



## Reação de Fenton na remoção de corante do efluente têxtil

**Gabrielle Cristine Correa Feliciano<sup>1</sup>, Luciano André Deitos Koslowski<sup>2</sup>, Débora Hianca da Rosa Waisczik<sup>3</sup>, Djone Carlos Joenck<sup>4</sup>, Dionivon Gonçalves<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>UDESC (gabrielleccfeliciano@gmail.com); <sup>2</sup> UDESC (lucianoandre@yahoo.com); <sup>3</sup> UDESC (deborahianca@hotmail.com); <sup>4</sup> UDESC (djonejoenck@gmail.com); <sup>5</sup>UDESC (dionivon@hotmail.com)

### Resumo

Os efluentes têxteis possuem uma composição variada e significativa quantidade de materiais tóxicos. Apresenta em sua composição materiais de difícil degradação por métodos biológicos, dificultando o seu tratamento. Dentre as novas alternativas de tratamento estão os Processo Oxidativos Avançados (POAs). São amplamente utilizados, já que os radicais hidroxil  $\text{OH}^\bullet$  produzidos são altamente reativos, atuando na oxidação química de diversas substâncias. Portanto o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação de um Processo Oxidativo Avançado, Fenton, nos efluentes têxteis. Nos estudos realizados envolvendo a degradação do corante azul reativo, foi evidenciado resultados promissores referente a maior concentração do catalisador  $\text{Fe}^{+2}$  (pH=4), obtendo-se 88,95 % de remoção, e sob as mesmas condições de teste (pH=3,0) foi obtida uma eficiência de remoção do corante de 86,85%. Neste contexto, os testes foram realizados empregando concentrações de íon ferroso (0,5 % e 0,1 %), com remoção média de 88,95 % e 46,25 % respectivamente. Desta forma, percebe-se que maiores concentrações do catalisador  $\text{Fe}^{+2}$  torna a degradação do efluente mais eficaz.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, Fenton, Efluente têxtil

Área Temática: Tecnologias Ambientais

## Fenton's reaction on the removal of dye from textile effluent

### Abstract

The textile effluents have different compositions and meaningful quantity of toxic materials. They present in their composition materials hard to degrade through biological methods, making difficult to treat them. Among the new alternatives of treatment, we find the Advanced Oxidation Processes (AOPs). They are widely used, since the hydroxyl  $\text{OH}^\bullet$  radicals produced are highly reactive, acting on the chemical oxidation of different substances. Therefore, the objective of this work was assessing the application of an Advanced Oxidation Process, Fenton, in textile effluents. In the studies performed involving reactive blue dye degradation, promising results referent to a higher concentration  $\text{Fe}^{+2}$  (pH=4) catalyzer was evidenced, obtaining 88.95 % of removal, and under the same test conditions (pH=3.0) a dye removal efficiency of 86.85% was obtained. In this context, the tests were performed employing ferrous ion of 0.5 % and 0.1 %, with average removal of 88.95 % and 46.25 % respectively. Thus, it is seen that higher concentrations of  $\text{Fe}^{+2}$  catalyzer makes the effluent degradation more efficient. *Microbiological tests showed that the produced filter filling had an excellent antibacterial activity.*

Key words: Advanced Oxidation Processes , Fenton, Textile effluents



Theme Area: Environmental Technologies

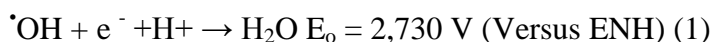
## 1 Introdução

Os efluentes provenientes da indústria têxtil possuem uma composição extensivamente variada devido as impurezas contidas nas fibras e aos produtos químicos utilizados nos diferentes processos (Khandegar e Saroha 2013). Segundo Merzouk et al. (2011), são caracterizados pela alta concentração de compostos orgânicos biodegradáveis e não-biodegradáveis, sais dissolvidos e sólidos suspensos. A indústria têxtil gera efluentes com grandes quantidades de materiais tóxicos e com uma composição heterogênea, o que dificulta o seu tratamento. Esses efluentes possuem altas quantidades de sólidos suspensos, uma forte coloração, temperaturas elevadas, grandes concentrações de DQO e também quantidades consideráveis de metais pesados (CISNEROS et al., 2002).

Abundantemente utilizado na indústria têxtil, os corantes são classificados conforme sua estrutura química e o método de fixação à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes, classificados pelo método de fixação são os corantes ácidos, básicos, diretos, dispersivos, pré-metalizados, sulfúricos, à cuba, azoicos e reativos (Ribas, 2016).

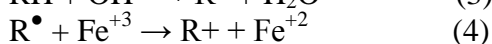
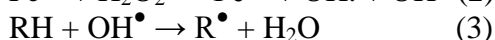
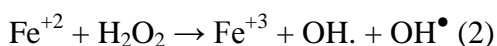
Segundo Pajootan et al. (2012), os efluentes que possuem alta toxicidade e uma forte coloração podem ocasionar problemas ao ecossistema, interferindo nas condições biológicas e químicas do corpo hídrico, levando ao excessivo consumo de oxigênio. Com isso, pequenas concentrações de corantes podem causar perturbação na vida aquática e poluição estética.

Para Melo et al. (2009), os Processos Oxidativos Avançados (POAs) estão sendo amplamente estudados, podendo ser utilizados nos tratamentos de efluentes, já que os radicais hidroxil são altamente reativos e poucos seletivos, atuando na oxidação química de diversas substâncias. Isso ocorre devido ao seu alto potencial padrão de redução (equação 1) (Wardmann, 1989).



A reação de Fenton é um dos processos oxidativos mais utilizados, que envolve a decomposição catalítica espontânea do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em meio ácido e em presença do íon ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ). A degradação bem-sucedida dos contaminantes orgânicos presentes no efluente depende da produção dos radicais hidroxil  $\text{OH}^\bullet$ . O sistema Fenton demonstra uma alternativa acessível e eficaz para a descoloração de corantes reativos (Lira et al., 2013).

Conforme Lucas e Peres (2006), na reação de Fenton o íon  $\text{Fe}^{+2}$  catalisa a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerando os radicais  $\text{OH}^\bullet$  (equação 2). Neste contexto, os radicais atacam rapidamente os substratos orgânicos presentes na solução (RH), promovendo a decomposição química pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações (equação 3, 4 e 5).



## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Reação de Fenton

De acordo com Kurbus et al. (2002), os corantes reativos são abundantemente utilizados na indústria têxtil por possuir estabilidade durante a lavagem e apresentar procedimentos simples durante o tingimento, sendo utilizados para tingir celulose e algodão. Porém, esses corantes são altamente solúveis em água e apresentam baixos níveis de fixação as fibras, sendo



perdidos nos efluentes (Araujo et al., 2006). Os corantes reativos possuem estruturas com o grupo cromóforo constituído pela ligação azo ( $N=N$ ) principal pela cor do tingimento, os principais tratamentos de efluentes têxteis empregados são os biológicos e físico-químicos (Galindo et al., 1999).

O processo Fenton demonstra-se vantajoso pela facilidade operacional e por não necessitar de irradiação, não obtendo custos energéticos (Borba, 2011). Segundo Selcuk et al. (2005), existem fatores condicionantes para a eficiência do processo, como a concentração do peróxido de hidrogênio, concentração de sulfato ferroso e o pH.

Diante dos fatores que interferem na reação de Fenton, foi elaborado um delineamento fatorial 24 para testar e comparar resultados associados as variáveis (concentração do efluente, pH, concentração do peróxido de hidrogênio e concentração do sulfato ferroso) na degradação do corante reativo azul marinho. A tabela 1 mostra o delineamento experimental utilizado, apresentando as variáveis de estudo do processo, com o efeito negativo apresentando a relação menos favorável para a degradação e o efeito positivo a relação mais favorável para a degradação do corante. A tabela 2 sumariza o planejamento fatorial experimental em triplicata do estudo.

Tabela 1: Matriz do delineamento experimental utilizado.

PARÂMETRO	UNIDADE	EFEITO NEGATIVO	EFEITO POSITIVO
CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE	g/L	----	----
pH	----	4	3
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	%	0,1	0,5
SULFATO FERROSO	g/L	0,1	0,5

Fonte: (OS AUTORES, 2017).

Tabela 2: Planejamento fatorial para reação de Fenton.

EXPERIMENTO	CONCENTRAÇÃO EFLUENTE (g/L)	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	FeSO <sub>4</sub> (g/L)
1	0,20	4	0,5	0,5
2	0,20	4	0,1	0,5
3	0,20	3	0,5	0,5
4	0,20	3	0,1	0,5
5	0,20	4	0,5	0,1
6	0,20	3	0,5	0,1
7	0,20	4	0,1	0,1
8	0,20	3	0,1	0,1
9	0,10	4	0,5	0,5
10	0,10	4	0,1	0,5
11	0,10	3	0,5	0,5
12	0,10	3	0,1	0,5
13	0,10	4	0,5	0,1
14	0,10	3	0,5	0,1
15	0,10	4	0,1	0,1
16	0,10	3	0,1	0,1

Fonte: (OS AUTORES, 2017).

A solução de corante utilizada neste trabalho foi composta pelo corante azul reativo, preparada nas concentrações de  $0,2 \text{ gL}^{-1}$  e  $0,1 \text{ gL}^{-1}$ , conforme a tabela 2.

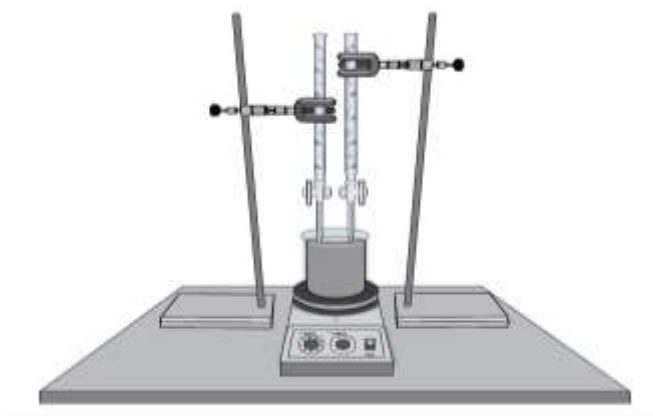
A reação de Fenton ocorre favoravelmente em meio ácido, desta forma foi realizado o ajuste do pH com ácido sulfúrico 1 M. Na etapa seguinte foram adicionados as buretas soluções de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, conforme apresentado na tabela 1. Na etapa



seguinte, procedeu-se a adição de catalisador e oxidante nos seguintes intervalos de tempo: 0, 5, 10, 15 e 20 min, para avaliação da reação de Fenton.

Para o estudo da eficiência do tratamento de redução de cor, utilizou-se a análise de espectro de absorção de luz visível da amostra pesquisada (Marmagne & Coste, 1996), sendo assim a amostra foi realizada a medição no espectrofotômetro Shimadzu UV-160 A com comprimento de onda de 600 nm.

Figura 1: Ilustração do processo da reação de Fenton. Fonte própria.



### 3 Resultados e Análise dos Resultados

A relação  $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$  é muito importante para a otimização da reação, tendo em vista que o principal objetivo é saber a quantidade necessária de ferro para a máxima produção de radicais hidroxil  $\text{OH}^\bullet$  (Gulkaya et al., 2006).

A tabela 3 a seguir, exibe os valores médios da absorbância em função do tempo com a respectiva remoção de cor (%) conforme o delineamento experimental definido.

Tabela 3: Valores de absorbância (600 nm) para planejamento experimental.

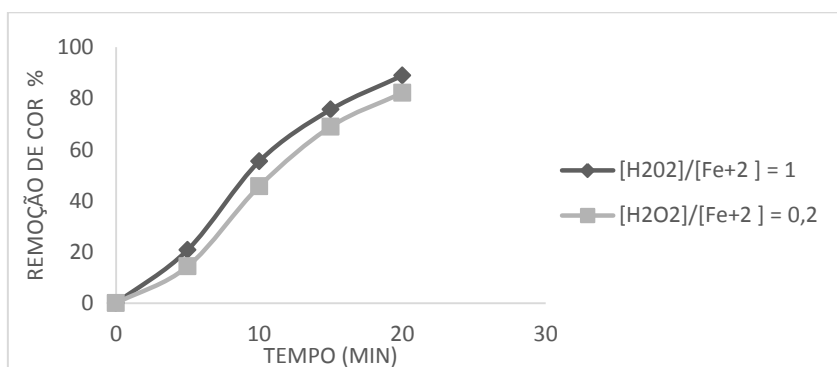
EXPERIMENTO	tempo (min)					Redução de Cor (%) (20 min)
	0	5	10	15	20	
1	1,185	0,938	0,528	0,228	0,131	88,95
2	1,184	1,014	0,640	0,367	0,211	82,17
3	1,179	0,941	0,577	0,264	0,155	86,85
4	1,180	1,032	0,754	0,489	0,298	74,74
5	1,193	1,063	0,888	0,763	0,641	46,26
6	1,192	1,090	0,945	0,805	0,672	43,62
7	1,179	1,072	0,952	0,833	0,725	38,50
8	1,201	1,066	1,003	0,912	0,819	31,80
9	0,626	0,492	0,289	0,183	0,139	77,79
10	0,655	0,526	0,294	0,164	0,122	81,83
11	0,641	0,458	0,209	0,117	0,094	85,33
12	0,640	0,534	0,338	0,200	0,143	77,65
13	0,623	0,583	0,511	0,443	0,376	39,64
14	0,642	0,583	0,489	0,403	0,318	50,46
15	0,651	0,578	0,502	0,421	0,346	46,85
16	0,644	0,592	0,499	0,407	0,343	46,74

Assim, pode-se perceber que para uma maior eficiência na remoção da cor, deve-se optar por o pH 4 e maiores concentrações de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para maximizar a remoção da cor ao longo dos 20 min de reação de Fenton.



A Figura 2 a seguir apresenta a remoção de cor, considerando a relação  $[H_2O_2]: [Fe^{+2}]$  após aplicação de Fenton em  $pH=4$ , diante da figura é possível observar as duas relações que apresentaram os maiores índices de remoção de cor, obtendo uma relação de maximização entre o peróxido de hidrogênio e o íon ferroso, resultando na melhor produção de íons hidroxil, responsáveis pela decomposição e remoção da cor, justificando os melhores resultados. Para aplicação no efluente têxtil reativo utilizado, a melhor relação obtida foi 1:1, utilizando a remoção de cor como critério após a aplicação do processo Fenton em  $pH = 4$ , conforme a figura 2.

Figura 2: Remoção de cor, considerando-se a relação  $[H_2O_2]: [Fe^{+2}]$  após aplicação de Fenton em  $pH=4$ . Fonte própria.



A figura 3 e 4 a seguir apresentam a remoção de cor com aplicação de Fenton em  $pH = 3$  e  $pH = 4$ . Conforme apresentado na figura 2, as curvas obtidas sugerem remoção de corante mais significativa para as concentrações de  $0,50gL^{-1}$  ( $Fe^{+2}$ ), e resultados menos satisfatórios para valores de concentração de  $0,10gL^{-1}$  ( $Fe^{+2}$ ),.

Figura 3: Remoção de cor com a aplicação de Fenton em  $pH=3$ . Fonte própria.

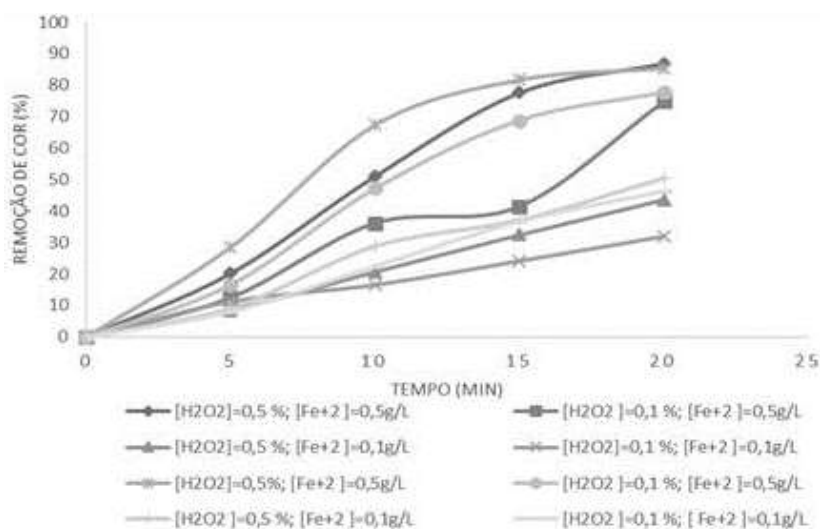
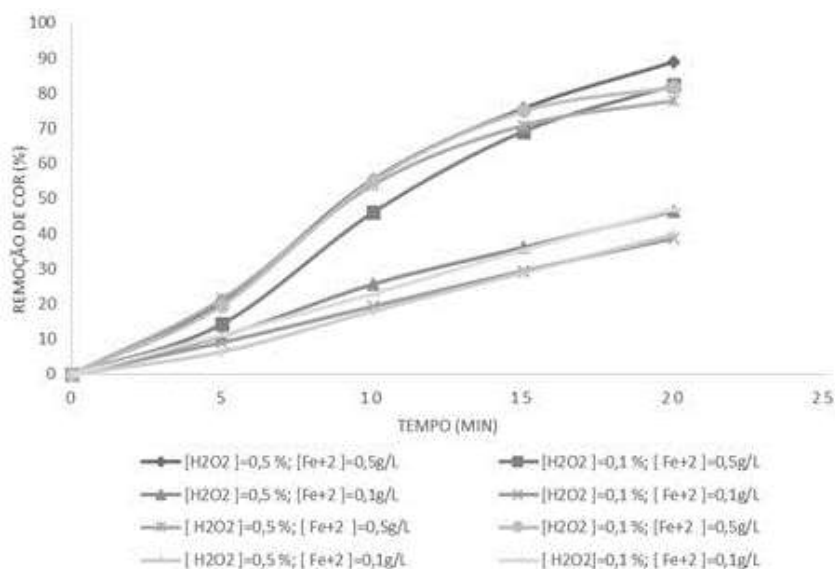




Figura 4: Remoção de cor com a aplicação de Fenton em pH =4. Fonte própria.



#### 4 Conclusão

Nos estudos realizados, envolvendo a degradação do corante têxtil reativo foi evidenciada significativa capacidade de degradação do processo via Reação de Fenton. Observou-se que a partir da relação empregada de 1:5 Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tem um limite mínimo para a atuação oxidante em relação a massa de FeSO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo estes de 0,50 gL<sup>-1</sup> de sulfato de ferro e 0,13 mL de peróxido de hidrogênio. Para os experimentos que apresentaram redução de cor acima de 95%, sugere-se para o tratamento de efluentes têxteis uma relação estequiométrica na proporção de 1:5 (Fe: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) aplicado em pH 4,0

#### 5 Referências Bibliográficas

- AMORIM, C.C. et al. Comparação entre diversos processos oxidativos avançados para a degradação do corante azo. *Revista Eng. Sanit. Ambient.* v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.
- ARAÚJO, F. V. F.; YOKAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006
- BORBA, F. H. Aplicação dos processos foto-Fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume. *Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual do Oeste do Paraná*, 2010.
- Cisneros, R. L.; Espinoza, A. G.; Litter, M. I.; *Chemosphere* 2002, 48, 39.
- Galindo, C.; Kalt, A.; *Dyes Pigm.* 1999, 42, 199.
- ÓRFÃO, J.J.M. et al. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, n. 2, p. 480-489, 2006
- GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe+2 ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Harzadous Materials*. v. B136, p. 763-769, 2006.





KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluente – A review. *Journal of Environmental Management*, 128, p. 949-963, 2013.

Kurbus, T.; Slokar, Y. M.; Marechal, A.M.; Dyes Pigm.2002, 54, 67.

LEE, J.W. et al. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, v. 69, n. 3, p. 196-203, 2006.

LIRA, R.; DIAS, F.F.S.; CHIAVONE-FILHO, O.; CARVALHO, F.; PACHECO, J.G. (2013) Degradação de corante Reative Black 5 via processo foto-Fenton em reator PTC com modelagem e otimização utilizando RNA. *Scientia Plena*, v. 9, n. 10, p. 104201-1-104201-12.

LUCAS, M.S.; PERES, J.A. Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.

MARMAGNE, O.; COSTE, C. Color Removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter*. v. 85, p. 15-21, 1996.

Melo, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova. Sociedade Brasileira de Química*, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/25694>>.

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; MADANI, K.; VIAL, C.; SEKKI, A. Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study. *Desalination*, v. 272, p. 246-253, 2011.

ÓRFÃO, J.J.M. et al. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons- Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, n. 2, p. 480-489, 2006

PAJOOTAN, E.; ARAMI, M.; MAHMOODI, N. M. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineersn*. v. 43, p. 282-290, 2012

RIBAS, Marielen C. Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais-estudos em batelada e coluna de leite fixo. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/147505/000998743.pdf?sequence=>>>. Acesso em: 02 Set 2017.

SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*, v. 64, p. 217-222, 2005.

TORRADES, F.; SÁIZ, S. e GARCIA, J. Using central composite experimental desing to optimize the degradation of black liquor by Fenton reagente. *Desalination*. v. 268, p. 97-102, 2011.