



## **Processo foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) utilizando irradiação artificial para o tratamento de efluente têxtil sintético.**

**Diego Ricieri Manenti, Fernando Henrique Borba, João Henrique Pagliari, Aparecido Nivaldo Módenes, Soraya Moreno Palácio**

Programa de pós-graduação em Engenharia Química. NBQ - Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos – CECE – UNIOESTE/Toledo-PR  
(diegomanenti@hotmail.com)

### **Resumo**

Os processos do setor têxtil geram efluentes com corantes de características prejudiciais ao meio ambiente. Desta forma, este trabalho objetivou estudar o processo foto-Fenton com irradiação artificial no tratamento de efluente têxtil. Foram analisados a influência do pH, as concentrações dos reagentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o tempo de irradiação no processo. Os parâmetros de avaliação foram a DQO, a absorvância e a condutividade. Após a realização dos experimentos, verificou-se que o valor do pH inicial não exerce influência nas variáveis analisadas, pois para todos os valores de pH inicial testados, ocorreu redução até atingirem pH final de 2,5. Os melhores resultados apresentados para o valor da condutividade foram obtidos com os maiores tempos, significando que continua ocorrendo reações. Por tanto, o tempo de irradiação artificial influencia na eficiência do tratamento. Os melhores resultados obtidos para as concentrações dos reagentes foram  $2,1 \text{ g L}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtendo cerca de 85 a 99,9% de redução da absorvância, 94,2% de redução da DQO e elevação cerca de 60% no valor da condutividade. Pelos resultados obtidos verifica-se que os parâmetros analisados foram insuficientes para afirmar a ocorrência da mineralização completa dos corantes. No entanto, devido à redução da absorvância e o aumento da condutividade, pode-se afirmar que o processo foto-Fenton com irradiação artificial é eficiente na quebra das ligações azo dos corantes e que maiores tempos de irradiação podem ocasionar a quebra dos compostos aromáticos.

Palavras-chave: Corantes. Irradiação Artificial. Processo Oxidativo Avançado.

Área Temática: Águas Residuárias.

### **1 Introdução**

Os processos convencionais de tratamento, não removem os corantes presentes nos despejos têxteis de forma satisfatória. A poluição de corpos d' água com estes corantes provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (LUCAS e PERES, 2006; KNITTEL e SCHOLLMEYER, 2008).

A remoção da cor dos efluentes têxteis é assunto de grande interesse nos últimos anos, desta forma, pesquisadores têm estudado um grupo de processos conhecidos como "Processos Oxidativos Avançados" (POAs) (KNITTEL e SCHOLLMEYER, 2008; MAKHOTKINA et al., 2008; PRIMO et al., 2008; RIVAS et al., 2008; HASSEMER, 2006; SOTTORIVA, 2006; GARCIA et al., 2007). Estes se destacam nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais pelo fato de consistir em um tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim,



degradado através de uma série de reações químicas, transformando muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis e muitas vezes à total mineralização, ou seja, apresentando como produtos finais do tratamento o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (HUANG et al., 2008; MAKHOTKINA et al., 2008; PRIMO et al., 2008; RIVAS et al., 2008).

Nos últimos anos um dos POAs que tem se destacado é o foto-Fenton, que caracteriza-se essencialmente na geração de radical hidroxila pela reação entre sais ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) associado à irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e VIS (400 a 800 nm). No processo foto-Fenton as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  regeneram-se fechando o ciclo catalítico com a produção de dois radicais hidroxila para cada mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposto inicialmente, promovendo mineralizações em tempos bem menores, quando comparado aos demais POAs (LUCAS e PERES, 2006; GARCIA et al., 2007; LIU et al., 2007; HUANG et al., 2008; MAKHOTKINA et al., 2008; PRIMO et al., 2008). Garcia et al., (2007) obtiveram redução de 90% do COT (Carbono Orgânico Total) para efluente têxtil sintético. Liu et al., (2007) obteve remoção de 95% dos corantes de um efluente têxtil.

Este trabalho estudou o Processo Oxidativo Avançado – foto-Fenton, em relação as variáveis de concentração dos reagentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o tempo de irradiação artificial, satisfazendo a redução dos parâmetros DQO, absorvância e condutividade; de um efluente têxtil sintético, para uma forma menos agressiva ao meio ambiente.

## 2 Materiais e métodos

O efluente têxtil sintético utilizado foi preparado pela mistura de seis corantes em água, com concentração de 50 ppm. Os corantes utilizados foram: Azul FGLE, Marinho BLE, Escarlata BNLE, Preto FR, Laranja TGL e Amarelo ARLE. Após a preparação, o mesmo foi submetido a análises laboratoriais para a caracterização inicial. Os parâmetros analisados foram a DQO, a condutividade e a absorvância. As análises foram executadas seguindo a metodologia descrita no *Standard Methods* (1998), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Metodologias utilizadas nas análises laboratoriais

| Parâmetros    | Unidade               | Metodologia               |
|---------------|-----------------------|---------------------------|
| Absorvância   | nm                    | Espectrofotômetro         |
| DQO           | $\text{mg L}^{-1}$    | Digestivo Refluxo Fechado |
| Condutividade | $\mu\text{S cm}^{-1}$ | Condutivímetro            |

Fonte: (APHA, 1998)

Após a caracterização do efluente, objetivando otimizar o tempo de irradiação artificial, o pH e as concentrações dos reagentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$ , executado seguindo a metodologia descrita por Barros Neto (2007).

O aparato experimental, constituído de um reator com agitador magnético, coletores de amostras e lâmpadas comerciais de alta pressão de vapor de mercúrio (Philips -250 W) foi montado de forma que a reação ocorra utilizando a luz das lâmpadas como fontes de radiação artificial. Assim, adiciona-se o efluente no reator, seguido das soluções de Peróxido de Hidrogênio (30% v/v) e Sulfato Ferroso hepta-hidratado ( $10.000 \text{ mg L}^{-1}$ ), nas quantidades determinadas no planejamento fatorial. As alíquotas de amostras para análise foram retiradas nos tempos de irradiação artificial 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos.



### 3 Resultados e discussão

Os resultados do planejamento fatorial demonstraram que o valor do pH inicial não exerce influência nas variáveis analisadas, pois em todos os testes realizados com pH inicial 3,0, 7,0 e 11,0, estes valores reduziram rapidamente para 2,5. Assim, utilizou-se o pH inicial do efluente bruto (7,0).

Os melhores resultados obtidos para as concentrações dos reagentes foram 2,1 g L<sup>-1</sup> para o Fe<sup>2+</sup> e 0,7 g L<sup>-1</sup> para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obtendo cerca de 85 a 99,9% de redução para a absorvância, 94,2% de redução da DQO e elevação cerca de 60% no valor da condutividade.

#### 3.2 Redução da absorvância

O efluente bruto apresentou forte coloração antes do tratamento, o qual foi submetido a análises por espectrofotometria (Shimadzu UV – 1601 PC) nos comprimentos de onda de máxima absorvância ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) de cada corante contido no efluente, compreendidos em 588, 494,5, 483, 416 e 404 nm, para o corante Azul/Marinho, Escarlata, Preto, Laranja e Amarelo respectivamente. Os resultados das análises por espectrofotometria para a caracterização inicial da absorvância do efluente, nos respectivos comprimentos de onda de máxima absorção de cada corante, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da absorvância do efluente têxtil sintético bruto, nos respectivos comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) de cada corante

| Corantes       | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) | Absorvância |
|----------------|-----------------------------|-------------|
| Azul e Marinho | 588                         | 0,5957      |
| Escarlate      | 494,5                       | 0,6211      |
| Preto          | 483                         | 0,6388      |
| Laranja        | 416                         | 0,7817      |
| Amarelo        | 404                         | 0,7678      |

Após o tratamento, as alíquotas foram submetidas a novas análises de espectrofotometria objetivando obter o percentual de redução da absorvância em relação ao tempo de irradiação artificial. O percentual de redução da absorvância em relação ao tempo de irradiação artificial é apresentado na Figura 1.

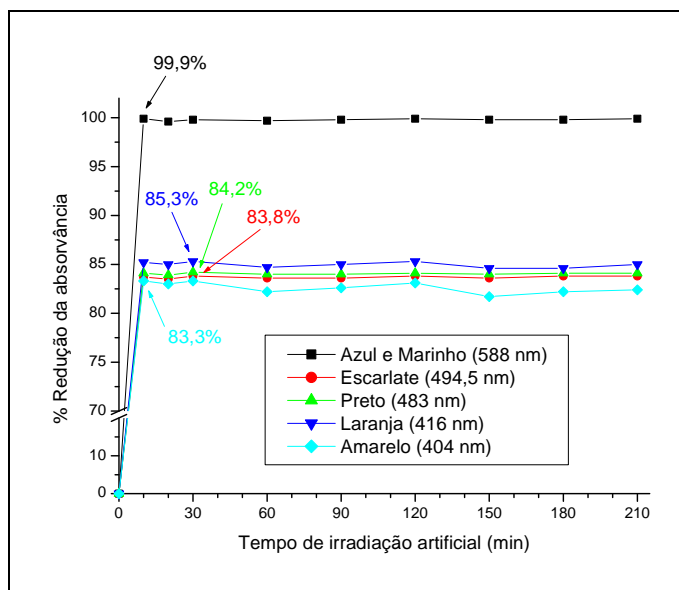


Figura 1 – Percentual de redução da absorvância de cada corante do efluente em relação ao tempo de irradiação artificial no Processo Oxidativo Avançado – foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$ )

Analisando os resultados apresentados na Figura 1, verificam-se reduções em cerca de 85% para a maioria dos corantes e até 99,9% na redução da absorvância dos corantes Azul e Marinho com apenas 10 minutos de irradiação artificial. Após este tempo, os valores das absorvâncias mantiveram-se sem alterações significativas, indicando que o tempo de irradiação artificial não influenciou na eficiência do tratamento para maiores reduções da absorvância.

Segundo Huang et al. (2008), Makhotkina et al. (2008), Primo et al. (2008), Rivas et al. (2008), os processos de oxidação removem a cor de efluentes industriais pela quebra das ligações dos compostos orgânicos policíclicos que alternam simples e duplas ligações, abrindo assim a molécula para clarificar a água.

Nos comprimentos de onda 280 e 310 nm, fora da faixa de leitura dos corantes do efluente têxtil, houve uma significativa elevação da absorvância. Esta faixa de leitura corresponde, respectivamente, aos anéis aromáticos simples e os compostos aromáticos conjugados. Estes compostos aromáticos conjugados e os anéis aromáticos simples apresentam elevada capacidade de dispersão no meio ambiente, e conseqüentemente, riscos potenciais de poluição dos ecossistemas. Com o comportamento diferente destes compostos aromáticos, podemos afirmar que para a remoção dos mesmos é necessário o aumento nas concentrações dos reagentes combinado a adição de radiação e maiores tempos de irradiação solar quando comparado à remoção da cor.

### 3.2 Aumento da condutividade

Os resultados das análises apresentaram o valor de  $41,8 \mu\text{S cm}^{-1}$  para condutividade inicial do efluente bruto. Após a adição dos reagentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o valor da condutividade elevou-se para  $813 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Análises realizadas no efluente tratado apresentaram valores de condutividade cerca de  $1340 \mu\text{S cm}^{-1}$  conforme apresentado na Figura 2. Após 10 minutos de irradiação artificial, o valor da condutividade manteve-se elevando, indicando que continua havendo reações proporcionando maiores mineralizações. O processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial apresentou o valor em cerca de  $1490 \mu\text{S cm}^{-1}$  para condutividade no tempo de irradiação de 180 minutos, cerca de 60% superior ao valor da condutividade inicial. Assim



podemos sugerir que com o passar do tempo de irradiação artificial, eleva-se a eficiência da remoção dos compostos aromáticos.

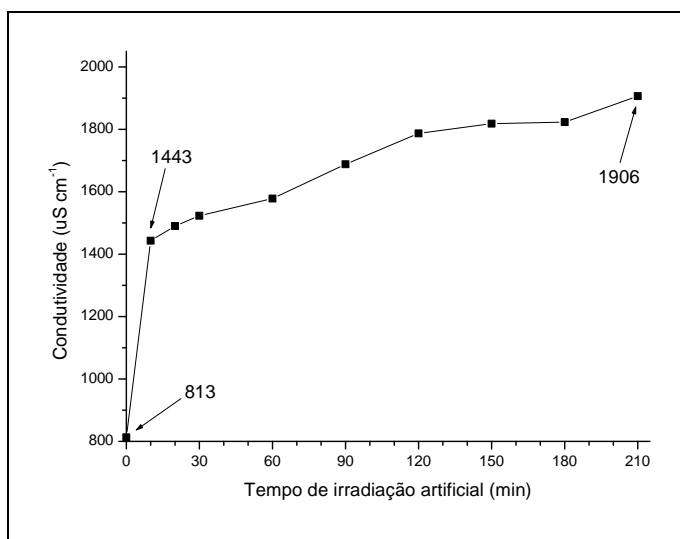


Figura 2 - Resultados da condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) do efluente têxtil sintético tratado pelo Processo Oxidativo Avançado – foto-Fenton com irradiação artificial

### 3.3 Redução da DQO

Os resultados da caracterização inicial do efluente apresentaram uma DQO com valor de  $197 \text{ mg L}^{-1}$ . Análises após o tratamento resultaram na porcentagem de redução da DQO em relação ao tempo de irradiação artificial conforme apresentada na Figura 3.

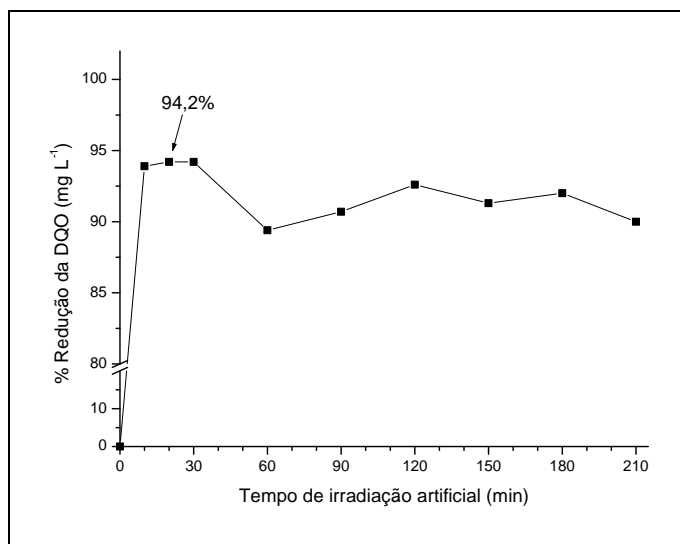


Figura 3 - Eficiência da redução da DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ ) do efluente têxtil sintético tratado pelo Processo foto-Fenton com irradiação artificial

Analisando os resultados apresentados na Figura 3, verifica-se reduções em cerca de 93,9% já nos primeiros 10 minutos. Neste estágio da reação, elevadas frações de substâncias refratárias estão presentes, sendo que o *Standard Methods* (1998) apresenta que normalmente os compostos orgânicos são oxidados 95 a 100% dos seus valores teóricos. Porém, a Piridina



e compostos relacionados resistem à oxidação, e reagiram de forma proporcional do seu contato com o oxidante. Desta forma, esses resultados não demonstram a eficiência real do processo neste intervalo de tempo, pois quando houver a quebra dos compostos aromáticos a demanda de oxigênio será mais facilmente detectada como um dos produtos finais de maiores mineralizações (SOTTORIVA, 2006; PRIMO et al., 2008). No decorrer do processo, não houve uma alteração significativa da DQO, não podendo afirmar que ocorreu a mineralização destes compostos. Assim, a DQO não é parâmetro suficiente para comprovar a eficiência do processo foto-Fenton com irradiação artificial, sugerindo-se para pesquisas futuras, a utilização da análise de COT para avaliação da redução do material orgânico.

#### 4 Conclusões

Avaliando o parâmetro tempo de irradiação artificial, verifica-se que este exerceu influência na eficiência no processo foto-Fenton indiferentemente do pH inicial utilizado. Os melhores resultados obtidos para as concentrações dos reagentes foram 2,1 g L<sup>-1</sup> para o Fe<sup>2+</sup> e 0,7 g L<sup>-1</sup> para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obtendo cerca de 85 a 99,9% de redução para a absorvância, 94,2% de redução da DQO e elevação cerca de 60% no valor da condutividade.

A análise dos resultados apresentados, demonstra que a DQO e a condutividade não são parâmetros conclusivos para avaliação da eficiência do processo foto-Fenton com irradiação artificial na redução dos compostos aromáticos, e conseqüentemente não pode-se afirmar a ocorrência da mineralização completa dos compostos. No entanto, devido a elevação da condutividade no decorrer do tempo de irradiação artificial, podemos concluir que continua havendo reações que podem estar relacionadas com uma possibilidade de maiores mineralizações. Com a significativa redução da absorvância, o processo foto-Fenton com irradiação artificial pode ser considerado eficiente na quebra das ligações *azo* dos corantes, levando a uma descoloração satisfatória do efluente têxtil sintético, minimizando impactos nos corpos receptores.

#### 5 Agradecimentos

À Fundação Parque Tecnológico de Itaipu – FPTI, pelo apoio financeiro.

#### Referências

- APHA (American Public Health Association) 1998. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20ª ed., Washington, 1368 p.
- BARROS NETO, Benício, SCARMINIO, Ieda Spacino, BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. – 3º Ed. – Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.
- BRASIL. 2005. Resolução CONAMA n.º 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**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil de 17 de Maio de 2005.
- CARREIRA, M. F. – **Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica**. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (2006).



GARCIA, J.C.; OLIVEIRA, J.L.; SILVA, A.E.C.; OLIVEIRA, C.C.; NOZAKI, J.; DE SOUZA, N.E. “Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving  $UV/TiO_2/H_2O_2$  and  $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$  systems”. **Journal of Hazardous Materials**, 147. 2007. 105-110 p.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica -  $UV/H_2O_2$  - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Florianópolis: UFSC, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HUANG, Y.H.; HUANG, Y.F.; CHANG, P.S.; CHEN, C.Y. “Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton”. **Journal of Hazardous Materials**, 154. 2008. 655–662 p.

IEMI – Instituto de Estudos de Marketing Industrial. **Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira, 2002**. Disponível em [www.textilia.net](http://www.textilia.net). 20.08.2004.

KNITTEL, D. and SCHOLLMMEYER, E. “Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers”. **Journal of Hazardous Materials**, 154. 2008. 83–91 p.

LIU, R; CHIU, H.M.; SHIAU, C.S.; YEH, R.Y.L.; HUNG, Y.T. “Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes”. **Dyes and Pigments**, 73. 2007. 1–6 p.

LUCAS, M. S and PERES, J. A. “Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation”. **Dyes and Pigments**, 71. 2006. 236–244 p.

MAKHOTKINA, O.S.; PREIS, S.V.; PARKHOMCHUK, E.V. “Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and  $H_2O_2$  photo-assisted reactions”. **Applied Catalysis B: Environmental**, 74. 2008. 134–140 p.

PERALTA-ZAMORA, P. G. ; LIMA, LÍDIA . “Remediação de resíduos têxteis aquosos por processos fotoeletroquímicos”. **Química têxtil, Brasil**, v. 78, p. 58-62, 2005.

PRIMO, O.; RIVERO, M.J.; ORTIZ, I. “Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates”. **Journal of Hazardous Materials**, 153. 2008. 834–842 p.

RIVAS, F.J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. “Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites”. **Journal of Hazardous Materials**, 155. 2008. 407–414 p.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. Lorena-SP, 2006. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Área de Concentração: Conservação de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2006.