

Resíduos agroindustriais aplicados como material filtrante ao pós-tratamento de água residuária da produção de cosméticos

Agroindustrial waste applied as a filtering material in the post-treatment of waste water from the production of cosmetics

Pryscilla Martins Andrade¹, Núbia Natália Brito²

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo o tratamento de águas residuárias, proveniente da indústria de cosméticos, para isso um filtro foi construído com camadas de resíduos agroindustriais (cascas de arroz, vermiculita e sabugo de milho carbonizado) em escala laboratorial. Com a filtração lenta, foi possível alcançar um valor final de (Demanda Química de Oxigênio) DQO na ordem de 255,98 mg O₂ L⁻¹ e turbidez final de 18,9 UNT valores estes que se enquadram nos valores dos parâmetros estaduais e federais exigidos para descarte em mananciais. Remoções de Carbono Orgânico Total (COT) de 54,84% e de fenóis totais de 68,78% foram importantes. Atenção também foi dada ao monitoramento da concentração de metais: cádmio, chumbo, níquel, cobalto, magnésio e manganês pós-filtração lenta. Os resultados alcançados foram promissores para o uso de resíduos agroindustriais como materiais filtrantes eficientes, de baixo custo e principalmente que proporcionam a sustentabilidade ambiental.

Palavras-chave: Metais. Filtração lenta. Sustentabilidade.

ABSTRACT: This study aimed to treat wastewater from the cosmetics industry for this, a filter was built with layers of agro-industrial residues (rice husks, vermiculite and carbonized corn cobs) on a laboratory scale. With slow filtration, it was possible to reach a final COD (Chemical Oxygen Demand) value of 255.98 mg O₂ L⁻¹ and a final turbidity of 18.9 UNT, which are within the values of the state and federal parameters required for disposal into springs. Removals of Total Organic Carbon (TOC) of 54.84% and of Total Phenols of 68.78% were important. Attention was also given to monitoring the concentration of metals: cadmium, lead, nickel, cobalt, magnesium and manganese after slow filtration. The results achieved were promising for the use of agro-industrial residues as efficient, low-cost filtering materials that mainly provide environmental sustainability.

Keywords: Metals. Slow filtration. Sustainability.

Autor correspondente:

Núbia Natália Brito: nubiabrito@ufg.br

Recebido em: 16/10/2020

Aceito em: 10/11/2020

INTRODUÇÃO

Na indústria de cosméticos, a linha de produção realiza procedimentos de lavagem de materiais, sanitização de equipamentos, assim como a limpeza das linhas de envase. Esses processos demandam elevada quantidade de água e, por consequência, geram grande volume de águas residuárias.

Entre as principais matérias-primas utilizadas para a fabricação de cosméticos, têm-se a água, os tensoativos, os surfactantes, os emolientes, os emulsificantes, os espessantes, os corantes, os pigmentos e as essências produzindo águas residuárias ao final do processo de produção, com baixa biodegradabilidade e alta concentração de matéria orgânica recalcitrante, representada por carbono orgânico total (MELO; MOUNTEER, 2017).

Algumas classes de compostos presentes na água residuária apresentam propriedades disruptoras endócrinas como, por exemplo, os parabenos, ftalatos, ácido etileno-diamino tetra acético (EDTA) e o triclosan (SOUZA *et al.*, 2014; SU *et al.*, 2015; DHILLON *et al.*, 2015; BERGER *et al.*, 2019). Entende-se por disruptores ou desreguladores endócrinos (DE) as substâncias que são externas ao corpo, mas que podem interferir na síntese, secreção, transporte, metabolismo ou eliminação de vários hormônios.

¹ Acadêmica do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia (GO), Brasil.

² Professora do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia (GO), Brasil.

Resíduos líquidos que apresentam essas características devem receber o tratamento adequado, atingindo os níveis de parâmetros ambientais impostos pelas legislações vigentes para descarte, evitando problemas relacionados aos poluentes emergentes e suas potencialidades tóxicas e xenobióticas.

Neste contexto, a tecnologia por filtração lenta pode contribuir como um polimento final da amostra poluente, tendo em vista que é um processo de tratamento de água, de fluxo contínuo ou batelada e sem retrolavagem durante a operação, não requer coagulação química, possui baixo custo operacional devido ao baixo consumo de energia e simplicidade na operação e manutenção (LI; ZHOU; CAMPOS, 2018).

É importante apontar que além dos aspectos operacionais citados e os mecanismos físico-químicos de remediação inerentes ao tratamento dentro do filtro lento, o aspecto biológico também deve ser levado em consideração, à medida que água percola a areia a camada biológica denominada de “schmutzdecke” se forma na interface água-areia. O “schmutzdecke” é uma camada que consiste tipicamente de areia, algas, húmus, bactérias e protozoários e que pode ser responsável pela maior parte da remoção de poluentes (ALESSIO *et al.*, 2015).

As areias, as britas, o pedregulho e o carvão ativado são utilizados, geralmente, para compor o filtro lento. Há crescente procura por materiais alternativos, de baixo custo, e que apresentem sustentabilidade ambiental, a fim de serem utilizados em processos de filtração (SONG *et al.*, 2015).

Do ponto de vista ambiental, social e econômico, há a preocupação com relação ao aproveitamento dos resíduos agrícolas que são produzidos todos os dias pela agricultura. As enormes quantidades de resíduos gerados atestam a necessidade de um tratamento, para que sejam descartados apropriadamente, uma vez que eles apresentam potencialidade poluidora de recursos hídricos e do solo.

1014 Alguns resíduos agrícolas contêm celulose, hemicelulose, lignina, pectina e algumas proteínas vegetais, que possuem grande potencial na adsorção de vários poluentes, bem como de diversos metais. Além disso, os resíduos agrícolas podem ser usados na produção de carvão ativado, visto que possuem baixo teor de cinzas, durabilidade e podem ser obtidos a preço reduzido (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010; PETROVIC *et al.*, 2017).

Sendo assim, esta pesquisa propôs o tratamento da água residuária da indústria cosmética, com a finalidade de se obter níveis de redução de poluição, analisados pelos parâmetros ambientais necessários, para descarte em mananciais, bem como o uso de resíduos sólidos (casca de arroz, sabugo de milho e vermiculita).

Esses resíduos podem ser interessantes como material filtrante, uma vez que apresentam características como grupos funcionais oxigenados presentes na superfície, os quais favorecem o processo de absorção, adsorção, troca iônica e que muitas vezes seriam descartados no meio ambiente sem qualquer uso benéfico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 TRATAMENTO DO EFLUENTE INDUSTRIAL

A água residuária da linha de produção cosmética foi fornecida por uma indústria localizada em Goiânia-Goiás-Brasil. A empresa tem como principais linhas de produção: produtos capilares, xampus, condicionadores, máscaras hidratantes, perfumaria, óleos de banho, géis para massagem, sabonetes líquidos, hidratantes corporais, dentre outros.

O efluente industrial obtido da indústria de cosméticos não passou por nenhum tratamento prévio, por isso sendo considerado efluente industrial bruto. É importante ressaltar que o esgoto sanitário gerado pela empresa não é misturado ao efluente industrial, mas descartado na rede coletora de transporte de esgotos sanitários da cidade de Goiânia (GO).

O efluente industrial bruto foi encaminhando ao laboratório de tratamento de águas residuárias (Labtar), do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás e foi submetido a um processo preliminar, para a retirada de sólidos maiores e indesejáveis. Uma retenção foi realizada em tecido de algodão com gramatura de $121 \text{ g/m}^2 \pm 5\%$, conforme ficha técnica de tecidos.

Posteriormente, a água residuária em estudo foi submetida ao processo químico de tratamento: foto Fenton-like Heterogêneo. A concentração de matéria orgânica desse tipo de resíduo líquido bruto é extremamente alta e com baixa biodegradabilidade alcançando valores de DQO na ordem de $49.300,36 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, além de elevadas concentrações de sólidos suspensos e óleos e graxas (DE ANDRADE *et al.*, 2020).

Os processos convencionais, quando aplicados isoladamente, não são suficientes para promover a degradação da matéria orgânica e demais poluentes. No caso da filtração lenta, a possibilidade de colmatção imediata seria grande, caso a operação fosse realizada com o resíduo líquido bruto, inviabilizando o tratamento, sendo assim, foi realizado, no Labtar, um tratamento primário oxidativo avançado por foto Fenton-like Heterogêneo (Figura 1).

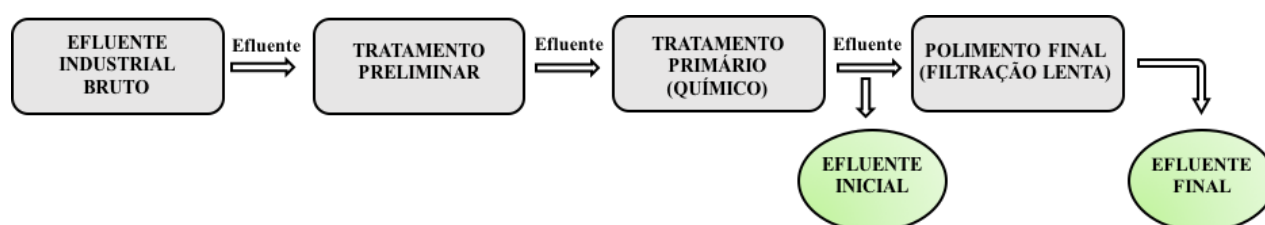


Figura 1. Fluxograma das etapas de tratamento realizadas no efluente industrial

Os parâmetros otimizados para o tratamento por foto Fenton-like heterogêneo, conforme estudos realizados por De Andrade *et al.* (2020), foram: uso de resíduo metalúrgico como fonte de ferro na concentração de 8 g L^{-1} , H_2O_2 em $0,05 \text{ g L}^{-1}$, efluente com ajuste de pH 3,0 e tempo de tratamento de 6 minutos. Como fonte de radiação foram utilizadas 25 lâmpadas de diodo emissor de luz (LEDs) com 1W de potência cada uma e emissão na faixa de 380 a 700 nm.

Importante salientar que a fim de evitar a oxidação das camadas filtrantes (sabugo de milho carbonizado, vermiculita e cascas de arroz), foi necessário cessar a reação de foto Fenton *Like* heterogêneo. Este procedimento decorreu-se pela reação do peróxido de hidrogênio residual e uma solução de sulfito de sódio, conforme apresentado pela equação 1.



Como a proporção entre os reagentes é de 1:1, adicionou-se uma quantidade em excesso de sulfito de sódio (solução estoque preparado em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em relação ao peróxido de hidrogênio (WANG; LI; IRINI, 2013).

2.2 MATERIAL FILTRANTE

A construção do filtro teve por finalidade proporcionar o polimento final para o resíduo líquido em estudo, a fim de reduzir valores de parâmetros como a turbidez e a concentração de fenóis totais. Os materiais escolhidos para compor o filtro foram a vermiculita, cascas de arroz e o sabugo de milho (carbonizado). Foi realizado o preparo dos materiais conforme metodologias de Penha *et al.* (2016) e Silva *et al.* (2018).

A vermiculita foi separada granulometricamente, por uma peneira de abertura de 1,18 mm (16 mesh), e o material menor que este tamanho foi usado neste estudo. As cascas de arroz apresentaram uma média para o comprimento de $0,86 \pm 0,02 \text{ cm}$, obtida por meio de amostragem aleatória de 30 cascas de arroz.

As cascas de arroz e a vermiculita foram submetidas a um processo de agitação, com 300 mL de água deionizada, por 30 minutos. Em seguida, a água foi descartada, e os materiais foram secos a 105°C em estufa, por 24 horas.

O sabugo de milho foi lavado com água deionizada e seco à temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$), durante 48 horas. Posteriormente, ele foi cortado com o auxílio de uma faca e colocado em forno mufla, em rampa de aquecimento com 30 minutos a 100°C, posteriormente, 01 hora a 200°C e depois por 01 hora a 350°C. O material carbonizado foi resfriado até a temperatura ambiente. O sabugo de milho carbonizado foi macerado e separado granulometricamente por uma peneira de 0,30 mm (48 mesh), e as partículas menores que este valor foram utilizadas.

2.3 SISTEMA DE FILTRAÇÃO LENTA

O filtro construído apresentou como características de dimensionamento 3,70 cm de diâmetro, 12,00 cm de altura, sendo a área calculada em 10,75 cm² e o volume útil de 129 mL. Apresentou uma vazão de 1,1 mL min⁻¹ com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 117,30 minutos. O filtro lento foi alimentado com a amostra em estudo pela camada superior manualmente, de forma descendente, evitando caminhos preferenciais e utilizando da gravidade para percolação ao longo das camadas filtrantes.

O filtro foi montado dentro de uma seringa de polipropileno, de forma estratificada (menor para a maior granulometria, de cima para baixo), conforme realizado pelas estações de tratamento de água (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; FRANK; RUHL; JEKEL, 2015).

Para compor o filtro, manta sintética não tecida (gramatura: 400), foi utilizada entre as camadas filtrantes para evitar a lixiviação das camadas superiores para as camadas inferiores. A manta sintética não tecida também foi utilizada no topo da camada filtrante e como camada suporte.

A camada inferior foi composta por cascas de arroz, com espessura de 3,0 cm e massa de 4,52 g. A camada mediana foi constituída pela vermiculita, com espessura de 2,2 cm e massa de 12,63 g. Na camada superior foi utilizado sabugo de milho carbonizado, com espessura de 2,0 cm e massa de 10,07 g. A carga hidráulica disponível, responsável por receber o volume de água residuária, apresentou altura de 4,20 cm. A Figura 2 apresenta um esquema do filtro lento.

Importante salientar que a configuração do filtro lento foi baseada em trabalhos de Pereira e Brito (2018); Malheiros *et al.* (2015) e Nascimento, Pelegrini e Brito (2012).

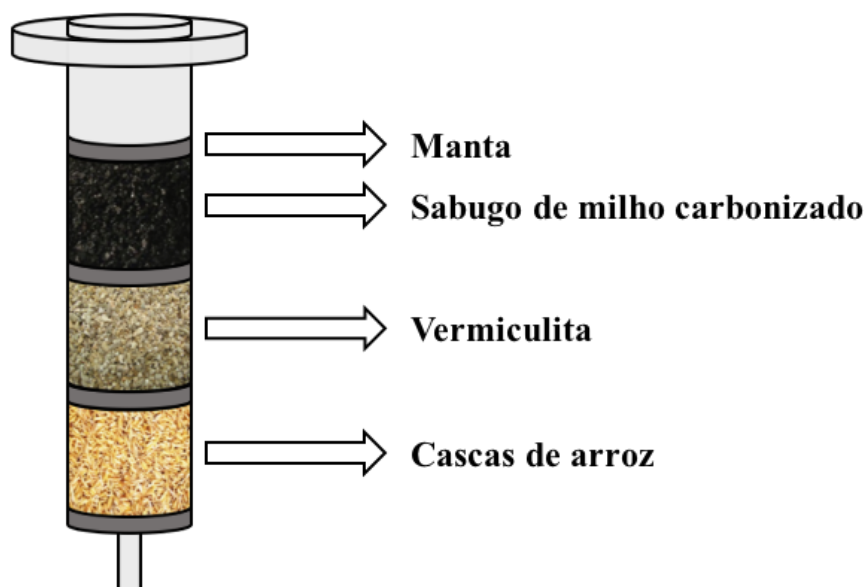


Figura 2. Representação esquemática do filtro lento em escala laboratorial

A alimentação do filtro foi realizada conforme a capacidade hidráulica do mesmo, sendo então inserido o efluente industrial num volume de aproximadamente 45 mL. A alimentação do filtro foi realizada seis vezes, obtendo cerca de 270 mL de efluente final, que foi homogeneizado, e submetido à caracterização. Os ensaios ocorreram sob temperatura ambiente de 25°C.

2.4 ANÁLISES

Na avaliação da eficiência do tratamento proposto foram realizadas análises de turbidez (método 2130 B), ferro solúvel total (ABNT, 1997), peróxido de hidrogênio residual, condutividade elétrica (método 2510 B), demanda química de oxigênio (DQO) (método 5220 B), carbono orgânico total (COT), oxigênio dissolvido (OD) (método 4500 G), fenóis totais, e pH (método 4500 B). Todas as análises foram realizadas em duplicata e os resultados apresentados são referentes à média dos mesmos.

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

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

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

A determinação do peróxido de hidrogênio segue os procedimentos adotados por 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.

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

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

2.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS NA ÁGUA RESIDUÁRIA PÓS-TRATAMENTO FINAL

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

As análises dos metais citados foram realizadas após o tratamento por filtração lenta, tendo em vista que o objetivo foi verificar se metais das camadas filtrantes não estavam sendo lixiviados junto com o efluente final.

Para o preparo da amostra foi utilizado um volume de 250 mL e transferido para um béquer. A digestão ácida foi realizada através da adição de 10 mL de ácido nítrico 1:1, com o intuito de promover a liberação dos metais na

forma iônica, que poderiam estar associados à matéria orgânica (TEIXEIRA *et al.*, 2017). A amostra foi pré-concentrada (fator de pré-concentração 10 vezes) em chapa de aquecimento (temperatura próxima a 100°C).

As análises de chumbo, cádmio, níquel, cobalto e manganês decorreram de forma direta. Para a determinação de magnésio foi necessária uma alíquota de 1 mL da amostra e adicionado 1 mL da solução estoque em 0,5% de lantânio, que foram transferidos para um balão de 50 mL (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Devido à queima da amostra, é possível que haja a formação de óxido de magnésio, o que acarreta em menores quantificações deste metal na amostra. Para evitar a formação deste interferente, a adição de lantânio é necessária, uma vez que é formado o óxido de lantânio, que é mais estável que o óxido de magnésio, mantendo assim, o magnésio de forma livre (TEIXEIRA *et al.*, 2017). Todas as análises foram realizadas em duplicata e os resultados apresentados são referentes à média dos mesmos.

2.6 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA RESIDUÁRIA BRUTA E PÓS-TRATAMENTO POR FOTO FENTON-LIKE HETEROGÊNEO.

Na Tabela 1 podem ser visualizados os resultados de valores dos principais parâmetros físico-químicos realizados na amostra de água residuária bruta e pós-tratamento oxidativo avançado por foto Fenton-Like heterogêneo, conforme estudos realizados por De Andrade *et al.* (2020).

Tabela 1. Caracterização da água residuária bruta proveniente da indústria cosmética e caracterização da água residuária pós-tratamento por foto Fenton-Like heterogêneo

Parâmetros	Água residuária bruta proveniente da indústria cosmética	Água residuária pós-tratamento por foto Fenton-like heterogêneo
pH	5,38	3,50
Turbidez (UNT)	6960	1352
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	49.300,36	370,58
COT (mg L ⁻¹)	8642,0	2097,0
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	4,52	1,57
Ferro solúvel total (mg L ⁻¹)	4,33	8,52
Fenóis totais (mg L ⁻¹)	325,84	60,93
O.D (mg L ⁻¹)	7,92	6,98

Fonte: De Andrade *et al.* (2020).

Diante dos valores visualizados na Tabela 1 é possível verificar a necessidade de integrar uma tecnologia de tratamento, na tentativa de melhorar as características de uma matriz extremamente recalcitrante para o descarte final.

A tecnologia escolhida foi a filtração lenta, tendo em vista a simplicidade operacional, baixo custo e eficiência em polimentos finais de águas residuárias. Além disso, o filtro construído com camadas de resíduos agroindustriais: vermiculita, cascas de arroz e sabugo de milho carbonizado; constituem-se de resíduos sólidos que possivelmente seriam descartados no meio ambiente o que vem de encontro com os princípios da Química Verde no que se refere à sustentabilidade e minimização de impactos ambientais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O tratamento por filtração lenta como polimento final da água residuária da indústria de cosmético teve como princípio a percolação em camadas de resíduos agroindustriais, objetivando o uso de materiais de baixo custo, sustentabilidade ambiental e eficiência de remediação.

A Tabela 2 apresenta a caracterização final do resíduo líquido em estudo, com as porcentagens de remoção de parâmetros de controle ambiental. Uma comparação com os limites exigidos para descarte, conforme legislações CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e 430/2011 (BRASIL, 2011) e AGR 068/2009 (GOIÁS, 2009) também pode ser visualizado.

Tabela 2. Caracterização da água residuária em estudo pós-tratamento por foto Fenton-like heterogêneo e pós-filtração lenta, com porcentagens de remoção de valores das análises ambientais

Parâmetros	Água residuária pós-tratamento primário por foto Fenton-like heterogêneo	Água residuária pós-tratamento por filtração lenta	Remoção (%)	Legislações*
pH	3,50	7,15	---	5,0 – 9,0
Turbidez UNT	1352,0	18,9	98,6	≤ 100
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	370,58	255,98	30,92	≤ 450,00
COT (mg L ⁻¹)	2097,0	947,0	54,84	-
Fenóis totais (mg L ⁻¹)	60,93	19,02	68,78	≤ 0,5
Ferro solúvel total (mg L ⁻¹)	8,52	6,32	25,82	≤ 15
Peróxido de hidrogênio residual (mg L ⁻¹)	11,12	0,14	98,74	-
Cádmio (mg L ⁻¹)	-	ND	--	0,2
Chumbo (mg L ⁻¹)	-	0,0053	--	0,5
Magnésio (mg L ⁻¹)	-	1,1	--	-
Manganês (mg L ⁻¹)	-	0,0143	--	1,0
Níquel (mg L ⁻¹)	-	0,0090	--	2,0
Cobalto (mg L ⁻¹)	-	0,0036	--	0,05
O.D (mg O ₂ L ⁻¹)	6,98	7,22	--	> 5,0
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	1,57	2,63	--	-

ND – Não detectado pela análise de espectroscopia de absorção atômica.

* CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e 430/2011 (BRASIL, 2011) e AGR 068/2009 (GOIÁS, 2009).

Após a realização final do tratamento proposto, os parâmetros de pH, turbidez, DQO, ferro solúvel total, oxigênio dissolvido e os metais (cádmio, chumbo, níquel, cobalto e manganês) encontraram-se de acordo com as diretrizes impostas pelas legislações CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e 430/2011 (BRASIL, 2011) e AGR 068/2009 (GOIÁS, 2009).

Para condutividade elétrica houve aumento de 68%, isso deve-se ao fato da liberação de íons das camadas filtrantes ao meio, constatado também em trabalho realizado por Malheiros *et al.* (2015) o que corrobora com o aumento dos valores de pH.

Na análise de turbidez foi possível obter um valor de 18,9 UNT, que se apresenta menor que o limite estabelecido pela CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) que é de no máximo 100 UNT, para águas de classe 2. Este resultado pode ser um indicativo de diminuição de sólidos suspensos totais presente no efluente cosmético, uma vez que no método nefelométrico, a radiação incidida na amostra é refletida pelas partículas suspensas, sendo então realizada a leitura do que foi refletido, obtendo assim o valor referente à turbidez. Resultados referentes à diminuição dos valores de turbidez foram extremamente expressivos apresentando 98% de remoção do valor deste parâmetro.

Com relação à análise de fenóis totais ainda não foi possível atingir o limite imposto, que é de no máximo 0,5 mg L⁻¹. No entanto, 68,78% dos compostos fenólicos foram removidos, valor expressivo em se tratando da alta concentração desse composto na amostra em estudo. Além disso, a remoção de matéria orgânica proporcionada em termos de DQO e de COT foram respectivamente, 30,92% e 54,84%. Para DQO, o valor final foi de 255,98 mg O₂ L⁻¹, valor este 1,8 vezes menor que o exigido para descarte de efluentes em redes coletoras que convergem para uma estação de tratamento de esgoto (< 450 mg O₂ L⁻¹), conforme AGR 068/2009 (GOIÁS, 2009).

A relação DQO/COT foi de 0,27 (DQO de 255,98 mg O₂ L⁻¹ e COT 947 mg L⁻¹), embora sejam grandezas distintas, é possível avaliar a biodegradabilidade do resíduo líquido através desta relação. Maiores valores para a relação (DQO/COT) implicam em baixo número médio de oxidação do carbono. O aumento do estado de oxidação do carbono pode estar relacionado com a diminuição de estruturas aromáticas presentes na água residuária e através da formação de estruturas alifáticas, com os grupos –COOH, –COH e –OH (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

Em trabalho realizado por SAROJ *et al.* (2006), foi observada a diminuição da relação DQO/COT após a aplicação do processo de ozonização para a degradação de ácido gálico e tanino. De acordo com SAROJ *et al.* (2006), é esperada uma diminuição da DQO e do COT em diferentes proporções, o que resulta em diminuição desta relação, e este, seria um indicativo que a oxidação parcial é majoritária no processo de tratamento.

Para a concentração de ferro solúvel total foi possível observar a remoção de praticamente 26%, isto se deve ao fato de o consórcio microbiano “schmutzdecke” dentro do filtro lento, consumir ferro e manganês favorecendo a remoção dessas espécies químicas.

A diminuição da concentração de peróxido de hidrogênio residual é importante porque o peróxido de hidrogênio é um agente oxidante (1,42 V) que pode continuar o processo de oxidação no meio aquoso, neste estudo possivelmente houve a decomposição do H₂O₂ em água e oxigênio molecular o que corrobora com o aumento de oxigênio dissolvido (OD) no efluente industrial final (PEREIRA; BRITO, 2018).

No que se refere às análises de metais, as mesmas foram realizadas somente após o tratamento, por filtração lenta, porque o propósito não era a remoção dos metais abordados, tendo em vista que o efluente da indústria cosmética apresenta em sua composição principalmente material orgânico: Ftalatos, parabenos, ácido etileno-diamino tetra acético (EDTA) e triclosan. O objetivo principal foi verificar se metais das camadas filtrantes não estavam sendo lixiviados juntamente com o efluente final.

Dentro deste contexto foi possível visualizar na determinação da concentração dos metais chumbo, níquel, cobalto e manganês que, os mesmos estão abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira (apresentaram-se na ordem de 10⁻⁶ g L⁻¹). O equipamento de absorção atômica não detectou a presença de cádmio, mesmo realizando a pré-concentração, sendo então, considerado ausente na matriz tratada.

Resultados extremamente expressivos para o uso dos resíduos abordados que têm pouco ou nenhum valor econômico e muitas vezes apresentam problemas na destinação final, podendo dessa forma ser eficientes quando utilizados como biossorventes.

Testes de adsorção que utilizam a vermiculita Massapé paulistana (colunas de adsorção), foram realizados para soluções de metais em concentrações na ordem de 10⁻³ mol dm⁻³. Foram obtidas remoções de cádmio, níquel

e chumbo próximas de 94%, 98% e praticamente 100%, respectivamente, em pH 5. O tempo mínimo para atingir a concentração de equilíbrio de todos os íons estudados foi de 04 horas (CHUI, 2005).

Mesmo a vermiculita sendo utilizada sozinha, é possível observar a importância deste material em um processo de adsorção de metais, sugerindo que os usos, da mesma, em processos de filtração acoplados a outros materiais filtrantes, podem aumentar a eficiência do tratamento de matrizes recalcitrantes, como é o caso do efluente industrial abordado.

Petrovic *et al.* (2017) estudaram como material adsorvente o milho, para isso realizaram o seguinte procedimento: amostras de grãos de milho (cru) foram lavadas com água deionizada e secas a 353K, posteriormente maceradas e peneiradas para obtenção de partículas menores que 0,2 mm. O material preparado foi utilizado na remoção de cobre e zinco em solução aquosa (pH 5,0) e os principais resultados demonstraram capacidade adsortiva.

Trabalho realizado por Petrovic *et al.* (2015) também observaram boa capacidade adsortiva na remoção de cobre em solução aquosa; utilizando como material adsorvente espiga de milho moída (grãos menores que 1 mm sem qualquer pré-tratamento).

A cinza da casca de arroz também já foi explorada para remoção de corantes e fenóis e se apresentou como bom adsorvente. Para a remoção de dois corantes, a safranina e azul de metileno, a capacidade adsortiva foi de 838 e 312 mg g⁻¹, respectivamente. Para fenóis totais em solução aquosa (pH 6,0 e temperatura de 303K) as cinzas das cascas de arroz proporcionaram maior eficiência na remoção dos compostos fenólicos na ordem de 98 ± 1,2% (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

Os resultados alcançados foram promissores para o aproveitamento de resíduos agroindustriais que seriam descartados no meio ambiente e que se tornariam resíduos sólidos. O aproveitamento destes resíduos se torna interessante, uma vez que despenderia de custos adicionais para a realização do descarte adequado. A tentativa de utilizar esses resíduos que são abundantes em um estado tipicamente agropecuário, para tratar matrizes aquosas poluentes vem de encontro com os princípios da Química Verde na busca pela sustentabilidade ambiental.

1021

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A integração de tecnologias de tratamento se mostra necessária para matrizes complexas, visto que um único tratamento não é suficiente para atender os limites impostos pelas legislações vigentes e para a realização do descarte adequado. O filtro construído com camadas de resíduos agroindustriais teve como principal objetivo a remoção da turbidez e o material orgânico, remanescentes do tratamento anterior. As principais conclusões obtidas foram:

- 1- o uso de resíduos sólidos como material filtrante de baixo custo para remover poluentes de águas residuárias se mostrou atraente; contribuindo na redução de custos com a destinação desses resíduos sólidos e, portanto com a proteção ambiental;
- 2- com relação ao processo de filtração lenta, sugere-se a realização de estudos aprofundados referentes ao filtro, para que a remoção de fenóis totais, alcance o limite estabelecido pela legislação (< 0,5 mg L⁻¹), a fim de ser realizado o descarte adequado da água residuária;
- 3- no entanto, é importante destacar que diversos outros parâmetros de análises ambientais alcançaram os limites exigidos para descarte em mananciais, demonstrando o potencial de remediação da tecnologia filtração lenta com camadas constituídas de resíduos agroindustriais, como tratamento terciário aliado ao baixo custo de manutenção e operação do sistema.

5 AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13934**: Determinação de ferro-Método colorimétrico da ortofenantrolina. Rio de Janeiro: ABNT,1997, pág.1-3.

ALESSIO, M.; YONEYAMA, B.; KIRS, M.; KISAND, V.; RAY, C. Pharmaceutically active compounds: Their removal during slow sand filtration and their impact on slow sand filtration bacterial removal. **Science of the total Environment**, Califórnia, v. 524-525, p. 124-135, 2015.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington: APHA, 2012

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

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

1022

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review. **Chemical Engineering Journal**, Belfast, v. 157, n. 2-3, p. 277-296, 2010.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA n.357 de 18 de março de 2005. Alterada pela resolução 410/2009 e 430/2011- 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. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília (DF), 2005. p. 58-63.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **CONAMA n.430 de 13 de maio de 2011. Complementa e Altera a resolução 357/2005 – 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. Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília (DF), 2011. p. 01-09.

CHUI, Q.S.H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.10, n.1, p.58-63, 2005.

DE ANDRADE, P.; M.; DUFROYER, C. R.; IONASHIRO, E. Y.; BRITO, N. N. The use of metallurgical waste for heterogeneous photo Fenton-Like treatment of cosmetic effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Holanda, v. 8, p. 104148, 2020.

DHILLON, G. S.; KAUR, S.; PULICHARLA, R.; BRAR, S. K.; CLEDÓN, M.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Triclosan: current status, occurrence, 94 environmental risks and bioaccumulation potential. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Mississippi, v. 12, n. 5, p. 5657-5684, 2015.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A; VOLTAN, P.E.N. **Métodos e técnicas de tratamento de água**, 3. ed. São Carlos: LdiBe, 2017. p. 892-901.

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

GOIÁS (Estado). Agência Goiana de Regulação, Controle e Fiscalização de Serviços Públicos – AGR. Resolução nº 68: Dispõe sobre o Regulamento dos Serviços de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário da empresa de Saneamento de Goiás S/A. **Diário Oficial [de] Goiás**, n. 20601, p. 18, 24 abr. 2009.

LI, J.; ZHOU, Q.; CAMPOS, L.C. The application of GAC sandwich slow sand filtration to remove pharmaceutical and personal care products. **Science of the Environmental**, Califórnia, v.635, p. 1182-1190, 2018.

MALHEIROS, F.C.; CAMPOS, V.M.; CARVALHO, R.R.; CARVALHO, R.S.A.; NEVES, V.H.N.; BRITO, N.N. Tratamento de corantes têxteis por degradação redutiva, reação de Fenton, coagulação/floculação e filtração lenta. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro, v.7, n.49, p 57-68, 2015.

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

NASCIMENTO, A.P.; PELEGRINI, R.T.; BRITO, N.N. Filtração Lenta para o tratamento de águas para pequenas comunidades rurais. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 2, n.4, p. 54-58, 2012.

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

PENHA, R. S.; SANTOS, C.C.; CARDOSO, J.J.F.; SILVA, H.A.S.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B. Casca de arroz quimicamente tratada como adsorvente de baixo custo para remoção de íons de metálicos (Co^{2+} e Ni^{2+}). **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 3, p. 588-604, 2016.

PEREIRA, C.A.M.; BRITO, N.N. Integration of treatment Technologies with Fenton e agente for laboratory effluent remediation. **Revista Ambiente & Água: An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v.13, n.5, p.1-21, 2018.

PETROVIC, M.; SOSTARIC, T.; PEZO, L.T.; STANKOVIC, S.; LACNJEVAC, C.; MILOJKOVIC, J.; STOJANOVIC, M. Usefulness of ann-based model for copper removal from aqueous solutions using agro industrial waste materials. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, Nis, v. 21, n.2, p.249-259, 2015.

PETROVIC, M.; SOSTARIC, T.; STOJANOVIC, M.; PETROVIC, J.; MIHAJLOVIC, M.; COSOVIC, A.; STANKOVIC, S. Mechanism of adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} on the corn silk (*Zea mays L*). **Ecological Engineering**, Praga, v.99, p. 83-90, 2017.

SAROJ, D. P.; KUMAR, A.; BOSE, P.; TARE, V. Enhancement in mineralization of some natural refractory organic compounds by ozonation–aerobic biodegradation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Patras, v. 81, n.2, p. 115-127, 2006.

SILVA, T.E.P.; BARBOSA, C.M.; GAMA, B.M.V.; NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M.M.M.B. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 1, p. 1-17, 2018.

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

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

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

SU, E. C.; HUANG, B. S.; LIU, C. C.; WEY, M. Y. Photocatalytic conversion of simulated EDTA wastewater to hydrogen by pH-resistant Pt/TiO₂-activated carbon photocatalysts. **Renewable Energy**, República de Chipre, v. 75, p. 266-271, 2015.

TEIXEIRA, P; DONAGEMMA, G.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2017. Pág. 334-336.

WANG, Y.; LI, W.; IRINI, A. A novel and quick method to avoid H₂O₂ interference on COD measurement in Fenton system by Na₂SO₃ reduction and O₂ oxidation. **Water Science and Technology**, Austria, v. 68, n.7, p.1529-1535, 2013.