

Tratamento de efluentes da indústria de cosméticos por meio do método Fenton homogêneo e com resíduo siderúrgico




Treatment of effluents from the cosmetics industry through the homogeneous Fenton method and with steel waste




- **Data de entrada:**
20/04/2021
- **Data de aprovação:**
02/05/2022

Lorena Kelly Corrêia^{1*} | Maria Clara Lopes Santos¹ | Elisa Magalhães Pinto¹ |
Ana Beatriz Loures e Silva¹ | Beatriz Santos Maduro¹ | Ana Luiza Medeiros Bacelar¹

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2023.027>

ORCID ID

Corrêia LK  <https://orcid.org/0000-0002-7912-8239>
Santos MCL  <https://orcid.org/0000-0003-0766-5702>
Pinto EM  <https://orcid.org/0000-0002-3382-4351>

Silva ABL  <https://orcid.org/0000-0002-7511-2088>
Maduro BS  <https://orcid.org/0000-0001-7197-2374>
Bacelar ALM  <https://orcid.org/0000-0002-3309-8580>

Resumo

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias promissoras para maior eficiência no tratamento de efluentes e de águas residuais. Entre eles, destaca-se o método Fenton, que se baseia na reação de peróxido de hidrogênio, em meio ácido, catalisada por íons ferro. O presente estudo teve o objetivo de avaliar a aplicabilidade do método Fenton homogêneo para tratamento de efluente da indústria de cosméticos e de estudar a possibilidade de utilizar resíduos siderúrgicos como catalisadores da reação. Os rejeitos usados foram lama da aciaria OG2, o pó vermelho, a carepa e a hematita impura. Todos são ricos em hematita (Fe_2O_3), cerca de 98%. O efluente utilizado foi proveniente da indústria de cosméticos e possuía DQO de 16.164mg/L. Para o tratá-lo, utilizou-se a proporção de 1:4:1 em massa de íons ferro por H_2O_2 por DQO em todas as amostras. Obteve-se, como resultados, uma redução média de 92% da DQO, 94% da turbidez e 98% da DBO mediante o Fenton homogêneo, catalisado por sulfato ferroso (FeSO_4). A lama de aciaria apresentou uma redução da DQO de aproximadamente 34%, 96% da turbidez e 86% de DBO, sendo a mais eficiente dos resíduos estudados. Portanto, ressalta-se que é promissor para a comunidade científica o estudo sobre os processos oxidativos avançados, a fim de tratar o efluente gerado por indústrias a partir uma forma segura e sustentável.

Palavras-chave: Recursos Hídricos. Análise de Agrupamento. Qualidade da água.

Abstract

Advanced Oxidation Processes (AOPs) are promising technologies to improve the efficiency of wastewater and residual water treatment. Amongst them, the Fenton method has played a prominent role. It is based on the reaction of hydrogen peroxide, in an acid aqueous solution, catalyzed by iron ions. The present study aimed at evaluating the applicability of homogeneous Fenton on treatment of cosmetics effluents and to investigate the possibility of using steel sludge as catalysts in the reaction. The residues used were the steelmaking, the so called red dust, the scale and impure hematite. All rich in hematite (Fe_2O_3), with a mass content around 98%. The proportion 1:4:1 in mass of iron ions, per H_2O_2 per COD was utilized in all samples. The wastewater came from the cosmetic industry and its COD

¹ Escola Educação Criativa - MG - Ipatinga - Minas Gerais - Brasil.

* **Autora correspondente:** lorenakcorreia@gmail.com.

was 16.164mg/L. As results, it was obtained an average reduction of 92% of COD, 94% of turbidity and 98% of BOD through homogeneous Fenton catalyzed by ferrous sulphate ($FeSO_4$). The steelmaking mud was able to reduce 34% of initial COD, 96% of turbidity and 86% of BOD, being the most efficient sludge. The red dust enabled 17% COD reduction and other residues didn't exhibit satisfactory reduction in COD. Therefore, it is emphasized that the study on advanced oxidative processes is promising for the scientific community, in order to treat the effluent generated by industries, in a safe and sustainable way.

Keywords: Advanced Oxidation Processes. Fenton Method. Wastewater treatment. Cosmetic industry. Industrial wastewater.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o provedor de pesquisas de mercado Euromonitor International, o Brasil é o quarto maior produtor de cosméticos do mundo (Forbes, 2020). Dessa forma, as indústrias desse ramo, extremamente relevantes para a economia nacional, são responsáveis por gerar uma gigantesca quantidade de efluentes considerados de grande potencial poluidor (SILVA, 2016). Segundo dados da empresa Natura (2008), do total de água consumida no setor, cerca de 26% são efetivamente incorporados ao produto, resultando, assim, em uma grande quantidade de efluente líquido.

A maioria das estações de tratamento de efluentes (ETE) é projetada para uma redução incompleta de poluentes, porém o processo de tratamento dos efluentes industriais possui especificidades e requer capacitações muito diferentes das realizadas pela ETE (PUYOL et al., 2011; MELO et al., 2013). Os efluentes da indústria de cosméticos são normalmente caracterizados por alta demanda química de oxigênio (DQO), concentrações de sólidos em suspensão, óleos e graxas (O&G) e surfactantes, além da presença de corantes, conservantes e fragrâncias. Por conterem compostos com reduzida biodegradabilidade e elevado potencial tóxico, são, portanto, muito peculiares (PUYOL et al., 2011; MELO et al., 2013). Em vista disso, faz-se a ne-

cessidade de buscar meios mais eficientes para o tratamento adequado desses efluentes.

A fim de diversificar as alternativas para o tratamento de efluentes industriais, novos métodos estão sendo introduzidos, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que têm sido aplicados com êxito para a remoção e degradação de poluentes, ou usados como pré-tratamento para converter os poluentes em compostos de cadeia mais curta, que podem ser tratados por métodos convencionais ou biológicos. Dentre os POAs, destaca-se o processo Fenton, que usa fortes oxidantes para degradar ou destruir uma variedade de poluentes orgânicos (ARAÚJO, 2014).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) baseiam-se no uso de agentes oxidantes fortes que modificam a estrutura química de diversos poluentes, degradando-os e reduzindo-os substancialmente (TARR, 2003). Outra possível definição para tais processos envolve a produção de radicais intermediários altamente reativos, como a hidroxila, em quantidade necessária para influenciar na purificação das águas, a temperatura próxima à ambiente (GLAZE et al., 1992). Esses processos caracterizam-se por transformar a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, de forma não seletiva, em vários estados físicos (ARAÚJO, 2014).

Os fatos expostos justificam a importância de alterar esse cenário, possibilitando o contínuo desenvolvimento econômico do setor, com a devida atenção às questões ambientais envolvidas.

2 MÉTODO

2.1 Escolha do efluente tratado

O efluente tratado pelo processo Fenton foi cedido por uma indústria cosmética localizada na cidade de Santana do Paraíso, Minas Gerais. A linha de produção da empresa consiste, em geral, na produção de produtos capilares. Macroscopicamente, o efluente líquido apresentava-se levemente turbido e esbranquiçado, com odor agradável, bolhas superficiais e ausência de sólidos em suspensão. A Fig. 1 apresenta os aspectos do efluente.



Figura 1 - Amostra do efluente Bruto
Fonte: Autores, 2020.

2.2 Caracterização do efluente

Previamente ao tratamento, o efluente foi caracterizado de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater-S-

MEWW nos seguintes parâmetros: cor verdadeira, DBO, DQO, pH e turbidez. Todas as análises foram realizadas em triplicata e foram expressas em valores médios entre as triplicatas.

Além disso, o tratamento do efluente foi realizado em escala de laboratório; assim sendo, para cada análise, havia 1L de efluente.

2.3 Reação de Fenton com sulfato ferroso

Para realização do processo Fenton a partir do sulfato ferroso como fonte de Fe^{+2} , primeiramente reservou-se 1L do efluente e adequou-se o pH para 3 utilizando uma solução de ácido sulfúrico 20%.

Em seguida, utilizando uma proporção de 1:4:1 de $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$, adicionaram-se 27,4g de sulfato ferroso (FeSO_4) e 57,2mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%.

Durante a reação, foi analisado o peróxido de hidrogênio residual, pelo método iodométrico e, em caso de diminuição da concentração do oxidante, seria adicionado H_2O_2 .

2.4 Reação de Fenton com resíduos siderúrgicos e hematita (Fe_3O_4)

A lama fina de aciaria OG2 (sistema de desempoeiramento da aciaria) foi usada como fonte de íons ferrosos. Segundo análise da usina que a forneceu, o resíduo possui aproximadamente 60% de ferro total, sendo que 7% estão na forma de ferro metálico (Fe) e o restante na forma de óxido ferroso (FeO), que compõe cerca de 68% da amostra. Outros óxidos presentes são CaO (6%), MgO (1%), SiO_2 (1%) e ZnO (4%). O óxido de cálcio confere pH básico à lama, o que exige controle constante deste. Não há presença de metais pesados.

Inicialmente, retirou-se 1L de efluente e ajustou-se o pH para 3 com uma solução de ácido sulfúrico 20%. Em seguida, adicionou-se

45 g/L de resíduo numa proporção de 1:4:1 de íons $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$, após esperou-se cerca de 22 horas antes da adição do H_2O_2 . Esse tempo é necessário para que ocorra a dissolução completa dos resíduos na solução.

O pó vermelho do alto forno também foi utilizado como fonte de íons Fe^{+3} . Conforme análises da usina que forneceu esse material, o rejeito possui aproximadamente 65,8% de ferro em sua composição, sendo majoritariamente encontrado na forma de hematita (Fe_2O_3), que compõe aproximadamente 95% da amostra. Também há pequenas porcentagens de cloreto ferroso (FeCl_2), magnetita (Fe_3O_4), sílica (SiO_2) e óxido de manganês (MnO). Não se verificaram, analisando partes por milhão (ppm), metais pesados no pó vermelho. O processo realizado para esse resíduo foi semelhante ao da lama OG2.

A carepa tem como principal componente a hematita. Não havendo traços de metais pesados em sua composição, considerou-se a porcentagem de ferro nesse resíduo como 100%. Assim sendo, para 1L de efluente, com o pH corrigido, adicionaram-se 16,164g de carepa. Após aproximadamente 22h, adicionou-se o H_2O_2 , mantendo a proporção de 1:4:1 de $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$.

Por fim, a hematita pura foi testada como catalisadora no método Fenton. Dessa forma, para 1L de efluente com pH igual a 3, foram utilizados 16,164g/L de hematita. A adição do H_2O_2 , seguiu as mesmas proporções das análises anteriores.

3 RESULTADOS

Os parâmetros e resultados de caracterização do efluente bruto são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização do efluente bruto

Análise	Método	Unidade	Resultado
Corverdadeira	SMEWW 2120 C	uH	<5,0
DBO	SMEWW 5210 B	mg/L	12376,00
DQO	SMEWW 5220 D	mg/L	16164,00
Turbidez	SMEWW 2130 B	uT	452
pH	-	-	7,6

Fonte: Autoras, 2020.

Como pode ser observado, os valores dos parâmetros do efluente bruto encontram-se acima do valor máximo permitido, estabelecido pela DN COPAM/CERH-MH nº 01/08. Esse resultado evidencia a necessidade do tratamento do efluente antes do lançamento em corpos d'água.

3.1 Fenton com sulfato ferroso

Por meio do método iodométrico, verificou-se que a proporção de 1:2:1 de íons $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$ foi insuficiente para a degradação dos compostos presentes no efluente, já que o agente oxidante foi rapidamente consumido após cinco e trinta minutos de reação. Portanto, utilizou-se a proporção de 1:4:1 de íons $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$, o que permitiu a relativa estabilidade de consumo do peróxido de hidrogênio ao longo do processo.

Ao final do método, observou-se a presença de um lodo residual oriundo do sulfato ferroso. Dessa forma, a solução foi decantada para que pudesse ser retirada uma alíquota para a análise. O líquido tratado foi visualmente incolor e apresentou significativa redução do odor e das bolhas superficiais características dos cosméticos. A Fig. 2 demonstra o efluente durante (Fig. 2.a) e após o tratamento (Fig. 2.b).

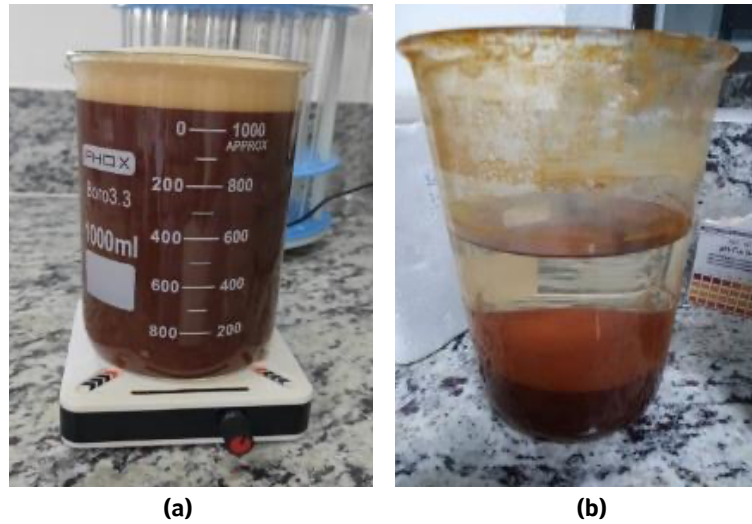


Figura 2 - Tratamento de efluente com FeSO_4 , (a); efluente tratado (b).
 Fonte: Autoras, 2020.

Após 24h da reação, pode-se observar na Figura 2b que o lodo residual decantou e que o efluente tratado apresenta-se incolor e com ausência de bolhas.

3.2 DQO para efluente tratado a partir de sulfato ferroso

Foram realizadas análises de DQO dos efluentes bruto e tratado. Os resultados obtidos indicaram que houve redução significativa de DQO, apresentando, como média das duas análises, 92% de remoção da carga orgânica (Fig. 3).

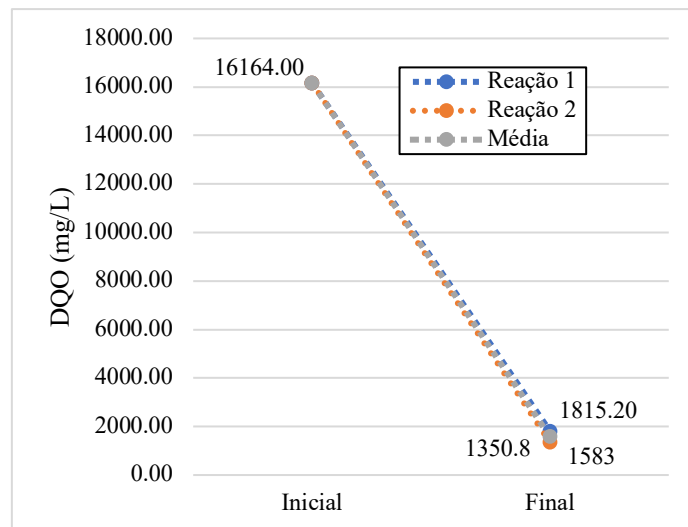


Figura 3 - Remoção da DQO após tratamento com FeSO_4
 Fonte: Autoras, 2020.

Os resultados mostraram-se satisfatórios para a remoção da DQO. Alvim et al. (2011) obtiveram valores similares, cujo sistema de tratamento

a partir de 40 mg/L de peróxido de hidrogênio apresentou uma grande redução da matéria orgânica do efluente, com índice de 96,75%.

A normativa DN COPAM N°01/08 preconiza que o limite de DQO seja de 180 mg/L para lançamentos de efluente ou eficiência de remoção mínima de 70%. Dessa forma, o efluente de cosmético tratado atende ao limite determinado pela legislação vigente.

3.3 Turbidez para efluente tratado a partir de sulfato ferroso

Foram realizadas análises de turbidez dos efluentes bruto e tratado. Os resultados obtidos indicaram redução da turbidez, apresentando valor médio 94% de redução (Fig. 4).

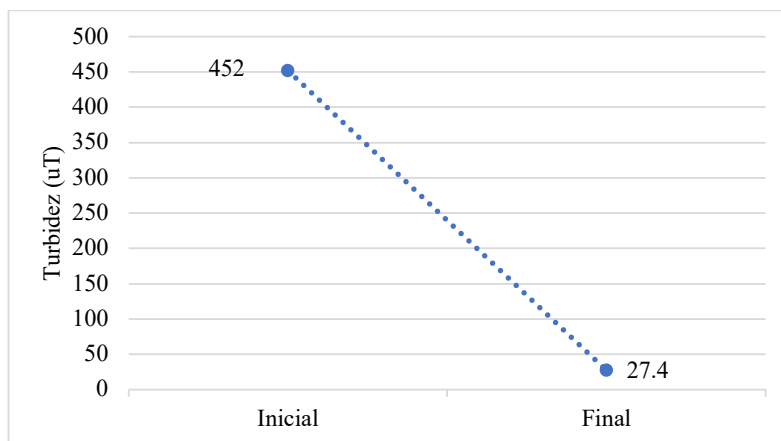


Figura 4 - Resultado das análises de Turbidez (FeSO₄)
 Fonte: Autoras, 2020.

A turbidez do efluente não é um parâmetro de lançamento previsto nas legislações, porém, por ser intrinsecamente relacionado aos sólidos suspensos, considera-se que sua redução é um fator de suma importância para garantir a potabilidade do efluente.

3.4 DBO para efluente tratado a partir de sulfato ferroso

Para as análises de DBO dos efluentes bruto e tratado, os resultados obtidos indicaram que houve redução significativa de DBO, apresentando, como média das três análises, 98% de remoção da carga orgânica (Fig. 5).

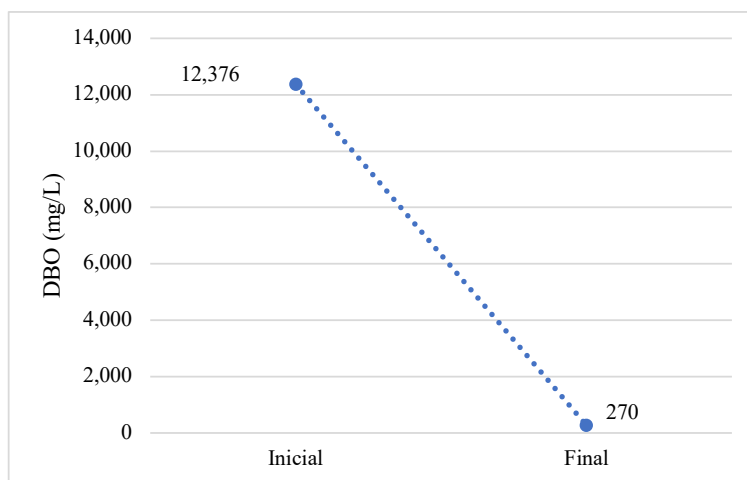


Figura 5 - Remoção da DBO após tratamento com FeSO₄
 Fonte: Autoras, 2020.

A normativa DN COPAM N°01/08 recomenda que o limite de DBO seja de 60 mg/L para lançamentos de efluente, ou eficiência de remoção mínima de 60%. Dessa forma, o efluente de cosmético tratado atende ao limite determinado pela legislação vigente.

3.5 Fenton com lama de aciaria

Para realizar o processo Fenton a partir dos resíduos siderúrgicos como catalisador, utilizou-se a proporção de 1:4:1 de íons Fe^{+2} : H_2O_2 :DQO, o que

permitiu a relativa estabilidade de consumo do peróxido de hidrogênio ao longo do processo.

Ao final do método, observou-se a presença de um lodo residual oriundo da lama de aciaria OG2. Dessa forma, a solução foi decantada para que pudesse ser retirada uma alíquota para a análise. O líquido tratado foi visualmente incolor e apresentou significativa redução do odor e das bolhas superficiais características dos cosméticos. A Fig. 6 demonstra o efluente durante (Fig. 6.a) e após o tratamento (Fig. 6.b).

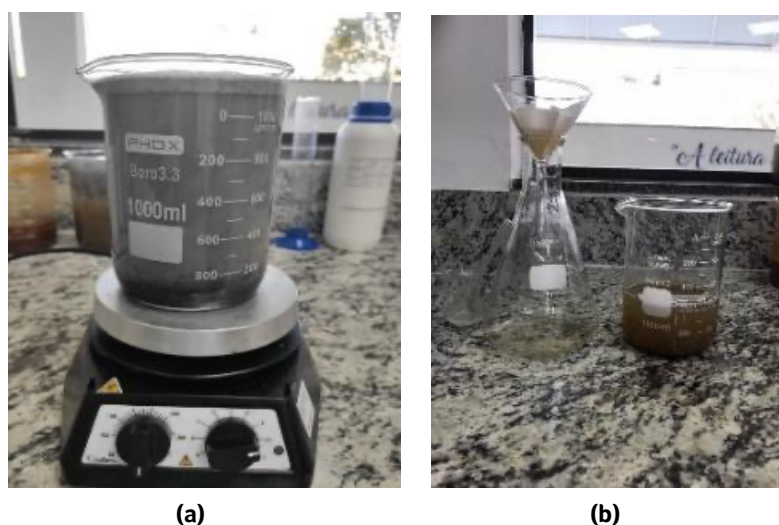


Figura 6 - Tratamento de efluente com lama de aciaria OG2 (a); efluente tratado (b).
Fonte: Autoras, 2020.

Observa-se que, após 24 horas da reação, o efluente apresentou partículas suspensas. Dessa forma, foi necessário submeter a amostra ao processo de filtração simples. Ao final, obteve-se uma amostra incolor e com ausência de bolhas (Fig. 7).

Quanto aos experimentos utilizando a hematita como fonte do catalisador, obtiveram-se valores não significativos.



Figura 7 - Efluente filtrado
Fonte: Autoras, 2020.

3.6 DQO para efluente tratado a partir da lama de aciaria

Para a primeira reação experimental com a lama de aciaria OG2, obteve-se para análise de DQO uma remoção de 14% da carga orgânica. Em

uma segunda análise, constatou-se remoção de 2% da DQO e, em uma terceira, na qual a lama foi deixada descansando no efluente antes do início da reação, houve remoção de 33,6%. Os resultados são expressos na Fig. 8.

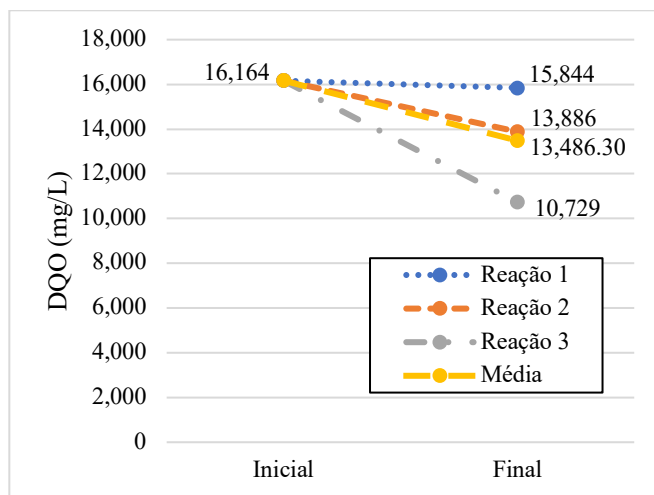


Figura 8 - Remoção da DQO após tratamento com Lama OG2
 Fonte: Autoras, 2020.

A partir dos resultados, constatou-se que a lama de aciaria OG2 não foi capaz de promover a redução eficiente da DQO pelos métodos aplicados.

Por consequência, evidencia-se a necessidade de aprofundar a investigação do uso de lama de aciaria como catalisador no sistema Fenton para tratamento do efluente da indústria cosmética.

3.7 Turbidez para efluente tratado a partir da lama de aciaria

Os resultados das análises dos efluentes bruto e tratado indicaram redução média de 96% da turbidez, conforme Fig. 9.

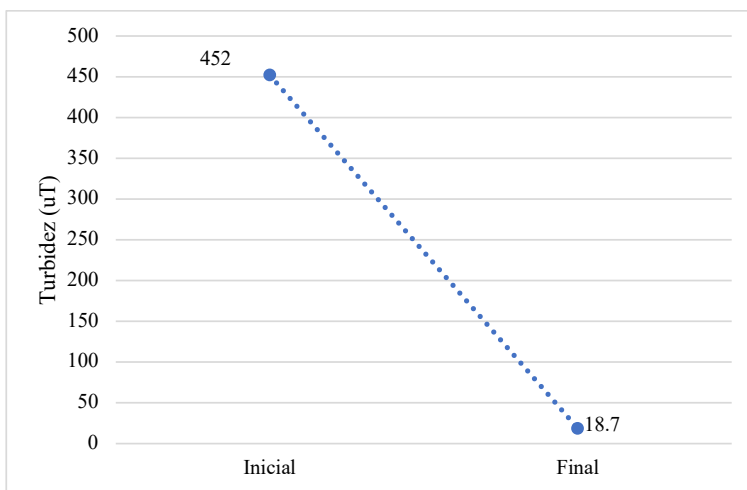


Figura 9 - Resultados das análises de Turbidez (Lama OG2)
 Fonte: Autoras, 2020.

3.8 DBO para efluente tratado a partir da lama e aciaria

Os resultados das análises indicaram que houve redução significativa de DBO, apresentando,

como média das três análises, 86% de remoção da carga orgânica (Figura 10).

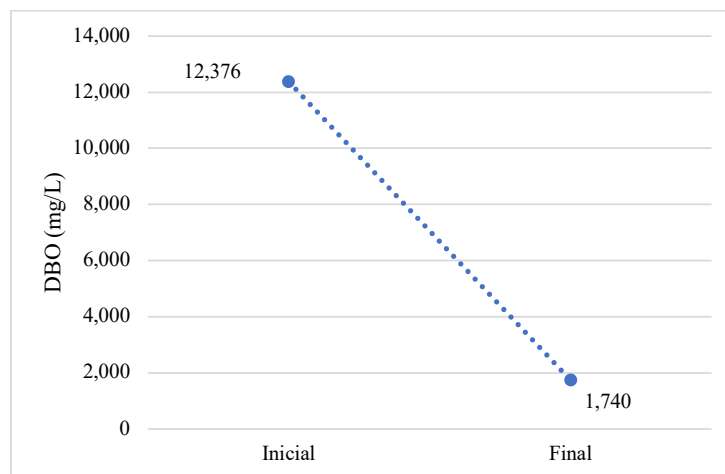


Figura 10 - Remoção da DBO após tratamento com Lama OG2

Fonte: Autoras, 2020.

O efluente de cosmético tratado atende ao limite determinado pela normativa DN COPAM Nº01/08.

4 CONCLUSÃO

O processo Fenton a partir do sulfato ferroso apresentou eficiência no tratamento do efluente de acordo com os parâmetros físicos e químicos analisados. Os resultados médios de redução de DQO (92%), DBO (98%) e turbidez (94%) demonstram que o efluente atende aos parâmetros exigidos pela normativa.

O uso do resíduo siderúrgico lama de aciaria como catalisador de baixo custo apresentou-se satisfatório em relação aos parâmetros de remoção de DBO e turbidez, com resultados médios de redução de 86% e 96%, respectivamente. Por outro lado, a média de remoção da DQO foi de 23,2%, não atendendo às especificações do CONAMA.

Os demais resíduos siderúrgicos avaliados neste estudo, carepa, pó vermelho e hematita, apresentaram resultados pouco relevantes no tratamento do efluente, devido aos poucos ensaios realizados e ao caráter preliminar das investigações.

Podem ser traçadas numerosas hipóteses para a menor eficiência dos resíduos siderúrgicos como catalisadores em relação ao sulfato ferroso. Tal ineficiência pode estar associada a diversos fatores, como presença de compostos sequestrantes presentes nesses resíduos, como íons cloro e manganês, que capturam radicais hidroxila, interrompendo o ciclo entre íons ferrosos e férricos, e prejudicando o rendimento da reação. Além disso, considera-se que o excesso de radicais hidroxila pode reduzir a eficiência desses catalisadores mediante a recombinação e a formação de peróxido de hidrogênio; logo, a diminuição da concentração do reagente seria necessária.

Portanto, ressalta-se que é promissor para a comunidade científica mundial estender os projetos de pesquisa na área, a fim de, por meio de testes diversificados, otimizar a capacidade dos resíduos siderúrgicos como catalisadores e promover o desenvolvimento sustentável.

5 AGRADECIMENTOS

Agradeço à Escola Educação Criativa, em especial aos diretores e coordenadores, pelo apoio e confiança, nos permitindo executar este importante trabalho em seu laboratório, além de dar aporte financeiro para aquisição de materiais e análises laboratoriais para a realização dos ensaios.

Agradeço às empresas de nossa região que nos forneceram o efluente e o material siderúrgico.

6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

7 REFERÊNCIAS

ALVIM, L. B.; KUMMROW, F.; BEIJO, L. A.; LIMA, C. A. A.; BARBOSA, S. Avaliação da citogenotoxicidade de efluentes têxteis utilizando *Allium cepa* L. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v.6, n.2, 2011. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>

ARAÚJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. In: V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, MG, Brasil. 2014. *Anais...* <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, Me. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr900136g>

CONAMA, Nº 357. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Brasil, 2005.

CONAMA, Nº 430. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.** Brasil, 2011.

FORBES, 2020. **Brasil é o quarto maior mercado de beleza e cuidados pessoais do mundo.** 2020. Desenvolvida por MARIANA WEBER.

GLAZE, W. H. et al. Chemical models of advanced oxidation processes. *Water Quality Research Journal*, v. 27, n. 1, p. 23-42, 1992. <https://doi.org/10.2166/wqrj.1992.002>

MELO, E. D.; MOUNTEER, A. H.; LEÃO, L. H. S.; BAHIA, R. C. B.; CAMPOS, I. M. F. Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of hazardous materials*, v. 185, n. 2-3, p. 1059-1065, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.014>

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

PUYOL, D. et al. Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of hazardous materials*, v. 185, n. 2-3, p. 1059-1065, 2011.

SILVA, B. R. **Monitoramento de parâmetros físico-químicos do efluente de uma indústria de cosméticos e propostas de tratamento.** Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2016.

TARR, M. A. Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. *Environmental Science and Pollution Control Series*, p. 165-200, 2003.