oxidados a Fe^{+3} , a formação do radical hidroxila é dependente primária da concentração do catalisador Fe^{+2} (SILVA, 2010).



Sendo assim a concentração “ótima” de Fe^{+2} para o efluente “bruto” real situa-se na faixa de 106,84 a 147,36 mgL^{-1} , sendo a concentração de 110,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a que apresentou maior eficiência na remoção.

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

7.2.1.2 - Efeito dos valores de pH

Na figura 14 analisa-se a influencia do pH no reagente de Fenton comparando a remoção de DQO, absorvância e turbidez. Nesta etapa o pH foi verificado na faixa de 3,0 a 7,0, com concentração de Fe^{+2} e H_2O_2 fixas em 110,50 e 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente.

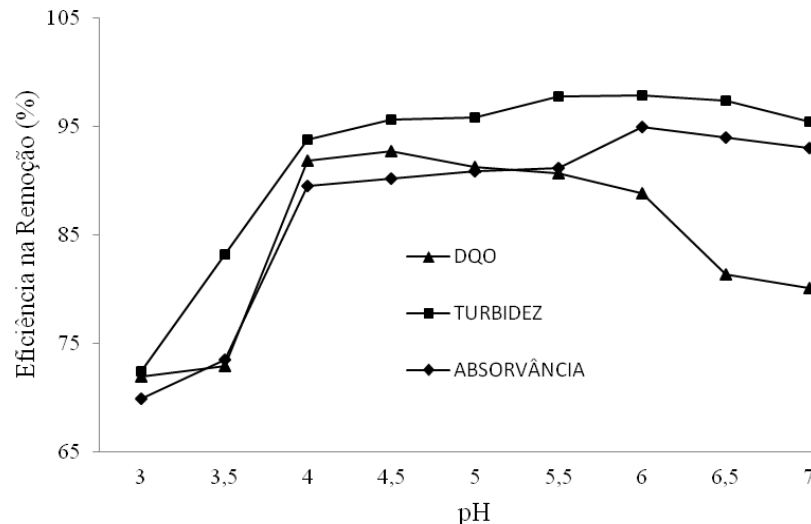


Figura 14 – Estudo do pH “ótimo” para reação de Fenton em relação a DQO, Absorvância e Turbidez ($[\text{Fe}^{+2}] = 110,5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

O tratamento do efluente real via reagente de Fenton, apresentou valores mais eficientes em pH 4,0, com eficiência na remoção da DQO de 97,06% . Após este valor de pH a remoção diminui mantendo-se acima de 85% até pH 6,0.

A baixa eficiência na remoção dos três parâmetros analisados, DQO, Turbidez e Absorvância, em pH abaixo de 4,0 se justifica pela formação de complexos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ predominantes em valores baixos de pH. A reação deste complexo com o peróxido de hidrogênio é consideravelmente lenta, o que diminui a taxa de formação do radical hidroxila (WU, et al., 2011).

Outra barreira é a formação do íon oxônio $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ pela reação do próton H^+ com peróxido de hidrogênio, em pH extremamente baixo. Desta forma, consumindo H_2O_2 do meio e impedindo assim a reatividade com os íons Fe^{+2} o que limita a formação do radical hidroxila, diminuindo a eficiência do tratamento em valores muito baixos de pH (ÖZBAY, et al., 2014).

Segundo WU e colaboradores (2011) em pH extremamente baixo a presença de coloides não dissociados, formados por cargas negativas exige uma neutralização mais efetiva a partir dos íons férricos. Como consequência os compostos orgânicos permanecem suspensos na solução, como evidenciado na coloração escura do sobrenadante no efluente tratado, como mostra a figura 15.



Figura 15 – Efluente real tratado via Reagente de Fenton em pH 3,0 e 3,5 em $[\text{Fe}^{+2}] = 110,5\text{mg.L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500\text{mg.L}^{-1}$.

Com relação à turbidez e absorvância a eficiência em sua remoção na faixa de pH de 4,0 a 7,0 permanece acima de 90,00%, sendo o valor máximo em pH 6,0 com 97,80% de remoção. A elevada eficiência na remoção deste parâmetro nesta longa faixa de pH se justifica pelo efeito coagulante do reagente de Fenton. Em pH acima de 4,0 ocorre a polimerização das espécies de Fe^{+3} , formando um precipitado amorfo, que efetivamente retira

ferro da reação, cessando o processo Fenton, mas auxiliando no processo de floculação (SILVA, 2010).

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

Portanto a concentração ótima de Fe^{2+} , dentro da faixa ótima, foi de $110,50\text{mgL}^{-1}$ e o valor de pH 4,5. A próxima etapa foi à otimização da concentração de H_2O_2 , que, embora já utilizada em 500mgL^{-1} , necessita de uma determinação da dosagem ideal para a maior eficiência do reagente de Fenton.

7.2.1.3 - Efeito da concentração de H_2O_2

A reação direta que ocorre entre o H_2O_2 com íons metálicos possui a capacidade de formar espécies altamente oxidantes, como por exemplo, o radical hidroxila (SEKAR e DICHRISTINA, 2014). Portanto a concentração de peróxido de hidrogênio é fator de determinação da eficiência no processo Fenton.

Durante o tratamento do efluente real da linha de produção de filtro solar a otimização da concentração deste reagente foi realizada mantendo constante a concentração de Fe^{2+} em $110,5\text{mgL}^{-1}$ e pH em valor 4,5. Os dados obtidos nesta otimização, podem ser visualizados no gráfico da figura 16.

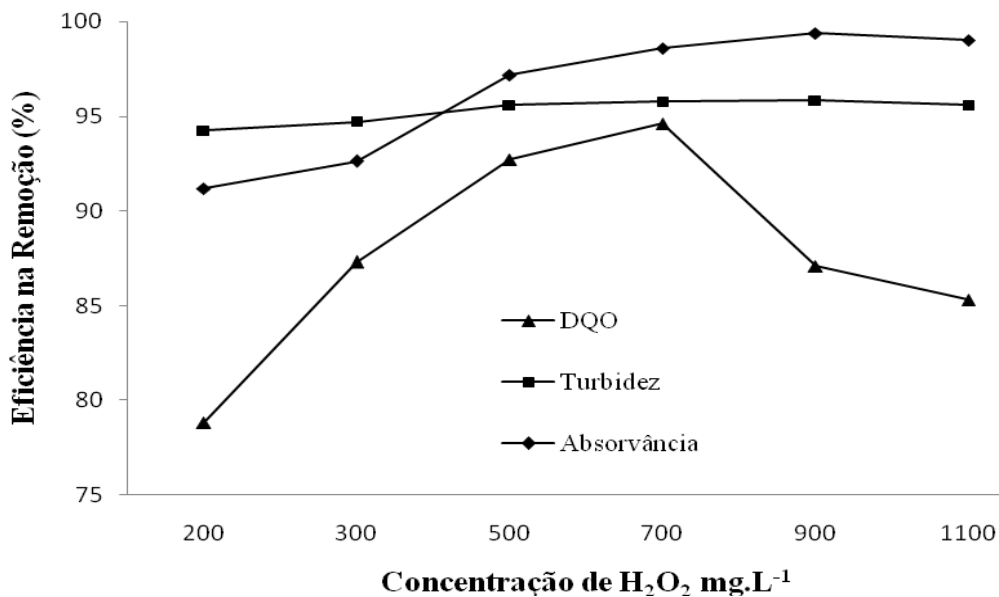


Figura 16 – Estudo da concentração absoluta de H_2O_2 da reação de Fenton (pH = 4,5; $[\text{Fe}^{2+}] = 110,5\text{mg.L}^{-1}$) em relação a redução de DQO, turbidez e absorvância.

Pela análise dos valores apresentados no gráfico (figura 16), foi possível observar um aumento na eficiência da remoção dos três parâmetros até a concentração de 700mg.L⁻¹, quando a eficiência na remoção da DQO começa a diminuir. A eficiência na remoção da turbidez e a absorvância se mantém crescente até 900mg.L⁻¹, quando começa a sofrer uma leve diminuição.

Algumas reações intermediárias ao processo Fenton justificam a diminuição da eficiência na remoção dos valores dos parâmetros. O principal fator é a diminuição da produção do radical hidroxila, que pode ser influenciada por duas vias; sequestro de radicais hidroxilas pelo excesso de H₂O₂ (equação 16) e regeneração do catalisador a partir da redução de Fe⁺³ por parte do peróxido de hidrogênio, o que forma radical hidroperoxila (equações 11 e 12).



Comparando as constantes cinéticas das equações 11, 12 e 16, verifica-se que o processo mais provável que justifica a diminuição da eficiência do tratamento, causado pela elevada concentração de H₂O₂ é o sequestro de radicais hidroxilas por este reagente (equação 16) (LUSTOSA et al., 2013).

Segundo Soon e Hameed (2011) na degradação de 100 mgL⁻¹ de corante têxtil reativo vermelho HE-3B as melhores condições operacionais alcançada foram: pH 3,0; concentração de H₂O₂ 500mgL⁻¹ e concentração de nanocomposito de Fe²⁺ 1000mgL⁻¹.

Sendo assim neste tratamento as condições ideais encontradas para à remediação do efluente cosmético da linha de produção do filtro solar com uma DQO de entrada em torno de 9660mg.L⁻¹ foram: Fe²⁺ 110,50mg.L⁻¹, valor de pH 4,5 e H₂O₂ de 700 mgL⁻¹. Com isso a relação [Fe]:[H₂O₂] foi de 1:6,33, dentro da faixa especificada por Ragasson (2013) de 1:5 a 1:10.

7.2.2 Outros parâmetros analisados

No efluente “bruto” real e no efluente tratado via reagente de Fenton foram realizados alguns estudos analíticos referentes aos parâmetros ambientais tais como: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Turbidez, Absorvância, Oxigênio Dissolvido (OD), pH, Carbono Orgânico Total (COT), Óleos e Graxas (OG), Sólidos Suspensos Totais (SST), Surfactantes,

Condutividade, Ferro Total e Peróxido de Hidrogênio Residual encontram-se na Tabela 10. Após a disposição das análises foi realizada uma comparação entre os valores obtidos e os valores especificados pela resolução CONAMA 430 de 2011.

Tabela 11 – Comparação dos parâmetros analisados entre o efluente “bruto” real e o efluente real tratado.

Parâmetros	Efluente Real Bruto	Efluente Real Tratado	Redução (%)	Resolução CONAMA 430
DQO mgL ⁻¹	9660,0	158,4	98,3%	Redução de 60% de DBO
Turbidez NTU	5080,0	19,4	99,61%	Abaixo de 100NTU CONAMA 357/2005.
Absorvância	1,25 Diluído em 20 vezes	0,127 Diluído em 20 vezes	89,84%	NE
OD mgL ⁻¹	0,92	4,02	Aumento de 77%	Acima de 4,0 mgL ⁻¹ CONAMA 357/2005
pH	6,42 → (4,5)	2,42 → 8,0		5,0 a 9,0
Carbono Orgânico Total mgL ⁻¹	15800	594	96,24%	NE
Óleos e Graxas mgL ⁻¹	4216,0	31,0	99,26%	Até 70,00 mgL ⁻¹
Fenóis Totais mgL ⁻¹	5,40	0,98	81,85%	0,50mgL ⁻¹
Sólidos Suspensos Totais mgL ⁻¹	3793,3	100,0	97,36%	20% remoção
Surfactantes mg.L ⁻¹	5,07	1,37	73,12%	2mgL ⁻¹ Lei 14.675-SC
Condutividade μScm ⁻¹	42,0	66,6	Aumento de 36,9%	NE
Ferro Total mgL ⁻¹	NR	5,50	-----	15mgL ⁻¹
Peróxido de hidrogênio residual mgL ⁻¹	NR	13,48	-----	NE

NE: Não Existe NR: Não Realizado

7.2.2.1 Análise de DQO

Para análise de DQO ao final do processo de otimização do tratamento, o efluente real teve a análise de DQO reduzida de 9660mg.L^{-1} para $158,4\text{mg.L}^{-1}$, caracterizando uma redução de 98,3%. Embora a resolução CONAMA 430 de 2011 não referencia valores para remoção da DQO, a mesma estipula uma remoção mínima de 60% de DBO.

Marchetti (2014) realizou tratamento de efluente cosmético utilizando coagulação/floculação com sulfato de alumínio e biopolímero. Embora a matriz poluente do efluente não seja a mesma do efluente tratado neste trabalho, o valor da DQO para o efluente “bruto” apresentou-se em um patamar bem elevado, 15.339mg.L^{-1} . Após a aplicação do tratamento, a remoção alcançada atingiu o valor de 90,30%. A diferença na remoção dos valores de DQO neste trabalho (98,3%) pode ser justificada pela integração da tecnologia Fenton e coagulação/Floculação, o que não foi realizado por Marchetti.

A redução na remoção dos valores de DQO foi alcançada neste tratamento utilizando uma concentração de $110,5\text{mg.L}^{-1}$ de Fe^{+2} . Segundo BAUTISTA (2007) para a aplicação do reagente de Fenton em efluente cosmético, uma concentração de Fe^{+2} na ordem de 200mg.L^{-1} , é suficiente na maioria dos casos para a degradação dos contaminantes orgânicos.

De uma forma geral, efluentes cosméticos apresentam uma remoção de DQO elevada. REIF e colaboradores (2008) relatam que a eficiência na remoção deste parâmetro em sistemas de tratamentos situa-se na faixa de 95%. O que justifica a elevada remoção alcançada neste trabalho.

A concentração de H_2O_2 utilizada no reagente de Fenton, como visualizado no gráfico da figura 16, para alcançar esta remoção foi de 700mg.L^{-1} , fato que fornece uma relação entre $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ igual a 1:6,33. GEWEHR e colaboradores (2013) em tratamento via reagente de Fenton de lixiviado de aterro sanitário, que possui elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante, atingiram uma relação $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:5,10, o que mostra que o efluente cosmético de filtro solar também pode ser classificado como um efluente de elevado poder de contaminação por matéria orgânica.

Outras fontes de poluentes altamente recalcitrantes também apresentam uma relação entre $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ equivalente à relação obtida neste tratamento. Como OLIVEIRA e LEÃO (2009) que conseguiram uma remoção de 93% da DQO de efluentes têxteis com uma relação de $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ na ordem de 1:5.

7.2.2.2 Análise de turbidez

Para a análise da turbidez, o efluente real tratado via reagente de Fenton, apresentou remoção de 99,61%, atingindo valor de 19,4NTU ao final do tratamento. A turbidez para águas doces classe 1 deve ter um valor máximo de 40 NTU, o valor conseguido com o tratamento proposto está bem abaixo do recomendado pela RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água.

Em um trabalho realizado utilizando adição de polieletrólito ao processo Coagulação/Floculação no pós tratamento de lixiviado, CASTRO e colaboradores (2012) alcançaram uma remoção de 98% na turbidez, de uma matriz extremamente poluente.

Resultados na remoção acima de 95 % para outras matrizes poluidoras classifica o tratamento realizado para efluente cosmético de filtro solar como eficiente para a remoção da turbidez, com remoção de 99,61%. No entanto, a remoção deste parâmetro não depende somente da matriz poluidora, mas também do tratamento empregado. Um exemplo é o tratamento de esgoto sanitário realizado por CHENG e colaboradores (2011) aplicando ozonização, que teve uma remoção de turbidez medida em 79%.

A remoção de 99,61% da turbidez é um valor de extrema importância no acompanhamento na desinfecção de efluentes, visto que este parâmetro sofre influência direta de sólidos suspensos totais e coloidais. Uma vez em efluentes, estes contaminantes fornecem proteção para micro-organismos que se deseja inativar por agentes químicos (SEEWALD, 2013).

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

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

7.2.2.3 Estudo da absorvância

A análise da absorvância foi realizada em 400nm, obedecendo à varredura realizada durante a caracterização do efluente, a qual apresentou maior pico de absorção em 400nm. O efluente real “bruto”, neste comprimento de onda apresentou uma absorvância de 1,250. Após o tratamento, este valor diminuiu para 0,127, caracterizando uma remoção de 89,84%

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

Como pode ser observado no gráfico da Figura 17 após o tratamento incluindo mistura rápida (30 segundos), mistura lenta (6 minutos) foram necessários mais 15 minutos para que houvesse um decaimento de 90% da absorvância, após este tempo as remoções encontradas não são consideráveis.

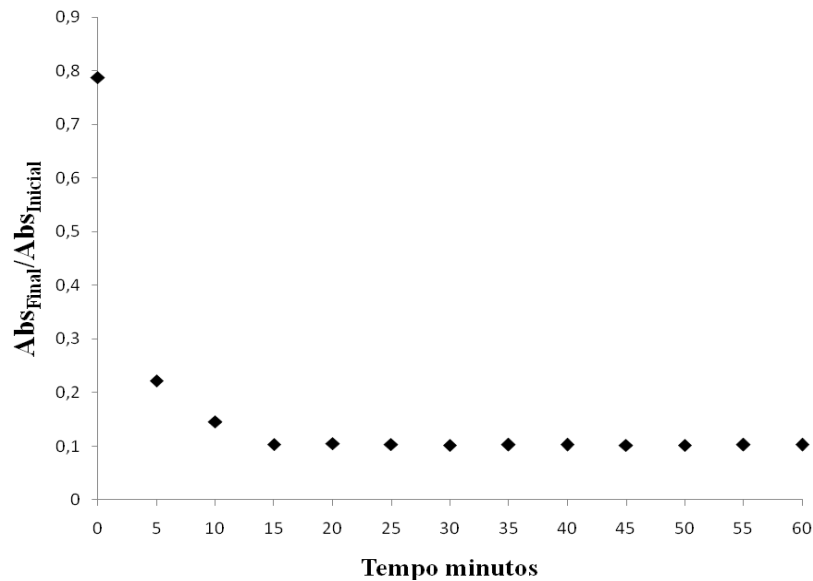


Figura 17 – Relação entre a absorvância do tratado pela absorvância do efluente bruto, no intervalo de 05 em 05 minutos.

farmacêutica e cosmética integrando as tecnologias de tratamento via eletrocoagulação e fotocatalise TiO_2/UV alcançaram após 4 horas de irradiação em pH 3,0 75% de remoção da absorvância no comprimento de onda de 254 nm.

BRITO, et al 2015 utilizando o processo de oxidação via H_2O_2 e radiação visível na degradação do corante têxtil dispersivo amarelo RD 4GRL alcançaram 86% de remoção da absorvância (em 455 nm) durante 90 minutos de tratamento.

Foi realizado também um estudo da absorvância (efluente “bruto” e tratado) versus comprimento de onda nos tempos 0 a 60 minutos (de 5 em 5 minutos), conforme Figura 18

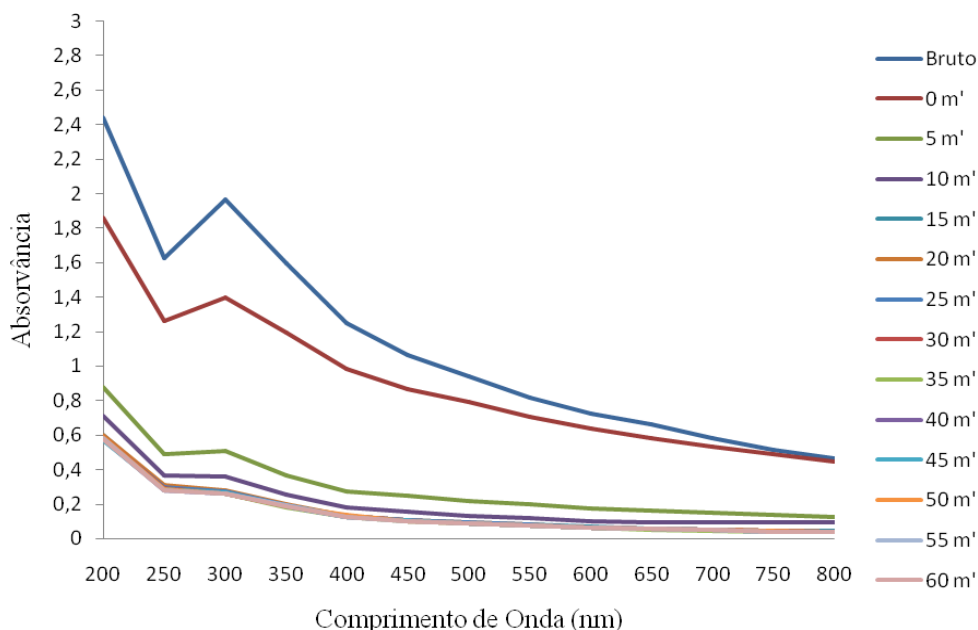


Figura 18 – Estudo da remoção da cor pela análise de absorvância (200-800 nm) no tratamento com reagente de FENTON ($\text{Fe}^{+2} = 110,5\text{mg.L}^{-1}$; pH 4.5; $\text{H}_2\text{O}_2 = 700\text{mg.L}^{-1}$), de 5 em 5 minutos durante 60 minutos de tratamento.

No gráfico da Figura 18 pode ser visualizado outros picos máximos de remoção da absorvância tais como: Em 200 nm 77% de redução da absorvância em 45 minutos de tratamento (tempo total 51 minutos e 30 segundos). Em 250 nm 83% de redução da absorvância em 60 minutos de tratamento (tempo total 66 minutos e 30 segundos); Em 300 nm 86% de redução da absorvância em 15 minutos de tratamento (tempo total 21 minutos e 30 segundos) e em 500 nm 91% de redução da absorvância em 35 minutos de tratamento (tempo total 41 minutos e 30 segundos).

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

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

DAMODAR e YOU, 2010 também corroboram com BOROSKI e colaboradores, 2009 que relatam que o pico de 595 nm na região do visível é uma típica característica de

cromóforos contendo sistema π conjugado, absorção e picos de 310 nm e 254 nm na região UV são picos característicos de estrutura de anéis de naftaleno e benzeno que possuem sistema de transição de elétrons $\pi-\pi^*$.

7.2.2.4 Estudo do oxigênio dissolvido

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

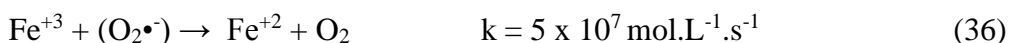
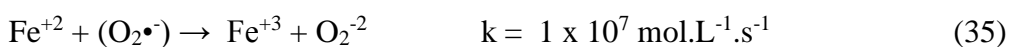
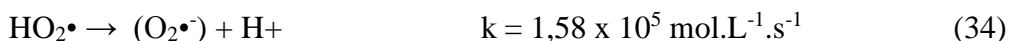
A solubilidade do oxigênio na água é baixa, fato justificado pela baixa polaridade de sua molécula. Sua constante de hidrólise é da ordem de $1,29 \times 10^{-3}$, o que fornece uma concentração média de $8,11\text{mg.L}^{-1}$ na água a temperatura ambiente (FIORUCCI E FILHO, 2005).

No entanto sua importância não se restringe apenas a manutenção da vida aquática. Em corpos hídricos é o oxigênio dissolvido que promove a oxidação de poluentes orgânicos presentes em efluentes descartados indiscriminadamente. A partir da oxidação da matéria orgânica pelo oxigênio dissolvido, a concentração deste vai diminuindo gradativamente, o que se justifica pelo baixo valor na concentração verificada no efluente real bruto. Em águas naturais, se a concentração for abaixo de $4,0\text{mg.L}^{-1}$, a maioria das espécies de peixes não sobrevivem (OLIVEIRA et al., 2010).

O aumento na concentração deste parâmetro se justifica pelas reações intermediárias ao processo Fenton. Uma vez formado, o radical hidroperoxila promove a regeneração do catalisador a partir da redução do Fe^{+3} a Fe^{+2} , como mostra a equação 14, produzindo oxigênio molecular.



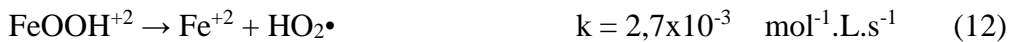
Outra possibilidade é a decomposição do radical hidroperoxila formando o íon superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) que por sua vez se envolve no ciclo de oxirredução do ferro liberando oxigênio, como já mostrado anteriormente nas equações 34, 35 e 36 (FRADE, 2013).



De acordo com a cinética química das quatro reações (14, 34, 35 e 36), a via mais provável de produção e aumento do oxigênio dissolvido é a de regeneração do catalisador, representada pela equação 14, que por ter maior constante cinética do que a equação 34, não beneficia a decomposição do radical hidroperoxila a íons superóxidos e H^+ que alimentam as equações 35 e 36.

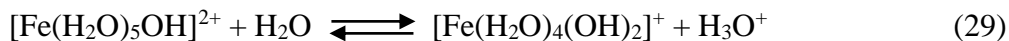
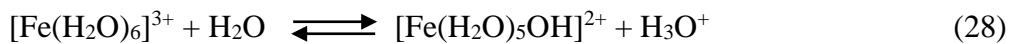
7.2.2.5 Estudo do pH

O efluente real “bruto”, após o tratamento via reagente de Fenton, apresentou um pH final de 2,42. Esta diminuição acentuada para o efluente real se justifica pela elevada concentração de Fe^{+2} que ao sofrer hidrólise promove liberação de H^+ . Outra via que justifica esta acidificação baseia-se em reações intermediárias durante o processo Fenton, como a reação de fase 02 do reagente de Fenton na regeneração do catalisador e reação entre o radical hidroperoxila e os íons Fe^{+3} , como mostram as equações 11 e 12 (ZBILJÍC et al., 2015).



A constante cinética da reação representada pela equação 34 é bem maior do que a constante cinética da reação representada pela equação 12. Contudo a reação 34 é dependente da reação 12, uma vez que esta última promove a formação do radical hidroperoxila que reduz os íons Fe^{+3} a Fe^{+2} com posterior liberação de H^+ .

Outra via está na complexação de compostos ferrosos/férricos durante o processo de coagulação/floculação que ocorre simultaneamente ao processo Fenton, como mostram as equações 28 e 29, com a liberação de íons hidroxônio a partir da hidrólise das espécies de ferro.



Morávia e colaboradores (2011) relatam ainda que a acidificação do efluente tratado se deve a possível formação de ácido carbônico pela solubilização de CO_2 , proveniente da mineralização da matéria orgânica, em água (eq. 37), aumentando a liberação de íons H^+ . Ainda segundo MORÁVIA e colaboradores (2011) a diminuição da alcalinidade pode ser interpretada pela reação de íons carbonatos (CO_3^{-2}) com o radical hidroxila conforme equação 38.



Além disto, Segundo Brito e colaboradores, 2011 a diminuição dos valores de pH, é sempre observada em quase todos os tratamentos por processos oxidativos avançados indicando que estas técnicas geram ácidos. Uma das possibilidades de geração de ácidos é através da degradação da matéria orgânica que apresenta carbonos insaturados conforme reações apresentadas na figura 19 (HOFFMANN, et al., 1995; COMNINELLIS e PULGARIN, 1991).

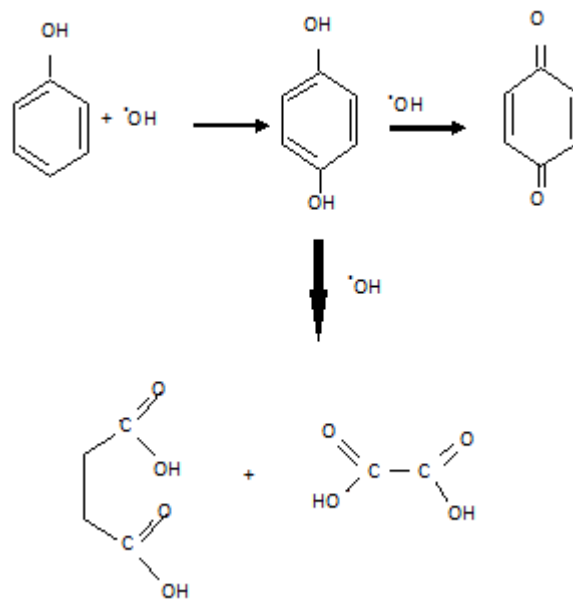


Figura 19 - Sequência de reações da oxidação fotocatalítica do fenol.
Fonte: Brito (2008)

De acordo com a via reacional representada na figura 19, o radical hidroxila ataca a dupla ligação comportando como um grupo eletrofílico, com isso um átomo de hidrogênio do anel aromático é substituído pelo grupo hidroxila dando início a uma sequência de reações que termina com a formação de ácido carboxílico a partir de moléculas fenólicas.

7.2.2.6 Análise de Carbono Orgânico Total

O parâmetro Carbono Orgânico Total se refere a toda forma de carbono de fonte orgânica ligado covalentemente, presente em meio aquoso (BENEDETTI, 2012). O elemento químico carbono é elemento constituinte das estruturas moleculares de substâncias orgânicas,

portanto, a análise de COT é importante para indicar e quantificar a matéria orgânica presente em efluentes (CAMMAROTA, 2013).

A análise deste parâmetro para o efluente real bruto revelou um valor de 15800mg.L^{-1} , o que se justifica pela composição orgânica dos princípios ativos utilizados na manipulação do filtro solar (tabela 02). Após o tratamento via reagente de Fenton a concentração deste parâmetro (COT) diminuiu de 15800 para 594mg.L^{-1} , caracterizando uma redução de 96,24%.

A redução de 96,24% é considerada uma elevada eficiência, visto que outros autores, aplicando reagente de Fenton nas mais variadas formas de efluentes, atingiram valores inferiores na remoção, como Martinez e colaboradores (2013), que obtiveram uma redução de 88,8%, aplicando o reagente de Fenton a efluente de laboratório químico, com uma concentração de Fe^{2+} otimizada em 50mg.L^{-1} .

Perdigon-Melon e colaboradores (2010) aplicando o reagente de Fenton integrado à coagulação/floculação a efluente de indústria cosmética alcançou uma redução de 96,7% com a concentração de Fe^{2+} otimizada em 843mg.L^{-1} , um valor mais de sete vezes maior do que a concentração otimizada neste trabalho ($110,5\text{mg.L}^{-1}$). Isso mostra que mesmo ainda restando contaminantes presentes no tratado, o tratamento proposto, neste trabalho, apresentou elevada eficiência em comparação a outros trabalhos.

Embora expressem grandezas distintas, a razão entre COT e DQO para muitos situa-se na faixa de 2 a 7 (CAMMAROTA, 2013). No efluente real bruto esta razão ($15800:9660$) apresenta valor de 1,63. Após o tratamento a razão ($594:158,4$) aumenta para 3,75. O aumento na razão se deve à diminuição desproporcional destes dois parâmetros, uma vez que a diminuição na DQO é acentuada pela tecnologia de coagulação/floculação, que pela elevada concentração de Fe^{2+} utilizada no tratamento, exerce maior eficiência na remoção dos parâmetros através da integração de tecnologias.

7.2.2.7 Óleos e Graxas

A análise deste parâmetro para o efluente real revelou um valor de 4.216mg.L^{-1} o que se justifica principalmente pela utilização na indústria de óleo de girassol para a manipulação de óleo hidratante medicinal para o tratamento de escara em pacientes acamados.

Este valor é considerado elevado, visto que está acima da concentração encontrada em vários segmentos industriais, como efluente de restaurante (98mg.L^{-1}), fábrica de sorvete (845mg.L^{-1}), esgoto sanitário (50 a 150mg.L^{-1}) e fábrica de batata frita (102 a 200mg.L^{-1}). A

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

Segundo Waelkens (2010) a decomposição de óleos e graxas, em grande concentração em um efluente, consome uma grande quantidade de oxigênio dissolvido, o que gera um baixo índice desta substância no meio aquático, aumentando tanto a DQO quanto a DBO e causando alterações no ecossistema aquático.

A eficiência do reagente de Fenton para o efluente real, considerando este parâmetro foi de 99,26% com uma concentração final de 31,0 mg.L⁻¹. A resolução CONAMA 430 de 2011 especifica um valor máximo de 70,0 mg.L⁻¹, o que caracteriza o efluente real tratado como adequado para lançamento em corpos hídricos.

7.2.2.8 Sólidos Suspensos Totais (SST)

A análise de SST para o efluente real apresentou uma concentração de 3793,3 mg.L⁻¹, o que se justifica pela elevada concentração de óleos e graxas, proporcionando ao efluente um aspecto de elevada viscosidade, o que possibilita a retenção de uma grande quantidade de particulado em suspensão, afetando diretamente a análise de sólidos em suspensão (ADÁRIO, 2014).

Além disto, segundo Aquino e colaboradores (2013) em estudos realizados com efluentes contendo fármacos e desreguladores endócrinos contendo grupos alifáticos e aromáticos foram constatados que os mesmos podem ser absorvidos nas frações lipídicas constituintes dos sólidos suspensos ou podem também serem adsorvidos; adsorção refere-se principalmente a interações eletrostáticas de grupos positivamente carregados dos compostos com as superfícies carregadas negativamente da biomassa em suspensão, daí a importância da análise deste parâmetro e principalmente da remoção satisfatória.

Após o tratamento, a redução dos valores deste parâmetro para o efluente real foi de 97,36%. A eficiência na remoção dos valores deste parâmetro, comparada à resolução CONAMA 430 de 2011 é considerada eficiente, pois a mesma especifica uma remoção mínima de 20%.

A remoção dos valores deste parâmetro está diretamente ligada ao efeito coagulante do reagente de Fenton, sendo a formação de lodo, a etapa fundamental na eficiência da remoção. Silva e colaboradores (2014) no tratamento de esgoto sanitário via Reagente de Fenton

utilizando as seguintes condições experimentais otimizadas: Concentração de FeCl_3 29 mgL^{-1} ; valor de pH 4.5; polímero aniônico 1.4 mg L^{-1} , H_2O_2 de 34 mgL^{-1} e Tempo de reação de 30 minutos, foi possível verificar elevada eficiência na remoção de sólidos suspensos totais (SST) 98%.

Por outro lado, processos isolados, nem sempre apresentam valores eficientes na remoção. FELICI e colaboradores (2013) estudaram o tratamento de lixiviado sólido de resíduo urbano, utilizando coagulação-floculação, a remoção alcançada foi de 42,8%, valor acentuadamente inferior ao valor alcançado neste trabalho

7.2.2.9 Surfactantes

A análise do efluente real, em relação aos surfactantes, apresentou uma concentração de $5,07 \text{ mg.L}^{-1}$. Esta concentração se justifica, além da utilização destes na manipulação da base para a produção do filtro solar, pela limpeza dos reatores de manipulação na indústria com uma grande quantidade de detergentes.

Após a realização do tratamento via reagente de Fenton, a concentração remanescente foi de $1,37 \text{ mg.L}^{-1}$, caracterizando uma redução de 73%. Esta concentração, embora ainda acentuada, é menor do que a concentração encontradas em esgotos sanitários de 3,0 a $6,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Porém, de acordo Lei Nº 14.675 de Santa Catarina de 13 de abril de 2009, a concentração máxima de surfactantes para lançamento em corpos hídricos é de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ o que classifica o tratamento realizado como eficiente para uma adequação aos padrões de lançamentos de efluentes em corpos hídricos em relação a surfactantes.

É necessária uma remoção eficiente dos valores deste parâmetro porque segundo Hamada e colaboradores (2011) efeitos agudos do surfactante dodecil sulfato de sódio e de detergentes foram evidenciados em *Vibrio fischeri* apresentando uma CE_{50} (15 minutos) igual a 1,92 ppm. Além da toxicidade aguda, surfactantes em rios causam também eutrofização, redução nas trocas gasosas e redução importante da microfauna sendo que uma concentração $< 10 \text{ mgL}^{-1}$ já tem potencial para gerar graves impactos ambientais.

7.2.2.10 Análise da condutividade

A análise da condutividade no efluente real “bruto” apresentou valor de $48,2 \mu\text{Scm}^{-1}$, após o tratamento via reagente de Fenton a condutividade verificada foi de $66,62 \mu\text{Scm}^{-1}$,

caracterizando um aumento de 27%, o que se justifica pela adição de íons ferro II ao efluente, mas ainda assim o efluente tratado se mantém com características de águas superficiais (Faixa de condutividade para águas superficiais $100 \mu\text{Scm}^{-1}$ a 1mScm^{-1} (ARANTES, et. al., 2013).

Garcia e colaboradores (2006) afirmam que com a mineralização de uma matriz poluente existe a possibilidade de acompanhamento da evolução do aumento da condutividade nas amostras durante as degradações ocorridas, ou seja, pode-se ter noção do potencial de mineralização com o aumento dos valores da condutividade.

Neste mesmo trabalho de Garcia foi observado que durante o tratamento de uma mistura de corantes têxteis (200mgL^{-1}), na presença de TiO_2 $0,50 \text{gL}^{-1}$; e H_2O_2 $2,0 \times 10^{-2} \text{molL}^{-1}$ durante 6 horas de irradiação artificial houve aumento da condutividade de 0,5 para $3000 \mu\text{Scm}^{-1}$ o que sugere a degradação de compostos orgânicos, fato este segundo os autores, confirmado pelas análise DQO e por análise de RMNH (Ressonância Magnética Nuclear de Próton).

Brito e colaboradores (2015) no tratamento de corantes têxteis utilizando H_2O_2 e radiação visível, observaram um aumento da condutividade de $10,3 \mu\text{Scm}^{-1}$ para $55,5 \mu\text{Scm}^{-1}$, os autores afirmam que o aumento do valor desse parâmetro, dentro de determinadas faixas, não comprometem a eficiência do tratamento.

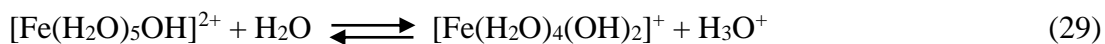
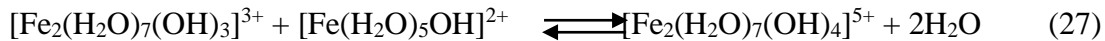
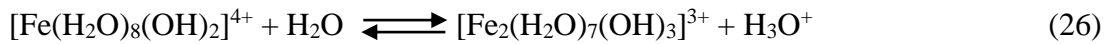
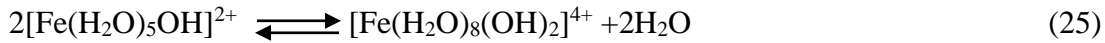
No entanto é importante ressaltar que conforme dito anteriormente um aumento na condutividade representa um aumento de compostos iônicos solúveis, o que pode influenciar na morte de determinados organismos, necessitando assim quando pertinente de outra tecnologia de tratamento para remoção principalmente dos sólidos dissolvidos (ARANTES, et. al., 2013).

7.2.2.11 Ferro Total

A análise de ferro total no efluente real após tratamento via reagente de Fenton foi de $5,5 \text{mg.L}^{-1}$, este valor se comparado com a concentração de Fe^{+2} utilizada inicialmente ($110,5 \text{mg.L}^{-1}$) é um valor baixo de ferro residual no efluente tratado. Tal diminuição pode ser explicada pelo processo de coagulação/floculação integrada ao processo Fenton, em que íons ferrosos e férricos remanescente em solução promovem a formação de flocos a partir da precipitação na forma de hidróxidos formando lodo, que, por sedimentação retira o excesso de ferro no tratado (FELICI et al., 2013).

Os íons ferrosos em solução, quando em contato com o peróxido de hidrogênio catalisam sua decomposição formando o radical hidroxila, que é responsável pelo poder de

oxidar a matéria orgânica. A forma oxidada Fe^{+3} em pH acima de 4,5, tem potencial para a formação de complexos de Fe^{+3} na forma insolúvel, que se precipitam e por sedimentação se depositam como lodo finalizando o processo de coagulação/floculação como mostram as equações 25, 26, 27, 28, 29 e 31 (MA e XIA, 2009; GOMES, 2009).

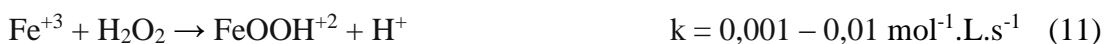
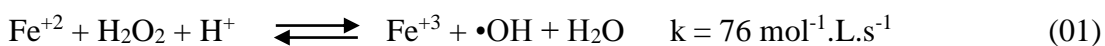


A quantidade de ferro remanescente em um efluente tratado é motivo de preocupação em um procedimento industrial, visto que a resolução CONAMA 430 de 2011 delimita uma concentração máxima de $15mg.L^{-1}$ de ferro total para lançamento do efluente em corpos hídricos após o tratamento. De acordo com esta especificação, o efluente real após tratamento se encontra em conformidade para descarte.

7.2.2.12 Peróxido de Hidrogênio Residual

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

De acordo com a fase 01 do reagente de Fenton, representada pela equação 01, o consumo de H_2O_2 se inicia pela sua decomposição catalisada pela oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} . Além desta, outras vias acentuam a diminuição deste reagente no efluente tratado, como a reação de fase 02 do reagente de Fenton (equações 11 e 12), efeito de sequestro por parte do excesso de radicais hidroxilas (equação 16) e outras reações intermediárias, como mostram as equações 30 e 32 (VOLL, 2008; BACH et al., 2010; KAMEEL et al., 2014).





Em estudos realizados por BOROSKI e colaboradores, 2009 no tratamento de águas residuárias provenientes da indústria de fármacos e cosméticos foi possível observar após 3 horas de irradiação utilizando fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em pH 3,0 (tratamento mais energético) todo o H_2O_2 foi consumido durante a reação de tratamento

Já em estudos realizados por HENRIQUES e colaboradores 2004, em 5 minutos de tratamento via reagente de Fenton do surfactante nonilfenol polietoxilado (40mgL^{-1}) houve degradação total do mesmo, no entanto, do peróxido de hidrogênio (concentração inicial utilizada 100mgL^{-1}) houve apenas 30% de degradação nos 5 minutos de reação

Cabe ressaltar também que existe a possibilidade do H_2O_2 residual ser removido posteriormente por outro método de tratamento, ou seja, ainda assim o tratamento é viável, sendo que a remoção do peróxido de hidrogênio pode ser relativamente mais simples que o tratamento da matriz poluente como um todo.

7.2.3 Fenóis Totais

No efluente em estudo, o valor da análise de fenóis totais foi de $5,4\text{mg.L}^{-1}$ no efluente “bruto” e $0,98\text{mg.L}^{-1}$ no efluente tratado, caracterizando uma redução de 81,85%. Esta elevada concentração no efluente “bruto” se justifica pela composição do mesmo, que apresenta concentrações de compostos fenólicos. Tais compostos além de cancerígenos e mutagênicos, em elevadas concentrações contribuem para a eliminação da população bacteriológica, inviabilizando o tratamento biológico convencional do efluente (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2011).

De acordo com GOMES (2009) o processo Fenton apresenta eficiência no tratamento de compostos fenólicos como o pentaclorofenol, no entanto mesmo com a remoção de 81,85% de fenóis totais para o efluente real “bruto”, a concentração final após o tratamento via reagente de Fenton é de $0,98\text{mg.L}^{-1}$ o que evidencia a necessidade de um tratamento secundário para a eliminação deste parâmetro e adequação à resolução CONAMA 430 DE 2011, que especifica uma concentração máxima de $0,50 \text{mg.L}^{-1}$ para lançamento em corpos hídricos.

Esta remoção é classificada como eficiente quando comparada com alguns trabalhos, como por exemplo, CONG e colaboradores 2012, que, utilizando síntese de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ em

nanotubos para degradação de fenol por fotoeletro-Fenton, conseguiram remoção de 40% deste parâmetro, utilizando radiação na faixa do visível durante 120 minutos de tratamento.

Como visto na sessão 7.1.7, o tratamento via foto-Fenton é alternativa viável em um tratamento secundário ao processo Fenton para a eliminação de fenóis totais, logo sua aplicação se faz necessário para a diminuição da concentração final dos valores de fenóis no efluente tratado.

7.3 COMPARAÇÃO DO TRATAMENTO VIA REAGENTE DE FENTON PARA O EFLUENTE SIMULADO E O EFLUENTE REAL

Na tabela 12 foi apresentado um resumo das condições operacionais no processo Fenton estudado neste trabalho. Os resultados evidenciam que a eficiência do processo oxidativo via reagente de Fenton depende da DQO inicial, da concentração de Fe^{2+} e da concentração de H_2O_2 ; além disto, dependendo do efluente a ser tratado diferentes condições operacionais devem ser empregadas para alcançar a máxima eficiência de degradação. O valor de pH e a relação de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ também são cruciais para a aplicação da tecnologia de tratamento.

Tabela 12: Comparação do tratamento via reagente de Fenton para o efluente simulado e o efluente real

MATRIZ	Efluente cosmético simulado	Efluente cosmético real
DQO Inicial	5123 mg.L ⁻¹	9660 mg.L ⁻¹
DQO Final	893,45 mg.L ⁻¹	158,4 mg.L ⁻¹
[Fe⁺²]	22,12 mg.L ⁻¹	110,5 mg.L ⁻¹
pH	4,0	4,5
H₂O₂	500 mg.L ⁻¹	700 mg.L ⁻¹

Neste estudo quando a tecnologia de tratamento via reagente de Fenton foi testada no efluente cosmético real a DQO inicial apresentou-se 46,9% mais alta e conseqüentemente com uma variabilidade composicional bem mais diversificada que o efluente simulado; o que leva a utilizar uma concentração maior de Fe^{+2} e de H_2O_2 de 79,98% e 28,57% respectivamente; quando comparado ao que foi utilizado no efluente simulado. A relação de

Fe^{2+} : H_2O_2 também se mostra bem diferente sendo 1:22,6 para efluente simulado e 1:6,33 para efluente real.

A concentração de Fe^{2+} utilizada no tratamento do efluente real é 79,9% maior que no efluente simulado. Tal motivo se justifica pelo elevado conteúdo orgânico no efluente, o que se justifica tanto pelo elevado valor na DQO quanto no valor de COT. Esta maior concentração de Fe^{2+} utilizada, também justifica a maior concentração de ferro total no efluente após o tratamento.

Assim como a concentração de Fe^{2+} é maior para o efluente real, a concentração de H_2O_2 também é maior, no entanto o aumento na concentração de H_2O_2 é de 28,5%, menor que o aumento em proporção para Fe^{2+} (79,9%). O aumento na concentração de ambos os reagentes beneficia a ocorrência da reação de sequestro de radicais hidroxilas pelo catalisador (Fe^{2+}) (equação 10), o que proporciona a formação e manutenção do sistema férrico.



Geralmente experimentos laboratoriais são realizados com efluentes simulados, no entanto, quando os ensaios são realizados com efluentes reais todas as condições operacionais são modificadas devido principalmente à composição heterogênea, compostos orgânicos recalcitrantes e materiais tóxicos presentes na matriz líquida real e é exatamente esta variação que representa o maior problema em estações de tratamento para otimização do processo. Com isto a quantidade de reagentes deve ser sempre mudada a fim de garantir condições “ótimas” de reação e maximizar a eficiência do tratamento.

O pH “ótimo” para o tratamento do efluente simulado teve seu valor verificado em 4,0 enquanto que para o efluente real 4,5. O valor de maior acidez verificado no efluente simulado se justifica pela menor concentração dos reagentes utilizados, visto que em pH 4,0 a ocorrência do processo Fenton predomina sobre o processo de coagulação/floculação. Para o efluente real, a maior concentração de reagentes utilizados indica um efeito mais acentuado da coagulação/floculação, o que justifica o pH mais elevado. Por se tratar de um efluente real, a presença de contaminantes existentes nas tubulações da empresa de cosmético, como óleos essenciais, óleo mineral e detergentes utilizados para a limpeza dos reatores beneficia o efeito de coagulação/floculação a partir da utilização de uma maior concentração, principalmente de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no meio reacional.

Contudo, mesmo utilizando uma concentração mais elevada de Fe^{2+} , o reagente de Fenton, frente ao impacto ambiental causado pelo efluente cosmético, é eficiente quando comparado seu custo benefício.

8 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa referente à remediação de efluentes simulado e real da indústria de cosmético, foi avaliada a tecnologia de tratamento via Reagente de Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. A otimização dos estudos levou em consideração: concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e valores de pH; para avaliar a eficiência do tratamento, foram utilizados parâmetros de controle ambiental, tais como: diminuição da cor (absorvância), da matéria orgânica (DQO) e da turbidez, parâmetros estes de difícil remoção para os tratamentos convencionais.

Em função dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- Quando aplicados de maneira isolada, os processos oxidativos avançados não apresentam boa eficiência. No entanto, o caminho percorrido pelo tratamento via reagente de Fenton não se processa de forma isolada, sendo a coagulação/floculação a tecnologia integrada neste processo de forma natural, a partir da hidrólise de complexos ferrosos e férricos o que proporciona uma maior eficiência no tratamento como um todo.
- Durante o processo de otimização da concentração de Fe^{+2} , H_2O_2 e valores de pH foi possível observar uma diferença entre os valores “ótimos” para o efluente simulado ($\text{Fe}^{+2} = 22,12\text{mg.L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 500\text{mg.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,0$) e para o efluente real ($\text{Fe}^{+2} = 110\text{mg.L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 700\text{mg.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,5$). Esta diferença evidencia a presença de contaminantes incorporados no processo de limpeza dos reatores na indústria não encontrados no efluente simulado, além disto, o efluente cosmético real apresenta uma composição heterogênea, compostos orgânicos recalcitrantes e materiais com potencial tóxicos em concentrações bem mais consideráveis.
- Nas condições de tratamento otimizadas para o efluente cosmético simulado foi possível observar 82,56% de remoção da DQO apresentando DQO final de $893,45 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$; 98% de remoção da absorvância apresentando absorvância final de 0,014 diluído em 20 vezes e 97,33% de remoção da turbidez apresentando turbidez final de 146,8 NTU.
- Para o efluente cosmético real foi possível observar 98,3% de remoção da DQO apresentando DQO final de $158,4 \text{ mgL}^{-1}\text{O}_2$; 98,24% de remoção da

absorvância apresentando absorvância final de 0,022 diluído em 20 vezes e 99,61% de remoção da turbidez apresentando turbidez final de 19,4 NTU. Importante ressaltar também que o tempo delimitado de tratamento tanto para o efluente simulado quanto para o efluente real a fim de alcançar estas remoções foi de 226 minutos e 30 segundos.

- Ao final do tratamento do efluente cosmético simulado e do efluente cosmético real os parâmetros analíticos: DQO, Turbidez, OD, pH, COT, Óleos e Graxas, SST, Surfactantes e Condutividade atenderam a legislação CONAMA 430/2011 que dispõe sobre os valores dos parâmetros de análises ambientais para lançamento de efluentes em corpos receptores.
- O efluente cosmético simulado e efluente cosmético real após o processo Fenton apresentou concentração final de ferro total de $0,27 \text{ mgL}^{-1}$ e $5,5 \text{ mgL}^{-1}$, respectivamente; portanto dentro do limite máximo (15 mgL^{-1}) recomendado pela Resolução CONAMA 430/2011.
- Para o reagente Químico H_2O_2 também adicionado ao sistema, não há resolução que estipule um valor final adequado. O efluente simulado cosmético apresentou pós tratamento $0,17 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e para o efluente cosmético real o valor final de H_2O_2 foi de $13,48 \text{ mgL}^{-1}$, concentrações estas encontradas em pastas de cremes dentais e em detergentes para limpeza de lentes de contato. Além disto, o H_2O_2 residual se decompõe naturalmente em água e oxigênio molecular e existe também a possibilidade do mesmo ser removido posteriormente por outro método de tratamento, ou seja, ainda assim o tratamento é viável, sendo que a remoção do peróxido de hidrogênio pode ser relativamente mais simples que o tratamento da matriz poluente como um todo.
- A partir das análises finais, foi possível verificar que o tratamento apresenta elevada eficiência na remoção da matéria orgânica, principalmente em relação à análise de COT. Para o efluente cosmético simulado a remoção deste parâmetro foi de 91,49%, já no efluente cosmético real a remoção deste parâmetro atingiu o valor de 96,24%. Estes valores evidenciam a remoção dos contaminantes no efluente, o que permite concluir que o procedimento possui

aplicações promissoras para o tratamento de efluentes industriais do segmento cosmético.

- É possível observar ainda neste trabalho, que, a aplicação do tratamento via reação foto-Fenton possui capacidade elevada na degradação de contaminantes orgânicos, especificamente fenóis totais, visto que o mecanismo deste tratamento envolve a geração de uma maior quantidade de radicais hidroxila. A partir dos valores obtidos na remoção de fenóis totais; conclui-se que a aplicação desta tecnologia pode ser uma alternativa para a remoção do valor deste parâmetro em efluentes em escala real.

Portanto a partir de todos os procedimentos e análises realizadas, foi possível concluir que o tratamento via reagente de Fenton integrado à tecnologia coagulação/floculação apresenta elevada capacidade para uma aplicação em escala real no segmento cosmético, sendo que possíveis contaminantes não removidos podem ser tratados via reação foto-Fenton; apresentando um conjunto de promissoras características para fazer parte de uma rotina nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIHPEC. Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**. São Paulo, 2010. Disponível em: <www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf>. Acesso em: 04 julho 2015.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR-9800: **Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário**. Rio de Janeiro, 1987. 6 p. CAPÍTULO XVI. Disponível em: <http://www.saneago.com.br/site/?id=esgoto11&tit=esgoto>, acessado em 23 de agosto de 2015.

ALMEIDA, L. C. **Otimização do processo de mineralização de compostos orgânicos utilizando sistemas Eletro-Fenton e Fotoeletro-Fenton por irradiação UV artificial e solar**. 167f. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Departamento de Química-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

American Public Health Association-**APHA**. 1998. Standard Methods for the Water and Wastewater. 20 ed. New York: APHA.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Revista de Engenharia Sanitária Ambiental**. v. 11. n. 4, pg. 295-304, 2006.

AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v.18, n.3, p.187-204, 2013.

ARANTES, A. G. S.; MENDES, A. M.; AZEREDO, W. A.; BRITO, N. N. Environmental and Statistical Analysis on Water Quality of João Leite Creek in Goiânia-GO, Brazil. **International Journal of Lakes and Rivers**. v. 6, n. 1, pg. 69-83, 2013.

ARAÚJO, T. S.; SOUZA S.O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Revista SCIENTIA PLENA**. v. 4, n. 11, 2008.

ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn^{+2} e Cu^{+2}) na degradação de fenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMA, K. Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton Methods. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 39(2), p. 142-147, 2011.

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

BALOGH, T. S.; PEDRIALI, C. A.; BABY, A. R.; VELASCO, M. V. R.; KANEKO, T. M. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **An Bras Dermatol**, v. 86(4), p. 732 – 742, 2011.

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

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A.F.; MENÉNDEZ, N.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. **Catalysis Today**, v.151, p.148-152, 2010

BENEDETTI, S. **Avaliação do teor de carbono orgânico total na qualidade da água: aplicação na radiofarmácia**. 107f. Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2012.

BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; QUIÑONES, F. R. E.; MENENTI, D. R.; NOGUEIRA, D.; BERGAMASCO, R. Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. N. 31, ISSN Impresso: 1808-4524 / ISSN Eletrônico: 2176-9478, 2014.

BORGHETTI, G. S.; KNORST, M. T. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de loções O/A contendo filtros solares**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*. vol. 42, n. 4, out./dez., 2006

BOROSKI, M. “**Estudo combinado de eletrocoagulação – flotação seguido de fotocatalise em efluentes de indústria de papel e celulose, e de indústria de fármacos e cosméticos**”. 88f. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

BOROSKI, M; RODRIGUES, A.C; GARCIA, J.C.; SAMPAIO, L.C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal Hazardous Materials**, v.162, p. 448-454, 2009.

BRAATHEN, C.; LUSTOSA, A. A.; FONTES, A. C.; SEVERINO, K. G. Entalpia de Decomposição do Peróxido de Hidrogênio: uma Experiência Simples de Calorimetria com Material de Baixo Custo e Fácil Aquisição. **Química Nova**, n. 29, 2008.

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

BRITO, N. N.; LEITE, A. G. C. ; CRUZ, T. M. G. S. ; LIMA, T. C. R. ; BORGES, F. A. . Remediação de corante dispersivo utilizando tecnologia de tratamento: Fotoquímica H₂O₂/Vis. **Química Têxtil**, v. 118, p. 36-52, 2015.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. v. 1, n. 3, p. 36-47, 2011.

CAMPO, E. M.; ROMERO, R.; ROA, G.; PERALTA-REYES, E.; ESPINO-VALENCIA, J.; NATIVIDAD, R., Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC. **Fuel** (2014).

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

CAMPOS, V.M.; BRITO, N.N. Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando Coagulação/Floculação e Fenton. **Revista de Química Industrial**, v. 82, p. 11-17, 2014.

CARRASCHI, S. P.; LUNA, L. A. V.; NETO, A. N.; GÍRIO, A. C. F.; CRUZ, C.; PITELLI, R. A. Toxicidade aguda e risco ambiental de surfactantes agrícolas para o guaru *Phalloceros caudimaculatus* (Pices: Poecilidae). **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.** v. 7, n. 1, 2012, doi: 10.5132/jbse.2012.

CARVALHO, M. J. H.; **Uso De Coagulantes Naturais No Processo De Obtenção De Água Potável**. 2008. 154f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Urbana-Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2008.

COMNINELLIS, C.H.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal Applied Electrochemistry**, v.21, n. 8, p. 703-708, 1991.

CONG, Y.; LI, Z.; ZHANG, Y.; WANG, Q.; XU, Q. Synthesis of α -Fe₂O₃/TiO₂ Nanotube Arrays for Photoelectro-Fenton Degradation of Phenol, **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 356-363, 2012.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N.; Planejamento Fatorial: Uma Ferramenta Estatística Valiosa Para A Definição De Parâmetros Experimentais Empregados Na Pesquisa Científica. **Visão Acadêmica, Curitiba**. v. 09. n. 01, 2008.

DA SILVA, M.F.; DE CARVALHO, E.H. Avaliação e proposições de melhorias para a estação de tratamento de esgotos de Goiânia. 111 pgs. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, 2007.

DAMODAR, R.A.; YOU, S.L. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of reactive Black 5. **Separation and purification technology**, v.71, p.44-49, 2010.

DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: ABES, RiMa, 2009. V.1.

DONG Y., HE L. e YANG M. Solar degradation of two azo dyes by photocatalysis using Fe(III)-oxalate complexes/H₂O₂ under different weather conditions. **Dyes and Pigments** v. 77 n. p. 343 - 350, 2008.

DUKKANCI, 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**. v. 21, p. 846-853.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURIB, M. Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v. 192, p. 1418– 1426, 2011.

ENAMI, S.; SAKAMOTO, Y.; COLUSSI, A. J. Fenton chemistry at aqueous interfaces. **PNAS**. v. 111, n. 2, p. 623–628, 2014.

FANG, J. Y.; CHU, C. H.; SARANG, I.; FANG, K. C.; HSU, C. P.; HUANG, Y. F.; HSU, C. H.; CHEN, C. C.; LI, S. S.; YEH, J. A.; YAO, D. J.; WANG, Y. L. Electronic hydroxyl radical microsensors based on the conductivity change of polyaniline. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 208, p. 99–105, 20115.

FELICI, E. M. **Coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos**. 2010. 119f. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Saneamento e Edificações – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

FERREIRA, E. P.V.; JESUS, E. R.; PEREIRA, I. M.; FERNANDES, C. K. C. Uso do protetor solar em mulheres para a prevenção do fotoenvelhecimento. **Revista Faculdade Montes Belos**. v. 6, n° 1, p. 1-10, 2013.

FERRERO, P.G.; FABREGAT, M.B.; OLIVARES, A.; PIÑA, B.; BLÁNQUEZ, P.; VICENT, T.; CAMINAL, G.; DÍAZ-CRUZ, M.S.; BARCELÓ, D. Photochemical degradation of sunscreen agent 2- phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. **Science of the total environment**, v.427-428, p.355-363, 2012

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, P. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**. v. 18 n. 1, p. 79-91, 2014.

FIORUCCI A., FILHO E. A Importância do Oxigênio Dissolvido em Ecossistemas Aquáticos. **Química Nova na Escola**. N° 22. Novembro de 2005.

FLOR, J; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. **Química Nova**. v. 30, n. 1, p. 153-158, 2007.

FRADE, V. M. F. **Oxidação química de enrofloxacin pelo processo Fenton**. 193f. Dissertação de mestrado em química farmacêutica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FRANCO, E. S., **Avaliação da influência dos coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico na remoção de turbidez e cor da água bruta e sua relação com sólidos na geração de lodos nas estações de tratamento de água**. 2009. 187f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. **Revista Virtual de Química**, 2012, 4 (6), 777-787. Data de publicação na Web: 24 de novembro de 2012.

GARCIA, J.C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N.E. Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂. 205 pgs. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Maringá. 2006.

GEROMEL, C. G. A. Tratamento Físico-Químico De Efluentes De Curtume Por Meio De Filtros De Membrana Seletiva. 214 pgs. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil**. Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira – SP, 2012.

GEWEHR, A. G.; SILVA, J. S.; ALMEIDA, D. B.; FLECK, E.; CYBIS, L. F. Aplicação da metodologia de superfície de resposta no tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo Fenton. **SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 2013. Água-Desenvolvimento Econômico e Socioambiental**. Bento Gonçalves – RS, 2013.

GIANNAKIS, S.; PAPOUTSAKIS, S.; DARAKAS, E.; CAÑELLAS, A.; PÉTRIER, C.; PULGARIN, C. Ultrasound enhancement of near-neutral photo-Fenton for effective E. coli inactivation in wastewater. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 22, p. 515–526, 2015.

GOHARY.F.E.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, v.252, p.106-112, 2010.

GOMES, L. M. **Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo**. 2009. 106f. Dissertação de Mestrado em Química Analítica – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GÓMEZ, E. O.; IBÁÑEZ, F.; MARTÍN, M. M. B.; LÓPEZ, M. I. P.; GARCÍA, B. E.; PÉREZ, J. A. S. Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on *Enterococcus faecalis* survival. **Water re Search**. v. 46, p. 6154-6162, 2012.

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.

HAMADA, N.; MESQUITA, L.C.A.; PEREIRA, I.W.; NAKANO, E.; BORRELY, S.I.; TALLARICO, L.F. Avaliação ecotoxicológica da estação de tratamento de esgotos Suzano (São Paulo) utilizando *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*. **Journal Brazilian Society Ecotoxicological**, v.6, n. 1, p.31-35, 2011.

HANDA. M.; LEE, Y.; SHIBUSAWA, M.; TOKUMURA, M.; KAWASE, Y. Removal of VOCs in waste gas by the photo-Fenton reaction: effects of dosage of Fenton reagents on degradation of toluene gás in a bubble column. **Research Article**. Published online in Wiley Online Library: 28 May 2012.

HENRIQUES, D. M. **Degradação de nonilfenol polietoxilado e de efluente têxtil por meio de eletrocoagulação e processos Fenton**. 98f. Dissertação de Mestrado em Química Analítica – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2004.

HOFFMANN MR, MARTIN ST, CHOI W & BAHNEMANN DW. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, 95 (1): 69-96

JI, Y.; ZHOU, L.; ZHANG, Y.; FERRONATO, C.; BRIGANTE, M.; MAILHOT, G.; YANG, X.; CHOVELON, J.M. Photochemical degradation of sunscreen agent 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. **Water Research**, v. 47, p. 5865-5875, 2013.

JIMENEZ, M., OLLER, I., MALDONADO, M. I., MALATO, S., HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A., ZAPATA, A., PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M., Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. **Catalysis Today**, v. 161, p. 214-220, 2011.

JUNIOR, O. M. C.; BARROS, M. A. S. D.; PEREIRA, N. C. Study on coagulation and flocculation for treating effluents of textile industry. **Acta Scientiarum**, v. 35, n. 1, p. 83-88, Jan.-Mar., 2013.

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

KARTHIKEYAN, S.; SEKARAN, G.; GUPTA, V.K. Nanoporous activated carbon fluidized bed catalytic oxidations of aqueous o, p and m-cresols: kinetic and thermodynamic studies. **Environmental Science Pollution Research**, v.20, p.4790-4806, 2013.

LIU, Y.; ZHOU, J.; ZHANG, Y.; PAN, J.; WANG, Q.; ZHANG, J. Removal of Hg⁰ and simultaneous removal of Hg⁰/SO₂/NO in flue gas using two Fenton-like reagents in a spray reactor. **Fuel**, v. 145, p. 180–188, 2015.

LOURES, C. C. A. **Estudo da aplicação de UV/Fenton (Fe⁺²/H₂O₂) no tratamento de efluentes de laticínio**. 229f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2011.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M.; DA SILVA, C. E. Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton. **Revista Virtual de Química**, 2013, v. 5, p. 973-980. Data de publicação na Web: 20 de outubro de 2013

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

MACHADO, A. F. **Ozonização no tratamento da água para remoção de microcistina-lr e validação do método de análise por LC-MS/MS**. 101f. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2008.

MACHADO, L. L. **Utilização de composto carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 149f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Processos Químicos e Biotecnológicos – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MALEKI, A.; DARAEI, H.; HOSSEINI, E.; AZIZI, S.; FAEZ, E.; GHARIBI, F. Azo Dye DB71 Degradation Using Ultrasonic-Assisted Fenton Process: Modeling and Process Optimization. **Arab J Sci Eng.** v. 40, p. 295–301, 2015.

MANDAL, T.; DASGUPTA, D.; MANDAL, S.; DATTA, S. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials.** v. 180, p. 204–211, 2010.

MARCHETTI, T. Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero. **Revista da Graduação PUCRS.** v. 7, n. 1, 2014.

MARTÍNEZ, O. M. A.; RAMIREZ, J. H. F.; TOLEDO, M. L. R. Total organic carbon removal from a chemical lab's wastewater using Fenton's reagent. **Ingeniería e Investigación.** vol. 33 no. 2, p. 30-35, 2013.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng Sanit Ambient.** v.16 n.3, p. 261-270, 2011.

MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES J. R. Próximo de hidrogênio: Importância e determinação. **Química Nova.** v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MENESES, J. M. M.; VASCONCELOS, R. F. V.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova.** v. 35, No. 2, p. 235-240, 2012

MILESI, S. S.; GUTERRES, S. S. Fatores determinantes da eficácia de fotoprotetores. **Caderno de Farmácia.** v. 18, n. 2, p. 81-87, 2002.

MORAES, L. A. R. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea Para Degradação de Corantes de Indústria de Cosméticos.** 62f. Dissertação de Mestrado em Ciências – Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2010.

MORAIS, R. L.; FONSECA, Y. V. P. Avaliação da remoção de DBO e de DQO da água residuária de uma indústria farmacocômica empregando o processo de lodos ativados por aeração prolongada. **Revista Eletrônica De Educação Da Faculdade Araguaia.** v. 4, p. 255-261,

MORÁVIA, W. G., LANGE, L. C., AMARAL, M. C., Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. **Eng Sanit Ambient.** v.16, n.4, p. 379-386, 2011.

MORÁVIA, W. G., LANGE, L. C., AMARAL, M. C., Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova.** v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial – uma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia.** v. 4, No. 1, Abr/2012.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**. v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOUSHEEN, R.; BATOOL, A.; REHMAN, M. S U.; GHUFRAN, M. A.; HAYAT, M. T.; MAHMOOD, T. Fenton-biological coupled biochemical oxidation of mixed wastewater for color and COD reduction. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.45, p. 1661–1665, 2014.

OLIVEIRA, D. M.; LEÃO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de Fenton. **Química Nova**. v. 32, n. 9, p. 2282-2286, 2009.

OLIVEIRA, J. P.; ANTUNESA, P. W. P.; PINOTTIB, L. M.; CASSINIA, S. T. S. Caracterização físico-química de resíduos oleosos do saneamento e dos óleos e graxas extraídos visando a conversão em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 597-602, 2014.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F. e ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química Nova**, v.24, n.2, p. 188-190, 2001.

ÖZBAY, N.; YARGIÇ, A. Ş.; ÖNAL, E.; YARBAY ŞAHİN, R. Z.; KARA, Y. Use of Fenton Reagent in the Degradation of Reactive Turquoise in Aqueous Medium. **Digital Proceeding Of The ICOEST'2014-, SIDE**. Side, Turkey, May 14 – 17, 2014.

PAESE, K. **Desenvolvimento tecnológico, estudo da fotoestabilidade e avaliação da permeação cutânea in vitro da benzofenona-3 a partir de nanocápsulas poliméricas 146 incorporadas em diferentes veículos semi-sólidos**. 185f. Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLU-GAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review. **Applied Catalyses B. Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GARCÍA-CALVO, E., Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. v. 181, p. 127-132, 2010.

PEREIRA, J. S. O enquadramento dos corpos d'água em classe de uso como instrumento de gestão e a necessidade de revisão da resolução CONAMA 20/86. **In: Simpósio Internacional sobre Gestão de Recursos Hídricos**, 10, 1998,

PEREIRA, L. C. O.; ROSSO, T.; CAMPOS, J. C.; GIORDANO, G., Fenton's reagent application in the domestic sewers disinfection. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. v. 6, n. 1, 2011.

PINTO, A. R. C. V. **Remediação de solos contaminados com produtos farmacêuticos – oxidação/redução química**. 2011. 95f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2011.

QUEIROZ, W. N.; QUEIROZ, U.C.; BELTRÃO, N. E.M.; DANTAS, R.T. Alterações no crescimento da mamoneira (*Ricinus communis L*) submetida a diferentes doses de nitrogênio e de temperaturas. **In: XXXV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola (CONBEA)**, João Pessoa- PB, 2006.

RAGASSON, M. K. Aplicação do reagente Fenton no tratamento de lixiviado de aterros sanitários. **Especialize (revista on line)**. N. 4, 2013.

RIBEIRO, C. M. R. **Avaliação da possibilidade de reuso de efluentes têxteis após tratamento complementar por processos oxidativos avançados**. 2009. 93f. Dissertação de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RIBEIRO, F. W. P.; OLIVEIRA, S. N.; LIMA-NETO, O. P; CORREIA A. N. Eletrodegradação de Ponceau 2R utilizando ânodos dimensionalmente estáveis e Ti/Pt. **Química Nova**. v. 36, n. 1, p. 85-90, 2013.

SAKKAS, V.A.; GIOKAS, D.L.; LAMBROPOULOU, D.A.; ALBANIS, T.A. Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-*p*-aminobenzoic acid Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water. **Journal of Chromatography A**, v.1016, p. 211-222, 2003.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação do processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. 210f. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo – Lorena – SP, 2009.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE., H. L. B.; ARAUJO, R. S.; Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 01, p. 1-8, 2009.

SANTA CATARINA. Secretaria Estadual do Meio Ambiente. **Lei 14.675, de 13 de abril de 2009**. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências. Santa Catarina, 2009. Disponível em: <http://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=240328>. Acesso em: 16 jun. 2014.

SANTOS, E. P.; **Avaliação de amidos hidrolisados, aniônico e catiônico, como tensoativos nas formulações de nanopartículas poliméricas para aplicação em filtros solares**. 2011. 150f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2011.

SCHALKA, S.; REIS, V. M. S. Fator de proteção solar: significado e controvérsias. **An Bras Dermatol**. v. 86, p. 507-5015, 2011.

SEEWALD, M. M. **Avaliação da remoção de cor e desinfecção de lixiviados de aterro sanitário utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio**. 104f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2013.

SILVA, A. E. P.; ANGELIS, C. F.; MACHADO, L. A. T.; WAICHAMAN, A. V., Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus. **Acta Amazônica**. v. 38, p. 733-742, 2008.

SILVA, C. E.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S.; ARTHUZO, P.P. Aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de percolados de aterros sanitários. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2006.

SILVA, K.M.; FEITOSA, A.S.R.; SANTOS, V.L.C.; FILHA, L.G.F.; BRITO, N.N. Tratamento via reação de fenton para remediação de esgoto doméstico –ETE-Goiânia. In: **XXXIV Congreso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental**- Monterrey-México: Amica-AIDIS, v.34, p.1-5, 2014

SILVA, V. O. **Estudos cinéticos da catálise da reação de Fenton por 3,5-Di-Terc-Butil-Catecol**. 114f. Tese de Doutorado em Química-Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2010.

SOON, A.N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of syntetic dyes in aqueous media using Fenton and Photo-assisted Fento process. **Desalination**, v.269, p. 1-16, 2011.

SOUZA, D. R. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. 125f. Tese de doutorado em química-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2011.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. v. 4, n. 3, 2009.

SUOPAJÄRVI, T.; LIIMATAINEN, H.; HORMI, O.; NIINIMÄKI, J. Coagulation–flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. **Chemical Engineering Journal**. v. 231, p. 59–67, 2013.

T. VELEGRAK, T.; MANTZAVINOS, D. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. **Catalysis Today**, v.240, p.153-159, 2015.

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**, 254– 255, 236–241, 2013.

TOFETTI, M. H. F. C.; OLIVEIRA, V. R. A importância do uso do filtro solar na prevenção do fotoenvelhecimento e do câncer de pele. **Revista Científica da Universidade de Franca – Franca-SP**. V. 6, n. 1, p. 59-66, 2006.

VAISHNAVE, P.; KUMAR, A.; AMETA, R.; PUNJABI, P. B.; AMETA, S. C. Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 7, p. 981–985, 2014.

VILLOTA, N., CAMARERO, L.M., LOMAS, J.M., PEREZ, J. Changes of turbidity during the phenol oxidation by photo-Fenton treatment. **Environmental Science Pollution Research**, v. 21, p. 12208-12216, 2014.

VOLL, F. A. P. **Decomposição do peróxido de hidrogênio sobre catalisadores de paládio**. 116f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2009.

WAEKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular**. 117f. Dissertação de Mestrado em Engenharia – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2010.

WANG, Y.; XIONG, H.; ZHANG, H.; WANG, S. Electrochemical biosensors for the detection of oxidative DNA damage induced by Fenton reagents in ionic liquid. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 161, p. 274–278, 2012.

WIMMER, A. C. S., **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. 142f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; ZHAO, R.; CHENC, D. Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 379, p. 151–156, 2011.

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, 1039-1043, 2010.

ZBILJIC, J.; VAJDLE, O.; GUZSVÁNY, V.; MOLNAR, J.; AGBABA, J.; DALMACIJA, B.; KALCHER, K. Hydrodynamic chronoamperometric method for the determination of H₂O₂ using MnO₂-based carbon paste electrodes in groundwater treated by Fenton and Fenton-like reagents for natural organic matter removal. **Journal of Hazardous Materials**. v. 283, p. 292–301, 2009.