



Fenton's reaction in the treatment of textile effluents

**Janara Aline Rocha¹, Marcia Luciane Lange Silveira²,
Maria Isabel Rocha³, Luciano André Deitos Koslowski⁴**

¹Universidade da Região de Joinville/ UNIVILLE (janara.rocha@univille.br)

²Universidade da Região de Joinville/ UNIVILLE (marcia.luciane@univille.br)

³Universidade da Região de Joinville/ UNIVILLE (isabel.rocha@univille.br)

⁴Universidade da Região de Joinville/ UNIVILLE (luciano.andre@univille.br)

Abstract. During the last decades the issue on environmental contamination reached great proportions since textile industries are producing a great amount of effluents whose treatment is rather complex due to highly non-degradable dyes. Advanced Oxidation Processes (AOPs) with their high potential in the production of the highly oxidizing hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) may be a possibility to treat these effluents. Current research evaluated oxidizing degradation of dyes Turquoise Blue and Malachite Green by Fenton's Reaction, in a batch reactor through UV/VIS spectroscopic evaluation and Chemical Oxygen Demand (COD). Further, pH, concentration of ferrous sulfate (FeSO_4), concentration of hydrogen peroxide (H_2O_2) and temperature were evaluated as parameters of the process. Results showed that Fenton's reaction in the effluent at 25°C and pH 3.0 removed 99.3% of dye in UV/VIS and 85.7% in COD.

Keywords: Textile effluent; Fenton's Reaction; Dye degradation.

Theme Area: Theme 6 – Tecnologias Ambientais.

Estudo da reação de Fenton no tratamento de efluentes têxteis

Nos últimos anos, a problemática de contaminações ambientais atingiu grandes proporções e as indústrias têxteis apresentam uma elevada geração de efluentes, de complexo tratamento devido à presença de corantes de difícil degradação. Uma forma de tratar estes efluentes é o emprego de Processos de Oxidação Avançados (POA's), que apresentam elevado potencial de produção de radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente oxidantes. O presente trabalho teve por objetivo avaliar por meio da Reação de Fenton, a degradação oxidativa dos corantes Azul turquesa e Verde malaquita em reator batelada através de avaliação via espectroscopia UV/VIS e Demanda química de oxigênio (DQO). Foram avaliados como parâmetros de processo, o pH, concentração de sulfato ferroso(FeSO_4), concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e temperatura. Os resultados obtidos demonstram que a Reação de Fenton no efluente a temperatura de 25°C e pH 3,0, apresentou remoção de cor de 99,3% no UV/VIS e 85,7% na DQO.

Palavras-chave: Efluente têxtil, Reação de fenton, Degradação de corantes.

Área Tema: Tema 6 – Tecnologias Ambientais.

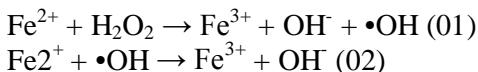


1 Introdução

O tratamento de efluentes com a presença de corantes é uma preocupação crescente nos últimos anos na indústria têxtil devido à problemática do lançamento de poluentes coloridos e potencialmente tóxicas no corpo hídrico receptor (KAO et al., 2001). À medida que a legislação ambiental vem tornando-se mais exigente, a eficácia e a redução do custo dos processos de tratamento tornam-se mais importantes.

Os efluentes têxteis apresentam problemas estéticos e ambientais ao absorver luz e interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico. Processos biológicos convencionais podem ser ineficientes para a completa remoção da cor, enquanto que os processos oxidativos avançados (POA's) apresentam-se como uma alternativa mais eficaz (LEDAKOWICZ, 2000). O reagente de Fenton apresenta poder de oxidação elevado pelo uso sinergético de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e de íons ferro (Fe^{2+}) como catalisador, sob condição ácida. Posteriormente verificou-se que este aumento é devido à geração do radical hidroxila ($HO\cdot$) conforme reportado por (TUNAY, 2010), que apresenta potencial de oxidação de $E = 2,73$ V.

A reação Fenton é realizada sem a presença de radiação ultravioleta, porém recentemente foi demonstrado que o poder de oxidação da reação de Fenton pode ser aumentado significativamente quando combinado com radiação ultravioleta (GONZÁLES, et al. 2010). O reagente de Fenton é uma mistura de peróxido de hidrogênio e íon ferroso (Fe^{2+}) produzido pelo radical livre hidroxilo ($HO\cdot$) e íon férrico (Fe^{3+}) (ROJAS, et al. 2006), conforme equações 1 e 2 abaixo:



O objetivo do presente estudo é avaliar a degradação oxidativa dos corantes Azul turquesa e Verde malaquita em reator batelada através de avaliação via espectroscopia UV/VIS e Demanda química de oxigênio (DQO).

2 Metodologia

2.1 Fatores Condicionantes na Performance do Processo de Fenton

2.1.1 Dosagem do peróxido de hidrogênio e Concentração de Ferro

A seleção de uma concentração ótima de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é necessária à degradação de corantes. Vários estudos reportam a existência de uma condição ótima de H_2O_2 , a uma razão molar $H_2O_2/Fe(II)$, não ocorrendo contudo um consenso sobre a proporção que fornece os melhores resultados (NEAMTU et al., 2003; IDIL e TEKSOY, 2007).

Geralmente, com o aumento da concentração de ferro, a taxa de degradação de compostos orgânicos também aumenta, porém, a partir de uma dada concentração, um aumento na dosagem de ferro torna-se ineficiente. Desta forma, pode-se observar que existe uma relação de catalisador a ser empregado. Estudos indicam que a razão molar ótima de $Fe:H_2O_2$ varia entre 1:5 a 1:25 (LEDAKOWICZ, 2001).

2.1.3 pH e Temperatura



O pH é considerado como o parâmetro diferencial no processo de oxidação de Fenton. Estudos demonstraram que um pH próximo de 3 é o pH ótimo para obter o maior rendimento na oxidação de Fenton (ARNOLD, 1995). Por outro lado, com pH superior a 4, a diminuição da eficiência da reação deve-se à decomposição preferencial do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, mas também à desativação do catalisador e à formação de complexos de ferro. Desta forma há uma redução na produção de radicais hidroxila (JIAN-HIU, 2006), que são os responsáveis pela reação de fenton. Apesar de se tratar de uma reação exotérmica, verifica-se que a velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura, no entanto, não é conveniente tratar o efluente em faixas de temperaturas acima de 50 a 60 °C, pois que ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio.

2.2 Planejamento Experimental Estatístico Fatorial

Observando os fatores que interferem na reação de Fenton, foi elaborado um planejamento fatorial 2^4 para testar condições diferentes de valores de temperatura, pH e diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e sulfato de ferro. Na tabela 1 estão apresentados os níveis e variáveis a serem analisados (onde para os valores de Sulfato de Ferro e peróxido de hidrogênio utilizou-se a relação de 1:5 conforme citado no item 2.1.2) e a tabela 2 apresenta os experimentos que foram realizados em duplicata.

Tabela 1 –Valores e parâmetros do planejamento fatorial dos experimentos para reação de Fenton.

Parâmetros	Valores	
	-	+
Temperatura (°C)	25	50
pH	3,0	4,0
Peróxido de hidrogênio (mL)	0,08	0,13
Sulfato de ferro (g)	0,053	0,089

Tabela 2- Experimentos do planejamento fatorial para a reação de Fenton

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	H ₂ O ₂ (mL)	FeSO ₄ (g/L)
1	25	3,0	0,13	0,089
2	25	3,0	0,13	0,053
3	25	4,0	0,13	0,089
4	25	4,0	0,13	0,053
5	25	3,0	0,08	0,053
6	25	4,0	0,08	0,053
7	25	4,0	0,08	0,089
8	25	3,0	0,08	0,089
9	50	3,0	0,13	0,089
10	50	3,0	0,13	0,053
11	50	4,0	0,13	0,089
12	50	4,0	0,13	0,053
13	50	3,0	0,08	0,053
14	50	4,0	0,08	0,053
15	50	4,0	0,08	0,089
16	50	3,0	0,08	0,089



2.3 Formulação do Corante e Determinação do Comprimento de Máxima Absorção Óptica

A solução de corante utilizada neste trabalho foi composta por dois corantes distintos, o verde malaquita e o azul turquesa, em concentração de 0,2g/L, separadamente, e misturados para realização dos experimentos. Após a formulação do corante, este foi utilizado para realizar a análise de espectrofotometria de varredura no campo de luz invisível, de forma a determinar o valor de absorbância a ser utilizado para análise das amostras.

2.4 Delineamento do Experimento

Em um Becker de 600mL, adicionou-se 300mL da mistura de corantes sob agitação. Ajustou-se o valor de pH com uma solução de ácido sulfúrico 1M de acordo com a tabela 1. Na etapa seguinte, adicionou-se sulfato de ferro II (FeSO_4) responsável pelo processo de catálise da reação. O FeSO_4 é utilizado como catalisador desta reação. Após o ajuste do pH e adição do FeSO_4 , adicionou-se o peróxido de hidrogênio nas concentrações estabelecidas na tabela 1. Depois da adição do catalisador e do oxidante, a reação foi conduzida por 120 minutos, sendo retiradas amostras nos tempos de 0, 15, 30, 60 e 120 min, para avaliação da curva de reação de Fenton.

2.5 Análise das Amostras Coletadas

2.5.1 Ajuste do pH com hidróxido de sódio e Repouso da Solução

Após a retirada de amostra, foi necessário proceder o ajuste do pH para 7,0 com solução de hidróxido de sódio 0,1 M, de forma que a reação fosse interrompida no tempo determinado. Após o ajuste do pH, as amostras foram mantidas em repouso por 4 horas e, posteriormente, foram analisadas quanto a valores de absorbância e de DQO.

2.5.2 Análise da absorbância ótica e demanda química de oxigênio (DQO) das amostras coletadas

Para a quantificação da eficiência dos tratamentos pesquisados, quando se trata de redução de cor, costuma se utilizar a análise do espectro de absorção de luz visível da amostra pesquisada (MARMAGNE, COSTE, 1996). A medição foi realizada em espectrofotômetro Shimadzu UV-160^a com comprimento de onda de 335 nm. O ajuste inicial foi feito inserindo-se o padrão de referência (água), nos dois compartimentos e ajustando o aparelho para absorbância zero. As leituras foram efetuadas substituindo-se o padrão de referência de um compartimento pelas amostras em estudo.

A DQO é a quantidade de oxigênio necessário para oxidação de matéria orgânica através de um agente químico. O aumento na concentração de DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial, sendo um parâmetro indispensável na caracterização de esgotos sanitários e efluentes industriais (CETESB, 2009). A determinação da DQO foi realizada para amostras que apresentaram um índice de redução de cor superior a 95%. Este teste foi realizado através da utilização do kit para DQO Hach 0-1500mg/L, para leitura colorimétrica no espectrofotômetro DR/ 4000U da marca Hach. A análise consiste em adicionar 2 mL da amostra no tubo de ensaio contendo o reagente DQO 0 – 1.500 mg/L, agitar a mistura, colocar para digerir no reator Hach DRB 200 a 165°C por 2 horas. Após o término do tempo de digestão, retira-se do aparelho para resfriar. Após o resfriamento foi realizada a leitura.

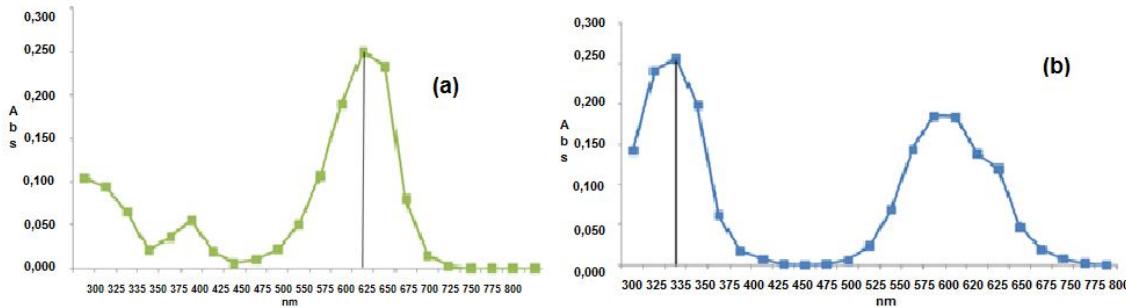


3 Resultados

3.1 Caracterização dos Efluentes

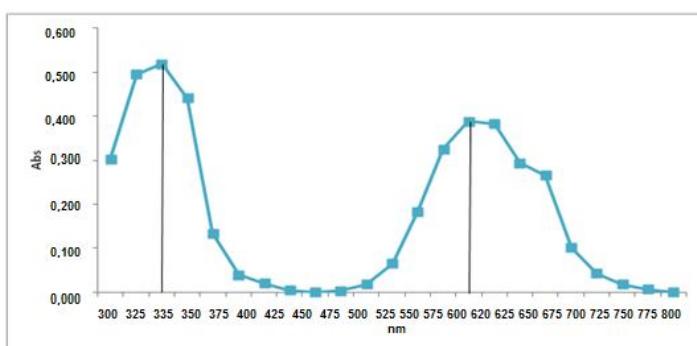
Os corantes utilizados nos experimentos foram verde malaquita ($C_{27}H_{34}N_2O_4S$) e azul turquesa ($C_{32}H_{16}CuN_8Na_2O_6S_2$) com massas molares de 428,64 e 781,54 g mol⁻¹, respectivamente. Os gráficos a seguir, mostram a varredura feita para a determinação do comprimento de onda a ser utilizado no experimento. O gráfico 1a, apresenta a curva de varredura para o corante verde malaquita sendo possível observar o pico de 620nm com 0,251A como o valor máximo de absorbância, o gráfico 1b apresenta a curva feita para o corante azul turquesa com obtenção do pico em 335nm e 0,513A.

Gráfico 1: Curva de varredura para Verde Malaquita(a) e Azul Turquesa(b).



O gráfico 2, apresenta a curva de varredura para a blenda de corantes com concentração de 0,2g/L para ambos (Verde malaquita e Azul turquesa), observando-se que dois picos de absorbância máxima (335 nm - 0,519A e 622 nm - 0,389A). Neste trabalho utilizou-se o comprimento de onda em 335nm, pois forneceu o maior valor de absorbância (0,519A) conforme reportado por (GOMES, 2009), o qual foi utilizado para as demais análises.

Gráfico 2: Curva de varredura para a blenda de corantes.



3.2 Estudo da Relação CH_2O_2/CFe^{2+} e Aplicação do processo de Fenton

Tunay (2010), reporta que a relação ótima entre $H_2O_2:Fe$ é de 1:5, empregou-se esta relação para os experimentos. Porém, pode-se observar que esta relação tem um limite mínimo para a atuação oxidante em relação a massa dos reagentes. Isto pode ser observado pelos



valores médios de absorbância dos experimentos 1 e 5, que foram realizados em temperatura de 25°C e pH 3,0.

Para o experimento 1, quando foi utilizado 0,13 mL de peróxido de hidrogênio e 0,089 g de sulfato de ferro, observou-se um valor de 0,267 nm em 15 minutos de reação, enquanto para o experimento 5, com 0,08 mL de peróxido de hidrogênio e 0,053g de sulfato de ferro, apresentou valor de 1,469 nm para o mesmo período de tempo de reação. Sendo assim, percebe-se que há uma massa mínima de reagentes para promover a oxidação dos compostos.

Tabela 3: Valores médios de absorbância (335 nm) para experimentos com 25 e 50°C.

Temperatura (°C)	Experimento	Tempo					% Redução de cor 120 min
		0 min	15 min	30 min	60 min	120 min	
25	1	2,483	0,267	0,237	0,037	0,017	99,3
	2	2,483	1,047	0,948	0,826	0,476	80,8
	3	2,483	0,239	0,177	0,071	0,021	99,2
	4	2,483	1,227	1,181	0,550	0,357	85,6
	5	2,483	1,469	1,269	0,855	0,805	67,6
	6	2,483	1,530	1,164	1,037	0,968	61,0
	7	2,483	1,907	1,617	1,242	1,030	58,5
	8	2,483	1,724	1,336	1,159	0,918	63,1
50	9	2,483	0,347	0,231	0,174	0,133	94,6
	10	2,483	0,542	0,454	0,312	0,217	91,3
	11	2,483	0,281	0,156	0,125	0,074	97,0
	12	2,483	1,198	0,836	0,572	0,306	87,7
	13	2,483	1,943	1,668	1,501	1,478	40,5
	14	2,483	1,661	1,558	1,527	1,175	52,7
	15	2,483	1,625	1,017	0,799	0,659	73,5
	16	2,483	1,275	0,894	0,859	0,777	68,7

A partir dos dados de redução de cor obtidos, optou-se por fazer análise de DQO apenas com os experimentos onde a redução de cor foi igual ou superior a 95%, desta forma, os experimentos analisados foram 1,3 e 11. Porém, o Experimento 9 obteve uma redução de cor de 94,6%, aproximadamente 95%, então analisou-se este experimento também pela sua proximidade do percentual desejado.

Tabela 4: Análise de DQO 0-1500mg/l.

Temperatura (°C)	Experimento	Tempo					% Redução de DQO 120 min
		0 min	120 min	30 min	60 min	120 min	
25	1	269	209	178	91	39	85,7
	3	269	101	82	49	34	87,5
50	9	269	190	151	102	20	92,8
	11	269	92	26	17	13	95,4

Conforme citado anteriormente, percebe-se que há uma massa mínima de reagentes para promover a oxidação dos compostos, a partir disto analisou-se os experimentos 1, 3, 9 e 11 que apresentam uma relação de H_2O_2 / Fe^{2+} de 1:5 ,com valores de 0,13 ml de peróxido de hidrogênio e 0,089 g de sulfato de ferro, para percentual de redução de DQO (como mostrado na tabela 4), onde obteve-se valores de redução de DQO superiores a 85%.

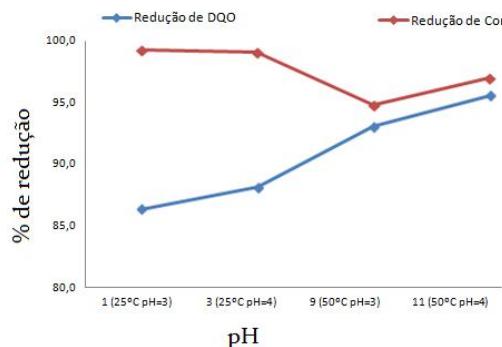


Os ensaios realizados em pH=3 e pH=4 apresentam resultados satisfatórios quanto a remoção decorrente a diminuição da DQO, conforme Tabela 4. Para os experimentos 1 e 9 foi empregado pH=3 e para os experimentos 3 e 11 pH=4. A remoção de cor para os experimentos citados ficaram situados na faixa de 94-99% de remoção de cor e 85-96% na remoção de DQO.

Segundo Torrades (2011), a velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura, mas que não torna adequado o tratamento do efluente em faixas de temperatura acima de 50°C em função da decomposição do peróxido de hidrogênio. Conforme as tabelas 3 e 4, temperaturas de 25°C e 50°C foram empregadas para aplicação do experimento e em ambos os casos, ocorreu redução de cor e DQO com resultados superiores a 85%.

Porém, para os experimentos realizados em 50°C a redução de cor apresentou valores de até 97% e para os experimentos em 25°C, de 99%. Já para redução da DQO obteve-se a 50°C até 96% de redução enquanto para 25°C até 88% de redução (tabela 4 e na figura 4), a partir disto pode-se observar que mesmo apresentando pouca diferença entre os índices de redução para os valores de maior redução de cor, obteve-se menor redução de DQO. De forma análoga ocorreu uma menor redução de cor com maior redução de DQO. A justificativa plausível para esta observação, refere-se à presença em suspensão de compostos orgânicos presentes na amostra.

Gráfico 3: Percentual de redução de cor versus redução de DQO.



4 Conclusões

Nos estudos realizados, a degradação da blenda de corantes (Verde malaquita e Azul Turquesa) ficou evidenciada a elevada capacidade de oxidação do processo de Fenton. Os experimentos denotam que a relação ótima entre H₂O₂:Fe é de 1:5, mas esta relação tem um limite mínimo para a atuação oxidante em relação a massa de H₂O₂ e FeSO₄, sendo estes de 0,13 mL de peróxido de hidrogênio e 0,089 g de sulfato de ferro, onde obteve-se aproximadamente, 90,4% de redução de cor em apenas 15 minutos. Nos experimentos apresentaram redução de cor acima de 95% foram feitas as análises de DQO observando-se que para os experimentos com maiores índices de redução de cor, obteve-se menores índices de redução de DQO (para o experimento 1 com 99,3% de redução de cor, obteve-se 85,7% de redução de DQO, diferente do experimento 9 com 94,6% de redução de cor e 92,8% de redução de DQO), que pode-se explicar pelo fato de que, mesmo obtendo-se a redução da cor, uma significativa quantidade de compostos orgânicos foi observada nas amostras.

Desta forma, pode-se observar que para ambos os valores de pH e temperatura, e com a utilização de limite mínimo para relação 1:5 de H₂O₂:Fe, podem ser utilizados em industrias



têxteis para tratamento de seus efluentes, podendo pensar em reutilização deste efluente já tratado.

5 Referências

ARNOLD, S.M.; HICKEY, W.J.; HARRIS R.F. Degradation of atrazine by fentons reagent - condition optimization and product quantification. **Environmental Science & Technology**, v.29, n.8, p.2083-2089, 1995.

CHANG, CHEN-YU *et al.* Effect of pH on Fenton process using estimation of hydroxyl radical with salicylic acid as trapping reagent. **Water Science e Technology – WST**. p. 873 – 879, 2008.

GONZÁLES D., *et al.* Degradación del colorante Rojo punzó por medio de lodos anaerobios. **Publicación Científica en Ciencias Biomédicas**. v. 8. p. 229-236. 2010.

KAO, C. M.; CHOU, M. S.; FANG, W. L.; LIU, B. W.; HUANG, B. R. Regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength ADMI methodsin Taiwan. **Chemosphere** , v. 44, p. 1055-1063, 2001.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxication of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. **Journal of Biotechnology** , v.89, p. 175-184, 2001.

ROJAS, A., *et al.* Tecnologías Ambientalmente Sostenibles. **Revista de Producción Más Limpia**. v. 1. p. 78-86. 2006

TORRADES, F. *et al.* Using central composite experimental design to optimize the degradation of black liquor by Fenton reagent. **Desalination**. vol. 268, p. 97–102. 2011.

TUNAY, O. *et al.* Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters. **IWA**. 2010.

WANG, X.; ZENG, G.; ZHU, J. Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. **Journal of Hazardous Materials**. v.153, p. 810-816, 2008.