

Tratamento de efluentes: remoção de detergente utilizando processo Fenton com ultrassom e prego reutilizado

Effluent treatment: detergent removal using Fenton ultrasound process and reused nail

Jair Juarez João^{1*} , Cíntia Souza Silva¹ , José Luiz Vieira¹ ,
Cristiane Silvano Wensing¹ , Mateus Costa Locks¹ 

RESUMO

Diferentes metodologias são descritas na literatura para tratamento de efluentes industriais. Entretanto, a maioria dos processos não são totalmente eficientes quando o efluente apresenta baixo conteúdo de partícula coloidal suspensa e alta concentração de matéria orgânica e detergentes. Entre os métodos que são estudados para eliminar detergente e matéria orgânica de efluentes industriais, o processo Fenton é uma estratégia atraente. No presente estudo, foi aplicada uma metodologia para remoção de detergente de efluentes líquidos utilizando processo Fenton com ultrassom e prego reutilizado. A otimização de parâmetros para tratamento do efluente foi realizada por meio das análises de pH, detergente, cor, turbidez, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, óleos e graxas, e sólidos suspensos. Os melhores resultados foram obtidos em pH 3,5, com 90 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e um prego de ferro (2,7g) tanto para o processo Fenton como para o Fenton com ultrassom. Nessas condições, os valores de remoção de detergente foram de 99,4%. Em pH 2,5, 4,5 e 5,5, os valores obtidos para remoção de detergente foram menores, 75,2, 89,5, 68,4%, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para cor, turbidez, demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio. A reutilização dos pregos mostrou que a eficiência média na remoção de detergente até o quarto ciclo foi acima de 90%, e, a partir do quinto ciclo, observou-se uma diminuição gradativa, sendo a diferença entre o primeiro e o sexto ciclo em torno de 10%.

Palavras-chave: tratamento de efluentes; poluição de água; detergentes.

ABSTRACT

Different methodologies are described in the literature for the industrial effluents treatment. However, most processes are not fully efficient when the effluent has low suspended colloidal particle content and high concentration of organic matter and detergents. Among the methods that are studied to eliminate detergent and organic matter from industrial effluents, the Fenton process is an attractive strategy. In the present study, a more sustainable methodology was applied to remove detergent and organic matter from liquid effluents using Fenton process with ultrasound and recycled nail. The optimization of parameters for effluent treatment was carried out through the analysis of pH, detergents, color, turbidity, chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand, oils and greases, and suspended solids. The best results were obtained at pH 3.5, with 90 mg L⁻¹ of hydrogen peroxide and an iron nail (2.7 g) both for the Fenton process and Fenton with ultrasound. Under these conditions, detergent removal values were 99.4%. At pH 2.5, 4.5, and 5.5, the values obtained for detergent removal were lower, 75.2, 89.5, and 68.4%, respectively. Similar results were obtained for color, turbidity, chemical oxygen demand, and biochemical oxygen demand. The reuse of the nails showed that the average detergent removal efficiency up to the fourth cycle was above 90%, and, from the fifth cycle, a gradual decrease was observed, with the difference between the first and sixth cycles being around 10%.

Keywords: effluents treatment; water pollution; detergents.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico em muitos setores, como agricultura, indústria, comércio, transporte e saúde, tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população. Entretanto, os avanços tecnológicos industriais e o crescimento urbano desenfreado têm contribuído de forma exagerada para a

poluição da água e do solo, principalmente em razão do descarte inadequado de águas residuais contendo substâncias como metais pesados, compostos orgânicos não biodegradáveis, corantes, detergentes, entre outros (FRANCO, SARRIA & VICTORIA, 2015; HUANG *et al.*, 2017). Todos esses poluentes liberados no ambiente representam uma enorme ameaça ao ecossistema e à saúde humana,

¹Universidade do Sul de Santa Catarina - Tubarão (SC), Brasil.

*Autor correspondente: jair.joao@unisol.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: Centro Tecnológico - UNISUL, FAPESC - Termo de Outorga nº 2016TR2220.

Recebido: 19/02/2019 - Aceito: 19/11/2020 - Reg. ABES: 20190397

tornando essencial o desenvolvimento de metodologias para remoção destes das águas residuais e dos ambientes hídricos (XU *et al.*, 2012).

Um dos contaminantes de difícil remoção (degradação) ou até mesmo de eliminação das águas residuais são os detergentes — alquilbenzeno sulfonato de sódio (ABS) (ABD EL-GAWAD, 2014; GIAGNORIO *et al.*, 2017). Os surfactantes são agentes tensoativos formados de cadeias orgânicas moleculares com uma parte hidrofóbica, contendo de 10 a 20 átomos de carbono (como alquilbenzenos, alquilfenóis, álcool, parafina ou um polioxipropileno), e uma outra hidrofílica que pode conter grupos ionizáveis na água, como sulfatos, carboxilatos, sulfonatos ou grupamento quaternário de amônio (COLPANI *et al.*, 2012). Existem também grupos da estrutura hidrofílica que podem não ser ionizáveis em água, tornando o surfactante não iônico e ainda mais difícil sua remoção do efluente líquido (PALMER & HATLEY, 2018). Até o momento não existe um modelo de processo eficiente para remoção de detergentes e/ou matéria orgânica não biodegradável em águas ou em efluentes, despertando assim o interesse pelo desenvolvimento de novas metodologias para remoção desses contaminantes de efluentes líquidos industriais (OLLER, MALATO & SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; KIM *et al.*, 2019).

Diferentes metodologias são descritas na literatura para tratamento de efluentes industriais, como os tratamentos físico-químicos convencionais, secundário (filtros biológicos e lodos ativados) e terciário. No entanto, esses processos não são totalmente eficientes quando o efluente apresenta baixo conteúdo de partícula coloidal suspensa e alta concentração de detergentes (JOÃO *et al.*, 2018).

Diante desse cenário, é de suma importância que os novos métodos de tratamento de efluentes satisfaçam as restrições impostas pelas legislações e contribuam para reciclagem e reuso de água. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) têm atraído um grande interesse tanto da comunidade científica como do setor produtivo (KANAKARAJU, GLASS & OELGEMÖLLER, 2018). Os POAs são técnicas de degradação por oxidação química e são definidos como os processos baseados na formação de radical hidroxila (HO^\bullet), que é altamente oxidante e capaz de degradar parcial ou totalmente a matéria orgânica não biodegradável ou detergentes existentes em efluentes líquidos (SILVA, SILVA & BATISTA, 2016; VILARDI *et al.*, 2018). Nesses processos, os radicais hidroxilas atuam de forma não seletiva e possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes orgânicos tóxicos, transformando esses compostos em moléculas simples, mais facilmente biodegradáveis, ou até mesmo promovendo a total mineralização de toda a matéria orgânica presente no efluente, e em tempos relativamente curtos (COLADES *et al.*, 2018; MIKLOS *et al.*, 2018).

Entre os métodos mais utilizados nos processos de oxidação avançada, destacam-se o processo Fenton (H_2O_2 e íons Fe^{2+}) ou foto-Fenton (quando se acrescenta luz ultravioleta (UV) ao meio), ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com radiação ultravioleta, dióxido de titânio (TiO_2) com luz UV ou diferentes combinações dos processos citados (ESPULGAS *et al.*, 2002; HUANG *et al.*, 2015; HASSANSHAHI & KARIMI-JASHNI, 2018).

O processo Fenton é uma das metodologias que mais tem sido aplicada na remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos (PERA-TITUS *et al.*, 2004). Vários estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de melhorar o desempenho do processo Fenton, por meio da associação com energia elétrica, luz, magnetismo, aplicação de nanopartículas, eletrocoagulação, ultrassom e o uso de reatores de leito fixos rotativos (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014; AZERRAD, ISAACS & DOSORETZ, 2018).

A reação de Fenton consiste numa reação redox, na qual o Fe(II) é oxidado a Fe(III) por peróxido de hidrogênio, o qual, por sua vez, é reduzido ao íon hidroxila e ao radical hidroxila, conforme a Equação 1 (FRIEDRICH *et al.*, 2017).



Embora o processo Fenton convencional esteja bem descrito na literatura, a maior parte dos trabalhos relatam o uso de soluções sintéticas de laboratório, contendo água com contaminantes inorgânicos ou orgânicos (detergentes) (SKORONSKI *et al.*, 2015). No entanto, os efluentes industriais são formados por matrizes mais complexas, nas quais, além do detergente, outros compostos estão presentes e podem contribuir para a diminuição da eficiência do processo quando comparados com a sua aplicação em soluções aquosas (WANG *et al.*, 2016). Não existe na literatura trabalho que relate a aplicação dessa metodologia na remoção de matéria orgânica não biodegradável ou/e detergentes de um efluente industrial real utilizando ultrassom e materiais reciclados, como o prego da construção civil. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para remoção de detergente e matéria orgânica não biodegradável de um efluente gerado na indústria de lavagem de garrafas polietileno tereftalato (PET), utilizando o processo Fenton com ultrassom e prego reutilizado da construção civil.

METODOLOGIA

Todos os experimentos foram realizados utilizando efluentes líquidos gerados em uma empresa de lavagem de garrafas PET, localizada no município de Tubarão, Santa Catarina. As coletas foram feitas de acordo com as recomendações da NBR 9897 — Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (ABNT, 1987a) —, e NBR 9898 — Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (ABNT, 1987b).

Os pregos utilizados foram o com cabeça cônica axadrezada e corpo liso, com tamanho 16/21 (2,27 x 47,67 mm) e não galvanizado. Foram recolhidos diretamente na obra e selecionados em função do maior número de aplicação, considerando os diversos tipos de fixação.

Os reagentes foram todos de pureza analítica, peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%, Merck), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Merck) e hidróxido de sódio (NaOH, Merck).

Procedimento geral para realização dos experimentos

O processo Fenton clássico foi conduzido em reator batelada, utilizando 200 mL de efluente industrial, variando a concentração de peróxido de hidrogênio (30 a 150 mg L^{-1}), um prego reciclado (2,7 g) e diferentes pHs (2,5 a 5,5). O sistema foi protegido da luz incidente de modo a minimizar o efeito das reações fotoquímicas. A temperatura da solução foi controlada a 25°C, utilizando um banho termostático tipo Dubnoff com agitação de 20 rpm. A fim de minimizar a formação do radical hidroperóxido, o peróxido de hidrogênio foi adicionado lentamente. Também foram realizados experimentos de controle, sem a utilização do prego.

Após o término dos experimentos, adicionou-se imediatamente algumas gotas de uma solução de 1,0 mol L^{-1} de NaOH, aumentando o pH para aproximadamente 12. O aumento de pH precipita o Fe(III) . Posteriormente, as amostras foram filtradas com papel de filtro (0,20 mm Millipore Durapore) para remover as espécies de ferro precipitadas e analisadas.

Todos os experimentos foram realizados nas mesmas condições utilizando ultrassom (sonificação), no qual as amostras foram colocadas dentro de um banho de ultrassom, marca NOVA INSTRUMENTS. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

As melhores condições de tratabilidade foram otimizadas para realização dos ensaios de detergente, cor e turbidez, pH, sólidos suspensos, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio medida a cinco dias (DBO5), óleos e graxas. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

As análises foram realizadas de acordo com os procedimentos do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22 Edition* (APHA, 2012), utilizando espectrofotômetro 190–1100 nm PHARO 300 (Merck®, Alemanha). Para medição da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), foi utilizado um sistema de medição OxiTop (WTW®, Alemanha), e ela foi mantida em incubadora, com temperatura controlada de 20 °C, por um período de cinco dias. Os valores de pH da água foram medidos utilizando o medidor portátil de pH, marca HANNA.

Determinação de peróxido de hidrogênio

A determinação de peróxido de hidrogênio foi realizada por titulometria com tiosulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de sódio 0,1N. Para realização dos ensaios, foram adicionados em um Erlenmeyer 15 mL de molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 5 mL de iodeto de potássio (KI) 1M, 10 mL da amostra e 90 mL de água destilada. Essa mistura ficou em repouso no escuro por dez minutos e, posteriormente, foi titulada com o tiosulfato de sódio, utilizando solução de amido como indicador. Uma prova em branco foi feita utilizando 100 mL de água destilada.

Sempre que foi constatada a presença de peróxido de hidrogênio residual nas amostras, sua remoção foi realizada utilizando quantidade estequiométrica de sulfito de sódio (Na_2SO_3), conforme a reação mostrada na Equação 2.



O sulfito de sódio foi adicionado em quantidade estequiométrica, não remanescendo assim sulfito de sódio na reação. Assim, a adição de sulfito de sódio nas amostras eliminou completamente o peróxido de hidrogênio residual, não interferindo nas análises de DQO.

Remoção de detergente, cor e turbidez

A determinação da cinética para avaliação da remoção de detergente, cor e turbidez, foi realizada em sistema de batelada, no qual foram adicionados em um Erlenmeyer 200 mL do efluente bruto, peróxido de hidrogênio (90 mg L^{-1}) e um prego reciclado (2,7 g). O pH foi ajustado para 3,5, e o sistema foi colocado dentro de uma cuba de ultrassom. Aliquotas foram retiradas em intervalos de dez minutos até completar 60 minutos, e foram analisados os parâmetros detergente, cor e turbidez. Os dados obtidos possibilitaram a construção da curva cinética e, conseqüentemente, a determinação do tempo de equilíbrio. Experimentos controle sem prego também foram realizados.

Análises e caracterização do efluente bruto e tratado

Todas as análises físico-químicas para água residual bruta e tratada foram realizadas de acordo os procedimentos do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22 Edition*.²¹

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros e os métodos utilizados na caracterização das amostras.

A leitura para cor, turbidez e sólidos suspensos foi realizada em um espectrofotômetro PHARO (Merck®, Alemanha), por meio do método 032 do equipamento para cor, 077 para turbidez e 182 para sólidos suspensos.

Todas as análises foram realizadas em triplicata, e os dados expressos como média. Os dados foram tratados utilizando Software Origin 6.1, com nível de confiança de 95% e com 5% de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efluente bruto foi coletado na entrada da estação de tratamento de efluente de uma empresa de lavagem de PET. Inicialmente, o efluente foi caracterizado através das análises de pH, detergente, cor, turbidez, DQO, DBO5, óleos e graxas e sólidos suspensos (Tabela 2).

De acordo com os resultados apresentados, o efluente bruto é levemente básico (pH 7,5). Além disso, os valores das médias das concentrações dos contaminantes são significativas em termos de poluentes hídricos, com teores de detergentes ($13,8 \text{ mg L}^{-1}$), cor (481 Hz), turbidez (350 FAU), óleos e graxas (49 mg L^{-1}), DQO (2860 mg L^{-1}), DBO (680 mg L^{-1}) e sólidos suspensos (331 mg L^{-1}). Esses resultados mostram que esse tipo de efluente pode ser considerado como agente de poluição das águas caso não seja tratado de forma adequada.

Tabela 1 – Parâmetros e métodos utilizados na caracterização das amostras do efluente bruto e tratado.

Ensaio	Métodos
Detergentes (mg L^{-1})	SM 5540 C
Cor (Hz)	SM 2120 C
Turbidez (FAU)	SM 2130 B
DQO (mg L^{-1})	SM 5220 D
DBO (mg L^{-1})	SM 5210 B
Óleos e graxas (mg L^{-1})	SM 5520 D
Sólidos suspensos (mg L^{-1})	SM 2540 D
Ferro (mg L^{-1})	SM 3500-Fe B

DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio.
Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 2 – Média dos resultados obtidos para análise do efluente bruto.

Parâmetros	Resultados obtidos
pH	$7,6 \pm 0,2$
Detergentes (mg L^{-1})	$13,8 \pm 0,9$
Cor (Hz)	481 ± 52
Turbidez (FAU)	351 ± 38
DQO (mg L^{-1})	2860 ± 226
DBO (mg L^{-1})	681 ± 32
Óleos e graxas (mg L^{-1})	49 ± 12
Sólidos suspensos (mg L^{-1})	331 ± 26

DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio.
Fonte: elaborada pelos autores.

É importante ressaltar que muitas empresas de pequeno e médio porte lançam seus efluentes diretamente nos cursos d'água sem qualquer tipo de tratamento preliminar, que, dependendo da capacidade de diluição do corpo hídrico receptor, pode tornar as águas impróprias à vida aquática e a qualquer tipo de abastecimento, como agrícola, comercial, industrial, recreativo etc.

Na literatura, vários métodos, como eletrólise, precipitação, coagulação, troca iônica, entre outros, são aplicados para remoção de contaminantes orgânicos e detergentes de efluentes líquidos (CASADO, 2018). Entretanto, muitos desses métodos geram novos problemas, como maior quantidade de resíduos e, em alguns casos, resíduos mais perigosos (GÜNEŞ *et al.*, 2019). O processo de Fenton é um dos mais eficazes para remoção de matéria orgânica e/ou detergentes de efluentes líquidos, pois os radicais hidroxilas atuam de forma não seletiva, o que possibilita a degradação total dos contaminantes orgânicos, gerando, assim, menor volume de resíduos sólidos (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014). Além disso, o processo Fenton promove destruição do contaminante em fase aquosa e não apenas a transferência de fase dos poluentes, como ocorre nos processos de adsorção, coagulação e floculação. Os produtos finais desejáveis ao final do processo Fenton são o gás carbônico, água, íons inorgânicos e subprodutos com menor toxicidade (QUEIROZ *et al.*, 2011).

Efeito do pH e da concentração de peróxido de hidrogênio na remoção de detergente

A acidez é um dos parâmetros mais importante para avaliação da remoção de detergente, cor, turbidez e matéria orgânica de efluentes líquidos, quando são utilizados processo Fenton (ZHANG & ZHOU, 2019). Em relação à eficiência global desse processo, a concentração de peróxido de hidrogênio desempenha um papel crucial na remoção dos contaminantes, especialmente de detergentes (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014). Por essas razões, os estudos foram realizados variando a concentração de peróxido de hidrogênio, considerando diferentes valores pH.

A influência do pH *versus* remoção de detergente é apresentada na Figura 1. De acordo com os resultados, ficou evidente que a eficiência na remoção de detergentes diminui à medida que o pH aumenta, o que pode estar relacionado

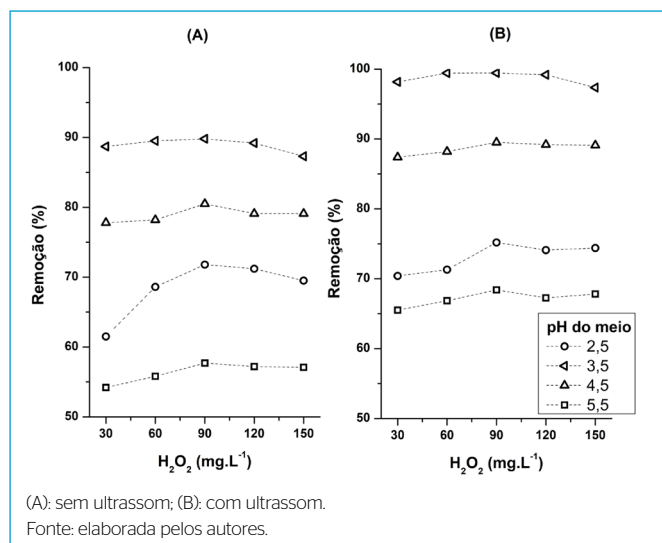
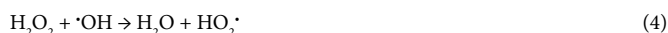


Figura 1 - Avaliação da remoção de detergente em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e pH.

à catálise heterogênea. O Fenton heterogêneo tem surgido como alternativa ao convencional processo Fenton (homogêneo), principalmente em razão do menor potencial de gerar lodo. Esses sistemas utilizam como fonte de ferro catalisadores sólidos, que, em combinação com peróxido de hidrogênio, promovem a oxidação da matéria orgânica, gerando menor quantidade de lodo. Além disso, em pHs mais alcalinos pode estar ocorrendo a precipitação de hidróxido de ferro, o que provoca a redução dos radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) em função da falta de íons ferro livres, o que acelera a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio, reduzindo sua capacidade oxidativa do processo (STEFAN, 2017; SZPYRKOWICZ, JUZZOLINO & KAUL, 2001).

Também pode ser observado na Figura 1 que a eficiência na remoção de detergente diminui em pH menor que 3,5, pois em meios com pH mais baixo, pH 2,5, são formadas espécies estáveis ou que não são tão reativas, como o íon oxônio (H_3O_2^+) e complexos de ferro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (XU, 2009). Outras reações também podem estar ocorrendo em pHs menores (pH 2,5) durante o processo. Nessas reações o radical hidroxil gerado pode oxidar íon ferroso (Equação 3), além de reagir com o peróxido de hidrogênio (Equação 4). Nesses casos, o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio estão agindo como agentes “sequestrantes” de radicais hidroxila do meio, o que pode diminuir a eficiência no processo em pH muito baixos.



Em pH 2,5 e com 90 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, os valores obtidos para remoção de detergentes, cor e turbidez utilizando o processo Fenton foram 71,8, 70,5 e 68,2% respectivamente. Entretanto, para o mesmo pH utilizando o processo Fenton com ultrassom, os valores foram maiores, 75,2% para detergente, 77,8% para cor e 76,5% para turbidez.

Os melhores resultados foram obtidos em pH 3,5, independentemente da concentração peróxido de hidrogênio utilizado, corroborando com outros autores nos quais as melhores eficiências de remoção utilizando o processo Fenton foram na faixa de pH entre 3 e 4 para remoção de matéria orgânica de águas residuais (MOUSAVI, 2011; CHITRA *et al.*, 2014; MIRANZADEH *et al.*, 2016).

Em pH 3,5 e com 90 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, os valores de remoção de detergente foram melhores, 89,8% utilizando o processo Fenton e 99,4%, Fenton com ultrassom. Nas mesmas condições, em pHs 2,5, 4,5 e 5,5, os valores obtidos para remoção de detergentes utilizando o processo Fenton foram 71,8, 80,5 e 57,7% respectivamente. Os valores obtidos nos mesmos pHs para o processo Fenton com ultrassom foram maiores, em torno de 10%, sendo 75,2% para pH 2,5, 89,5% para pH 4,5 e 68,4% para pH 5,5, conforme mostrado na Figura 1.

Além disso, em meios mais ácidos (pH 2,5 e 3,5), observa-se uma maior velocidade na oxidação do prego, com teor de Fe residual médio de 17,8 mg L⁻¹ em pH 2,5 e 16 mg L⁻¹ em pH 3,5, o que contribui para o processo Fenton homogêneo. Em pH mais elevados, o teor de Fe residual diminui de forma gradativa: em pH 4,5 o teor de Fe residual foi 7,6 mg L⁻¹ e em pH 5,5 foi de 3,5 mg L⁻¹. Nesse processo, íon ferroso (Fe^{+2}) pode estar contribuindo com a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de mais radicais hidroxila, que agem oxidando os poluentes orgânicos, contribuindo para uma melhor eficiência do processo. Os

dados mostraram uma baixa concentração de ferro dissolvido no meio, o que provavelmente faz com que o mecanismo preferencial seja o Fenton heterogêneo.

Com a definição das melhores condições de pH e concentração de peróxido de hidrogênio para aplicação do processo Fenton com ultrassom, foram realizados experimentos cinéticos para avaliação da remoção de detergente, cor e turbidez ao longo do tempo. Os dados são mostrados na Figura 2.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 2, observou-se que até 30 minutos ocorre a maior remoção para detergente (91,3%), turbidez (63,3%) e cor (52,5%). Isso se dá em razão do maior consumo de peróxido de hidrogênio e do ferro superficial do prego. Entre 30 e 50 minutos, ocorreram pequenas alterações devido à grande variação dos contaminantes presentes nas diferentes amostras de efluentes brutos utilizados (três amostras). Após essa etapa, a reação Fenton assistida por ultrassom continua, tendo o tempo de equilíbrio sido atingido em torno de 60 minutos, e constatou-se que o efluente ficou totalmente clarificado, com remoção média de 99,3% para o detergente, 98% para turbidez e 97% para cor, independentemente da amostra analisada. Essa boa performance na remoção de detergente, cor e turbidez pode estar relacionada a material particulado presente no efluente bruto (turbidez 351 FAU), que contribui para o processo coagulação floculação em função da elevação do pH (pH 12) para precipitação do ferro.

Entretanto, para obter percentuais de remoção semelhantes para detergente, cor e turbidez com o processo Fenton tradicional (sem utilizar ultrassom), foram necessários aproximadamente 90 minutos, com porcentagem de remoção de detergente de 98,4%, de turbidez de 96,8% e de cor de 95%. Ou seja, 30 minutos a mais que o tempo necessário para obter resultados similares, quando comparado com o processo Fenton com ultrassom. Assim, o sistema Fenton com

ultrassom demonstrou ser um processo eficiente para tratamento de efluentes industriais, pois ocorreu uma redução expressiva dos poluentes nas amostras tratadas, o que corrobora com outros estudos da literatura, que relatam que o processo de Fenton com ultrassom e/ou aeração pode diminuir o tempo de tratamento do efluente (CETINKAYA *et al.*, 2018).

Outro parâmetro importante a ser analisado é carga de matéria orgânica presente em efluentes com alto teor de detergente, pois esse tipo de contaminante representa um grande problema ambiental, com valores DQO e DBO elevados, conforme mostrado na Tabela 2.

A eficiência do processo Fenton com ultrassom na remoção de matéria orgânica foi avaliada por meio das análises de DQO e DBO5 em diferentes pH, mantendo concentração de peróxido de hidrogênio em 90 mg L⁻¹. É importante ressaltar que foram utilizadas concentrações mínimas de sulfito de sódio como inibidores de peróxido de hidrogênio. As concentrações de sulfito de sódio variaram de 5 a 16 mg L⁻¹. Sabe-se que, além do peróxido de hidrogênio, o sulfito de sódio residual pode interferir na análise de DQO. Portanto, sempre que foi constatada a presença de peróxido de hidrogênio residual nas reações, determinou-se a concentração de H₂O₂, e a sua remoção foi realizada utilizando quantidade estequiométrica de sulfito de sódio (Na₂SO₃), conforme a reação mostrada na Equação 2. Assim, a adição de sulfito de sódio nas amostras eliminou completamente o peróxido de hidrogênio residual, não interferindo nas análises de DQO.

Todas as determinações foram realizadas em triplicata, e a média dos resultados de remoção é mostrada na Figura 3.

De modo geral, os valores obtidos para remoção de DQO variou em função do pH. A maior eficiência na remoção de DQO foi em pH 3,5, com remoção média de 77,2%. O peróxido de hidrogênio torna-se mais estável na faixa de pH entre 3 e 4, e em meios mais alcalinos sua decomposição é acelerada dando origem a espécies não tão eficientes para a oxidação dos contaminantes, reduzindo a eficiência na remoção da DQO (POURAN, 2014). Como efeito adicional, ocorre desativação do ferro pela formação de complexos hidróxido ferrosos (NOGUEIRA, 2017). Outros valores foram observados em pH 2,5, 4,5 e 5,5, com remoção de 56,4, 70,5 e 45,2%, respectivamente, conforme pode ser visualizado na Figura 3.

Resultados semelhantes foram observados para DBO, em que a remoção média foi de 95% em pH 3,5. Com o aumento do pH, os valores para remoção de DBO diminuíram, passando para 87,4% em pH 4,5 e 58,2% em pH 5,5. Os resultados também mostraram que os valores para remoção de DQO e DBO foram em média 10 a 15% acima, quando comparados com os resultados obtidos como processo Fenton clássico, sem a utilização do ultrassom.

Os resultados obtidos para DQO e DBO com o processo Fenton utilizando o ultrassom apresentaram uma perspectiva melhor quando comparados com resultados obtidos com outros processos. Além da vantagem de que o catalisador é um material reutilizado (prego), o custo do tratamento é relativamente baixo, e a eficiência do tratamento pode facilmente satisfazer normas de descarte de efluentes. Outros processos, como foto-Fenton e eletroquímicos, apresentam um custo muito elevado em função do consumo de energia e catalisadores, o que dificulta o desenvolvimento de um tratamento em escala-piloto.

Com as condições otimizadas (pH 3,5; 90 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 1 prego), foi realizada a avaliação da qualidade do efluente tratado utilizando processo Fenton com ultrassom. As análises realizadas foram cor, turbidez, óleos e graxas,

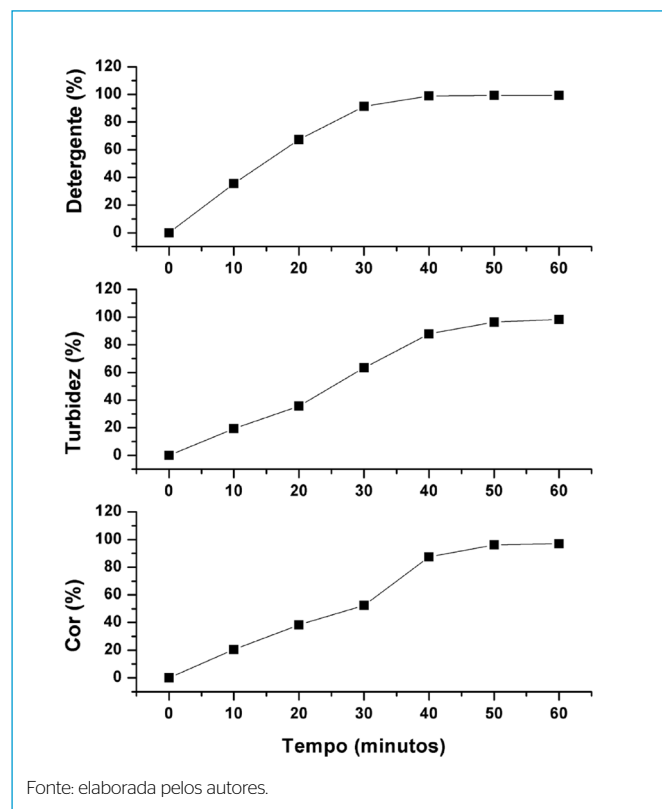


Figura 2 - Dados para remoção de detergente, cor e turbidez em pH 3,5.

sólidos suspensos, DQO e DBO5. Todas as determinações foram realizadas em triplicata (Tabela 3).

Os resultados das análises físico-químicas demonstraram uma redução significativa da cor, turbidez, óleos e graxas, sólidos suspensos, DQO e DBO5, independentemente da coleta. Isso mostra que o tratamento Fenton assistido

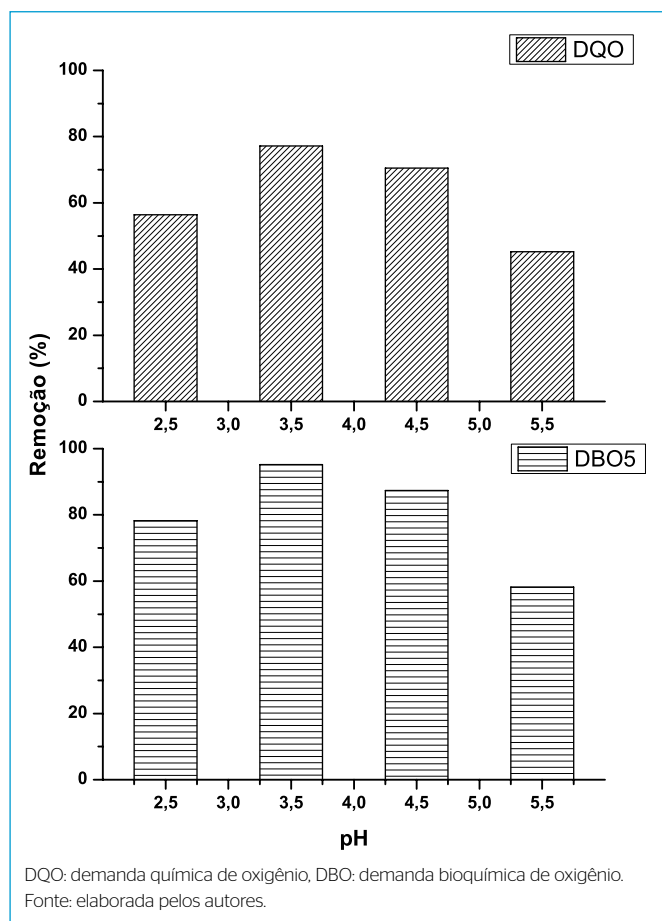


Figura 3 - Avaliação da remoção de demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio em diferentes pHs e concentração de peróxido de hidrogênio constante (90 mg L⁻¹).

Tabela 3 - Média dos resultados obtidos para o efluente bruto e tratado com Fenton assistido com ultrassom.

Parâmetros	Efluente bruto	Efluente tratado	Eficiência (%)
Detergentes (mg L ⁻¹)	13,8 ± 0,9	0,09 ± 0,03	99,3
Cor (Hz)	481 ± 52	14,5 ± 3,5	96,9
Turbidez (FAU)	350 ± 38	6 ± 3	98,2
DQO (mg L ⁻¹)	2860 ± 226	658 ± 30	77,0
DBO (mg L ⁻¹)	681 ± 32	30 ± 8	95,5
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	49 ± 12	9,3 ± 2,2	81
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹)	331 ± 26	ND	100

DQO: demanda química de oxigênio, DBO: demanda bioquímica de oxigênio; ND: nenhum dado.

Fonte: elaborada pelos autores.

por ultrassom é eficiente. De modo geral, todos os parâmetros analisados apresentaram uma eficiência média acima de 95% na remoção dos contaminantes, tendo sido os melhores resultados observados na remoção de detergentes (99,3%), cor (96,9%), turbidez (98,2%), DBO (95,5%) e sólidos suspensos (100%). Entretanto, os valores para DQO ficaram abaixo de 80%, o que pode ser em razão de sólidos solúveis na água, provavelmente pela formação de complexo de ferro com matéria orgânica residual, íons inorgânicos e alguns subprodutos orgânicos solúveis em água formados pelo processo de degradação química (Fenton) (QUEIROZ *et al.*, 2011).

Nos experimentos de controle, sem a utilização do prego, não foi observada remoção expressiva dos contaminantes, sugerindo a necessidade da utilização do prego para que ocorra o real efeito da reação Fenton.

Nas condições otimizadas para a reação, pH 3,5, concentração de peróxido de hidrogênio de 90 mg L⁻¹, tempo de reação de 60 minutos e sem a utilização do prego, os valores para remoção de detergente foram inferiores a 2% utilizando o processo Fenton e aproximadamente 4% quando se utilizou Fenton com ultrassom. Em pH 2,5, 4,5 e 5,5, os valores obtidos para remoção de detergentes foram inferiores a 1% para o processo Fenton e variaram de 3 a 4% para o processo Fenton com ultrassom. Resultados semelhantes foram observados para os parâmetros de cor e turbidez.

Além disso, foram realizados estudos com reutilização do prego. Os resultados mostraram a possibilidade de reutilização do prego em vários ciclos de tratamento para remoção de detergente do efluente industrial, conforme mostrado na Figura 4. Foram realizadas seis reutilizações, e a eficiência média na remoção de detergente foi maior que 80%. Até a quarta reutilização, foi observada uma remoção acima de 90% de detergente. A partir do quinto ciclo, foi possível observar uma diminuição de forma gradativa na remoção de detergente. A eficiência na remoção de detergente apresentou diferenças entre o primeiro e o sexto ciclo, em torno de 10%, o que pode estar relacionado com a lixiviação do prego ao longo das reutilizações.

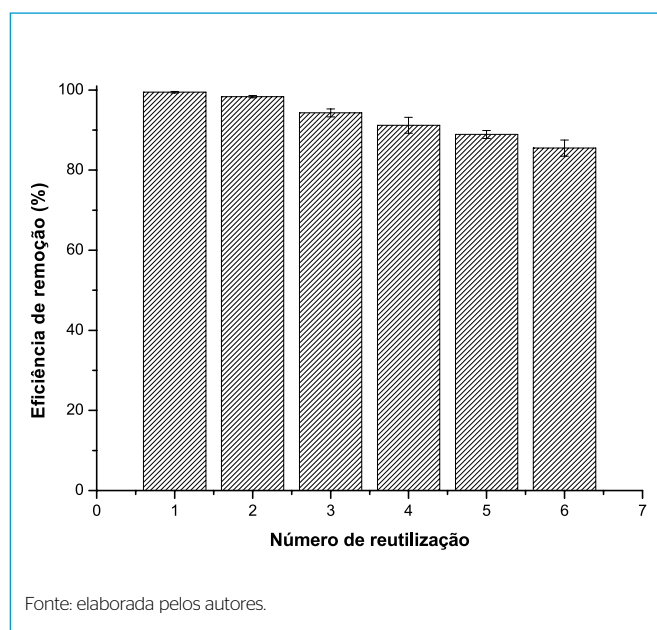


Figura 4 - Eficiência de remoção de detergente com o número de reutilização dos pregos.

CONCLUSÕES

O presente estudo mostrou o desenvolvimento de uma metodologia para remoção de matéria orgânica (detergentes) de efluentes industriais utilizando o processo Fenton clássico e com ultrassom. Como fonte de ferro, utilizou-se prego reutilizado da construção civil. A utilização de concentrações baixas de peróxido de hidrogênio e ferro reutilizado (prego) garante uma menor preocupação ambiental.

O resultado deste trabalho mostrou que a remoção da matéria orgânica (detergentes) presente no efluente industrial foi mais rápida e eficiente quando foi utilizado o processo Fenton com ultrassom, pH 3,5, com 90 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e um prego (2,7g). Nessas condições, os valores de remoção de detergente foram de 99,4%. Entretanto, em pH 2,5, 4,5 e 5,5, os valores obtidos para remoção de detergentes foram menores, 75,2, 89,5, 68,4%, respectivamente. Resultados semelhantes foram observados para DBO, no qual em pH 3,5 a remoção média foi de 95%. Com o aumento do pH, os valores percentuais de DBO diminuíram, passando para 87,4% em pH 4,5 e 58,2% em pH 5,5. Os

resultados também mostraram que os valores para remoção de detergente, DQO e DBO foram em média 10 a 15% acima, quando comparados com os resultados obtidos como processo Fenton clássico, sem a utilização do ultrassom.

Finalmente, os estudos com reutilização dos pregos mostraram que a eficiência média na remoção de detergente até o quarto ciclo foi acima de 90%. A partir do quinto ciclo, foi possível observar uma diminuição de forma gradativa, sendo a diferença entre o primeiro e o sexto ciclo em torno de 10%.

CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

João, J. J.: conceituação, curadoria de dados, obtenção de financiamento, metodologia, escrita – revisão e edição. Silva, C. S.: conceituação, metodologia, obtenção de financiamento, escrita – primeira redação. Vieira, J. L.: metodologia, investigação, análise formal, escrita – revisão. Wensing, C. S.: metodologia, investigação, análise formal, supervisão, escrita – primeira redação. Locks, M. C.: metodologia, investigação, escrita – primeira redação.

REFERÊNCIAS

- ABD EL-GAWAD, H. S. Aquatic environmental monitoring and removal efficiency of detergents. *Water Science*, v. 28, n. 1, p. 51-64, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.wsj.2014.09.001>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22^a ed. New York: American Public Health Association, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 9897*: Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 9898*: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987b.
- AZERRAD, S. P.; ISAACS, M.; DOSORETZ, C. G. Integrated treatment of reverse osmosis brines coupling electrocoagulation with advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 356, p. 771-780, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.068>
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014. <http://doi:10.1016/j.jece.2013.10.011>
- CASADO, J. Towards industrial implementation of electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 1-15, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.2823>
- CETINKAYA, S. G.; MORCALI, M. H.; AKARSU, S.; ZIBA, C. A.; DOLAZ, M. Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. *Sustainable Environment Research*, v. 28, n. 4, p. 165-170, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.02.001>
- CHITRA, S.; PARAMASIVAN, K.; SHANMUGAMANI, A. G.; RAO, S.V.S.; PAUL, B. Advanced oxidation processes for the treatment of surfactant wastes. *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research*, v. 1, n. 3, p. 163-173, 2014.
- COLADES, J. I.; DE LUNA, M. D. G.; SUMALINOG, D. A. G.; HUANG, C. P. Application of mathematical modeling and electrochemical iron dosing strategies to improve the treatment performance of the electro-Fenton process. *Journal of Cleaner Production*, v. 181, p. 437-448, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.147>
- COLPANI, G. L. *Preparação e caracterização de adsorventes para remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias*. 27 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- ESPULGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, v. 36, n. 4, p. 1034-1042, 2002. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00301-3](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00301-3)
- FRANCO, A. F. T.; SARRIA, N. V.; VICTORIA, J. R. Performance of Novel Contact Stabilization Activated Sludge System on Domestic Wastewater Treatment. *Ingeniería y Universidad*, v. 19, n. 2, p. 253-266, 2015. <http://doi.org/10.11144/javeriana.iyu19-2.pncs>
- FRIEDRICH, L. C.; ZANTAC, C. L. P. S.; MACHULEK, A.; QUINAB, F. H. Estudo mecanístico das reações Fenton e cupro-Fenton por análise voltamétrica *in situ*. *Química Nova*, v. 40, n. 7, p. 769-773, 2017. <http://doi.org/10.21577/0100-4042.20170065>
- GIAGNORIO, M.; AMELIO, A.; GRÜTTNER, H.; TIRAFERRI, A. Environmental impacts of detergents and benefits of their recovery in the laundering industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 154, p. 593-601, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.012>
- GÜNEŞ, E.; DEMIR, E.; GÜNEŞ, Y.; HANEDAR, A. Characterization and treatment alternatives of industrial container and drum cleaning wastewater: Comparison of Fenton-like process and combined coagulation/oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, v. 209, p. 426-433, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.060>

- HUANG, D. L.; WANG, C.; XU, P.; ZENG, G. M.; LU, B. A.; LI, N. J.; LUO, X. Y. A coupled photocatalytic-biological process for phenol degradation in the *Phanerochaete chrysosporium*-oxalate-Fe₃O₄ system. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 97, p. 115-123, 2015. <http://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.11.001>
- HUANG, D. L.; HU, C.; ZENG, G.; CHENG, M.; XU, P.; GONG, X.; XUE, W. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. *Science of The Total Environment*, v. 574, p. 1599-1610, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.199>
- HASSANSHAHI, N.; KARIMI-JASHNI, A. Comparison of photo-Fenton, O₃/H₂O₂ /UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 161, p. 683-690, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.039>
- JOÃO, J. J.; EMERICKA, T.; FILHO, U. S.; NISHIHORAB, R. K. Processo de eletrocoagulação-flotação: investigação dos parâmetros operacionais para o tratamento de águas residuais da indústria de pescados. *Química Nova*, v. 41, n. 2, p. 163-168, 2018. <http://doi.org/10.21577/0100-4042.20170166>
- KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 219, p. 189-207, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- KIM, D.; KIM, J.; LEE, K. W.; LEE, T. S. Removal of sodium dodecylbenzenesulfonate using surface-functionalized mesoporous silica nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 275, p. 270-277, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.007>
- MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, v. 139, p. 118-131, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- MIRANZADEH, M. B.; ZARJAM, R.; DEGHANI, R.; HAGHIGHI, M.; BADI, H. Z.; MARZALEH, M. A.; TEHRANI, A. M. Comparison of Fenton and photo-Fenton processes for removal of linear alkyl benzene sulfonate (las) from aqueous solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 25, n. 4, p. 1639-1648, 2016. <https://doi.org/10.15244/pjoes/61824>
- MOUSAVI, S. A. R.; MAHVI, A. H.; NASSERI, S.; GHAFARI, S. H. Effect of Fenton process (H₂O₂/Fe²⁺) on removal of linear alkylbenzene sulfonate using central composite. *Iran. Journal. Environmental. Health. Science. Engineering*, v. 8, n. 2, p. 129-138, 2011.
- NOGUEIRA, A. A.; SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-Fenton reaction at mild pH conditions: A case study on levofloxacin oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 345, p. 109-123. <https://doi.org/10.1016/j.jpphotochem.2017.05.020>
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. *Science of The Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- PALMER, M.; HATLEY, H. The role of surfactants in wastewater treatment: impact, removal and future techniques: a critical review. *Water Research*, v. 147, p. 60-72, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.039>
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>
- POURAN, R. S.; ABDUL AZIZ, A. R.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 53-69, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>
- QUEIROZ, M. T. A.; FERNANDES, C. M.; ALVIM, L. B.; COSTA, T. C.; AMORIM, C. C. Produção mais limpa: Fenton homogêneo no tratamento de efluentes têxteis. *VIII Simpósio de excelência em gestão e tecnologia*, 2011.
- SILVA, A. H. M.; SILVA, J. A. C.; BATISTA, M. S. Processo Fenton heterogêneo usando resíduos siderúrgicos para a degradação de azul de metileno. *Revista Tecnológica*, v. 25, n. 1, p. 57-65, 2016. <http://doi.org/10.4025/revtecnol.v25i1.28551.g17129>
- SKORONSKI, E.; FERRARI, A.; FERNANDES, M.; ELY, C.; JUAREZ, J. J. Desempenho de um reator Fenton em escala industrial aplicado à remoção de fenóis em uma planta de recuperação de resíduos da indústria de papel e celulose. *Revista Ambiente Água*, v. 10, n. 4, p. 863-873, 2015. <http://doi.org/10.4136/ambi-agua.1638>
- SOUZA, J. L. *Efeito de mediadores fenólicos no tratamento de um efluente sintético por reação de Fenton*. Dissertação (Mestrado em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal de São João del Rei, Ouro Branco, 2015.
- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, N. S. A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Research*, v. 35, n. 9, p. 2129-2136, 2011. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00487-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00487-5)
- STEPHAN, M. I. Advanced Oxidation Processes for Water Treatment – Fundamentals and Applications. *Water Intelligence Online*, v. 16, 2017. <https://doi.org/10.2166/9781780407197>
- VILARDI, G.; SEBASTIANI, D.; MILIZIANO, S.; VERDONE, N.; DI PALMA, L. Heterogeneous nZVI-induced Fenton oxidation process to enhance biodegradability of excavation by-products. *Chemical Engineering Journal*, v. 335, p. 309-320, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.152>
- XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LIU, Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*, v. 424, p. 1-10, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>
- WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 762-787, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- XU, R. X.; LI, Y. X.; LI, Z. X.; LI, B. H. Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes. *Separation and Purification Technology*, v. 68, n. 2, p. 261-266, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.013>
- ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. *Journal of Hazardous Materials*, v. 362, p. 436-450, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>