

Artigo

Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton**Lustosa, G. M. M. M.;* Moita Neto, J. M.; Da Silva, C. E.***Rev. Virtual Quim.*, 2013, XX (XX), no prelo. Data de publicação na Web: 20 de outubro de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Degradation of Textile Effluente by Fenton Reaction**

Abstract: Advanced Oxidation Processes are widely used for the degradation of organic compounds in wastes that are resistant to conventional treatments and difficult biodegradability. The effluents from textile industry are unsuitable for conventional treatment, because the color is persistent and must be removed before the release of same in water bodies. To this, we used the Fenton reaction, making use of hydrogen peroxide and iron salts in various proportions. For each ratio was established a 20-minute interval, a total of 120 minutes. The color removal of textile wastewater was observed in the ratio 1:5 [Fe²⁺]:[H₂O₂] and reaching 85,12% of removal.

Keywords: Oxidation; Effluents; Degradation.

Resumo

Processos Oxidativos Avançados são amplamente utilizados para a degradação de compostos orgânicos nos resíduos que são resistentes aos tratamentos convencionais e de difícil biodegradabilidade. Os efluentes da indústria têxtil são inadequados para o tratamento convencional, porque a cor é persistente e deve ser removido antes do lançamento do mesmo em corpos d'água. Para isso, foi utilizada a reação de Fenton, fazendo uso de peróxido de hidrogênio e sais de ferro em várias proporções. Para cada relação foi estabelecida um intervalo de 20 minutos, um total de 120 minutos. A remoção de 85,12% de cor dos efluentes têxteis foi observada na proporção 1:5 [Fe²⁺]:[H₂O₂].

Palavras-chave: Oxidação; Efluentes; Degradação.

* Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química. Área: Tecnologia Química, Rua Prof. Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara-São Paulo, Brasil.

✉ glauco.morandi@gmail.com

Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton

Glauco M. M. M. Lustosa,^{*,a} José M. M. Neto,^b Carlos E. da Silva^b

^a Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química. Área: Tecnologia Química, Rua Prof. Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara-São Paulo, Brasil.

^b Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Departamento de Química, Campus Ininga, Bloco SG-02, Ininga, CEP 64049-550, Teresina-PI, Brasil.

* glauco.morandi@gmail.com

Recebido em 13 de maio de 2013. Aceito para publicação em 18 de outubro de 2013

1. Introdução
2. Parte Experimental
3. Resultados e Discussão
4. Considerações Finais

1. Introdução

A água é essencial para quase todas as formas de vida conhecida na Terra e sua renovação ocorre continuamente por um ciclo de evaporação, precipitação e escoamento superficial. Atualmente, a quantidade de água potável disponível se encontra cada vez mais escassa, principalmente devido à poluição causada pelo homem.¹

O desenvolvimento de novos produtos químicos tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população. No entanto, tem contribuído drasticamente para a contaminação ambiental, principalmente devido ao descarte inadequado de substâncias tóxicas.² Nas últimas décadas, a indústria de tintas e corantes obteve avanços atribuídos à pesquisa científica, implicando, contudo, em um aumento no volume de

resíduos gerados. O lançamento não controlado destes resíduos interferirá na absorção da luz pelos organismos vivos do ambiente aquático, principalmente os corantes com alta solubilidade em água, contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população.^{3,4}

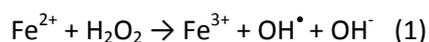
A procura pela melhoria na qualidade dos processos materiais e técnicas envolvidas resulta prioritariamente da necessidade de se adaptar a exigências legais, como as explicitadas na resolução CONAMA 357(2005).¹ A maior conscientização dos riscos à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais tem motivado esforços para minimizar o problema da contaminação.² Como afirmar Cunha,¹ o descarte impróprio de efluentes resulta em efeitos nocivos ao meio ambiente, repercute negativamente perante a sociedade e acarreta um custo elevado com ações corretivas. Além do agravante

ambiental, o descarte de água representa um desperdício, pois a mesma pode ser tratada e utilizada para diversos fins.¹

Para o tratamento de águas residuárias contendo substâncias estranhas aos organismos vivos presentes em águas existem vários métodos como de coagulação/floculação, adsorção com carvão ativo, separação por membranas e também os processos oxidativos avançados.⁵

Os processos oxidativos avançados (POA's) são um conjunto de métodos de ataque químico, capazes de transformar as substâncias poluentes em compostos não poluentes. Tem recebido destaque no tratamento e pré-tratamento de compostos de difícil biodegradabilidade em águas, atmosferas e solos contaminados, convertendo a matéria orgânica em CO₂ e H₂O ou, no caso de pré-tratamento, em compostos biodegradáveis.⁵

Os POA's são definidos como processos que geram radicais hidroxilas (OH[•]) em quantidades suficientes para a degradação de matéria orgânica, utilizando diversas combinações de precursores, tais quais H₂O₂, O₃, luz ultravioleta, ultrassom e sais de ferro. Um dos POA consiste na reação entre Fe²⁺ e H₂O₂ (reação de Fenton), gerando, *in situ*, radicais OH[•] (Equação 1).



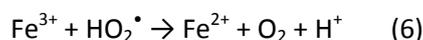
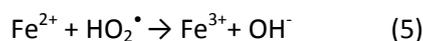
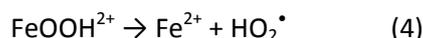
O radical OH[•] é um poderoso oxidante com capacidade de degradação dos compostos orgânicos, ataca todas as espécies presentes no meio reacional,^{6,7} pois pode atuar como eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando as moléculas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), inclusive em posições substituídas causando reações como desmetoxilação,⁸ desalogenação,⁹⁻¹¹ desalquilação,¹² desnitração,¹³ desaminação¹⁴ e descarboxilação.¹⁵

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar os íons Fe(II),

como mostrado na equação 2:



Os íons férricos formados podem decompor HO[•] cataliticamente a HO⁻ e O₂, cujos passos são dependentes do pH, formando íons ferrosos e radicais.¹⁶



Como pode ser observado na equação 7, H₂O₂ pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, gerando o radical hidroperoxila e água. O radical formado apresenta um menor potencial de redução que o radical hidroxila, logo, prejudicando o processo de degradação.^{17,18}

O objetivo deste trabalho foi encontrar uma proporção ótima dos reagentes de Fenton para remoção de cor de efluente têxtil de uma industrial do município de Teresina-PI. Como se trata de efluente real, na solução estão presentes variados tipos de corantes, sendo que foi informado que os corantes alumínio ecozol e o marinho bromax são os mais utilizados no processo da indústria e, portanto, encontram-se em maiores quantidades na solução analisada.

2. Parte Experimental

Reagentes e Equipamentos

Solução de H₂SO₄ 0,1N; Solução de NaOH 0,1N; Sulfato de ferro (FeSO₄·7H₂O, PA); Peróxido de hidrogênio 35%, PA.

Centrífuga de bancada;

Espectrofotômetro (Modelo HACH DR 2800); Banho ultratermostatizado (Marconi, Ma - 184).

Procedimentos

O efluente utilizado foi coletado em uma indústria têxtil de pequeno-médio porte situada no município de Teresina. Para a reação, 1 L de efluente foi colocado em um reator com tampa, produzida em Nylon, contendo 3 orifícios para adaptação dos instrumentos de medição de pH e temperatura e retirada da alíquotas para análise.

Ao efluente foram adicionados 100 mL de cada um dos reagentes (sal de ferro e peróxido de hidrogênio) na proporção 1:1 de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$. A concentração mínima para a solução de sais de ferro foi fixada em 1,5 g/L. O experimento também foi executado nas proporções 1:2, 2:1, 1:5, 1:10, 1:15. A homogeneização da solução foi mantida através de um agitador magnético. O pH foi ajustado na faixa de 2 a 3, fazendo uso de soluções de H_2SO_4 0,1N e NaOH 0,1N.

As alíquotas foram coletadas nos intervalos: 0', 20', 40', 60', 80', 100' e 120', medindo-se a demanda química de oxigênio (DQO) através do método do refluxo fechado, e cor através de método espectrofotométrico, após agitação de 2000 rpm durante 5 minutos em centrífuga. Na proporção 1:2 foi realizado um acompanhamento turbidimétrico.

3. Resultados e Discussão

O efluente utilizado foi coletado em uma indústria têxtil do município de Teresina. Devido ao desconhecimento em relação à

quantidade de corante presente em solução, uma amostra do efluente têxtil foi submetida a uma varredura de espectro para escolha do comprimento de onda onde havia máxima absorção. Após análise do espectro de varredura, determinou-se um comprimento de 670 nm (comprimento onde ocorreu máxima absorvência) para análise no espectrofotômetro das amostras submetidas a reação de Fenton. Também foi realizada leitura com uma faixa de 5 nm para evitar um eventual erro de leitura.

Em três béqueres distintos foi colocado 1 litro da amostra do efluente e adicionados quantidades diferentes de íons ferro e peróxido de hidrogênio. Sendo para o béquer 1 a proporção de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:1, para o béquer 2 a proporção de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:2 e para o béquer 3 a proporção de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 2:1, com o intuito inicial para otimização sobre qual reagente deveria estar em excesso para obtenção de melhores resultados da remoção de cor. Com a reação iniciada, a cada 20 minutos (de um total de 2 horas) uma alíquota de 25 mL fora retirada para leitura no espectrofotômetro, a fim de avaliar a remoção de cor durante o experimento.

Na Tabela 1 são mostrados os resultados de remoção de cor e DQO (Demanda Química de Oxigênio) correspondentes as proporções de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:1, 1:2 e 2:1. Constatou-se que a melhor remoção de cor aconteceu quando peróxido de hidrogênio era utilizado em excesso, proporção de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:2, devido uma maior produção de radicais hidroxila, com uma remoção de cor equivalente a 61,4% em relação à solução inicial e uma redução da demanda química de oxigênio em 46,7%. Pode-se observar também, que para a proporção de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:2, o processo atinge a sua máxima eficiência ao término de 1 hora de reação.

Tabela 1. Porcentagem de remoção de cor e DQO em diferentes tempos para as relações $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$

Tempo (min.)	Remoção de Cor (%) $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:1	Remoção de DQO (%) $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:1	Remoção de Cor (%) $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:2	Remoção de DQO (%) $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:2	Remoção de Cor (%) $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 2:1	Remoção de DQO (%) $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 2:1
0	--	--	--	--	--	--
20	6,79	12,1	15,78	33,3	6,66	29,2
40	6,79	22,4	49,12	40,0	7,49	30,7
60	8,49	30,5	59,65	33,3	13,33	33,8
80	12,45	32,4	59,65	33,3	27,01	38,5
100	24,71	34,8	59,40	40,0	46,66	37,6
120	32,10	36,3	61,4	46,7	53,34	38,5

Na Figura 1 é ilustrada uma foto do resultado final de cada béquer em experimento ao término de 120 minutos, podendo ser percebido realmente a eficiência da técnica na utilização da

proporção de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:2 para a remoção de cor do efluente. A coloração verde adquirida para o 3º béquer é uma cor característica de íons ferro, onde os mesmos encontram-se em excesso.

**Figura 1.** Resultado após 120 minutos de reação das amostras de efluentes submetidas às proporções de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ respectivamente 1:1, 1:2, 2:1

Embora a remoção de cor deva ser acompanhada por um espectrofotômetro, a medida desde supôs que não há espalhamento de luz, que é responsável pela turbidez do meio. De modo similar, um turbidímetro supõe a ausência de cor na solução. Diante disso, foi necessário acompanhamento dessas duas técnicas, pois

há simultaneamente cor e turbidez no efluente.

Devido haver uma maior remoção de cor na proporção de 1:2, foi realizado acompanhamento turbidimétrico, através de medidas de transmitância, no efluente tratado com proporções de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:2, abordados na Tabela 2.

Tabela 2. Medidas de transmitância realizadas por um turbidímetro

Tempo (min)	Medidas nefelométricas (NTU)
0	155
20	236
40	248
60	256
80	260
100	264
120	268

Quanto mais alto o valor das medidas nefelométricas, maior é a detecção do feixe de luz que atravessa a amostra. Sendo assim, foi observada, através de medidas de transmitância, que realmente houve a redução de cor na proporção 1:2, corroborando no sentido de que ocorre uma maior remoção de cor quando utilizado peróxido de hidrogênio em excesso.

Com o conhecimento de um melhor resultado na remoção de cor quando utilizado o peróxido de hidrogênio em maior proporção em relação à solução de íons ferro(II), foram realizados novos experimentos com a quantidade molar de H_2O_2 sendo 2, 5, 10 e 15 vezes maior do que $[Fe^{2+}]$ agora com leitura espectrofotométrica em 675 nm. Os resultados das leituras de absorvência são apresentados na Tabela 3.

A partir dos resultados expressos na Tabela 3, pode-se verificar que uma remoção efetiva da cor do corante ocorreu quando utilizada a proporção de $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ de 1:5, com cerca de 85,1% de remoção de cor (contra 24,13% quando utilizado a proporção 1:10 e também contra 49,21% quando utilizado a proporção 1:15).

A remoção de cor após a realização de uma nova análise do efluente com a utilização da proporção de $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ de 1:2 apresentou valor diferente do apresentado na Tabela 1, porém a

porcentagem removida foi considerada satisfatória. Durante o estudo observou-se que na Tabela 1 há uma remoção de cor de 49,12% aos 40 min de experimento, e na Tabela 3 temos 39,06% de remoção de cor com 100 min; a diferença entre os valores apresentados pode ser explicada pelo pH da solução analisada. A solução utilizada para a coleta dos dados da Tabela 1 apresentava-se com um pH mais ácido ($pH = 1,6$) do que a solução cujo os dados foram apresentados na Tabela 3 ($pH = 3,4$). Como a reação de Fenton é favorecida em meios ácidos, foi observado essa diferença nos valores durante o estudo realizado para a proporção de $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ de 1:2.

As oscilações das absorvências encontradas durante o tempo na Tabela 3, ao contrário de tecnicamente esperado (repetição e equilíbrio) é devido a forma indireta desta medida, ou seja, o que é transmitância está sendo computado como absorvência, quando deveria ser absorvência e espalhamento, portanto, as oscilações são devidas às inevitáveis ressuspensões de materiais, formado durante o ataque químico dos constituintes do efluente. Além disso, a grande quantidade de peróxido leva a reação com o próprio radical hidroxila do meio reacional (equação 7), dificultando o estabelecimento de uma interpretação simples da remoção de cor.

Tabela 3. Porcentagem de remoção de cor em diferentes tempos para as relações $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$

Tempo (min)	Remoção de cor (%) para $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:2	Remoção de cor (%) para $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:5	Remoção de cor (%) para $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:10	Remoção de cor (%) para $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 15
0	--	--	--	--
20	24,99	53,72	6,89	9,75
40	28,12	59,50	8,13	34,14
60	29,68	61,98	9,44	46,34
80	29,68	81,82	16,13	47,54
100	39,06	82,64	19,44	47,54
120	56,25	85,12	24,13	49,21

Na Figura 2 é demonstrado o resultado final do processo utilizado para a degradação do efluente quando utilizada a proporção de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:5, com a remoção de cor de

85,12% como o melhor resultado obtido para a remoção de cor, correspondente ao efluente submetido à reação de Fenton.



Figura 2. Comparação da remoção de cor entre o efluente inicial e o efluente após submissão na reação de Fenton na proporção de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:5

4. Considerações Finais

O processo Fenton aqui realizado apresentou bons resultados na remoção de cor do efluente têxtil. Vários fatores influenciam a velocidade de degradação, como a estrutura química do contaminante, concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio e a carga orgânica presente.

A simplicidade da técnica e a eficiência de degradação (máxima observada de 85% de

remoção) são os principais atrativos para o uso da reação de Fenton, que necessita de um ajuste de pH para o intervalo de 2,5-3,0 para uma melhor eficiência.

A oxidação química através de peróxido de hidrogênio com sais de ferro, diferente das práticas convencionais utilizadas para a indústria têxtil, mostrou-se bastante satisfatória. Essa oxidação de compostos orgânicos com o reagente de Fenton é uma alternativa para a remoção de cor de efluentes têxteis.

Apesar da simplicidade e eficiência, a utilização a reação de Fenton se torna economicamente inviável no caso de grandes volumes de efluentes, pois seria necessária a associação a outros tipos de tratamentos (baseados em ataques físico-químico, ou então biológico) e/ou tratamento de parte do efluente bruto, ou seja, somente a fração realmente concentrada, biorrecalcitrante e tóxica.

A reação de Fenton na proporção de 1:5 mostrou-se adequada para remoção de cor do efluente da indústria têxtil de Teresina. Estudos posteriores poderão aperfeiçoar o procedimento, segundo a aplicação de outros parâmetros.

Referências Bibliográficas

- ¹ Cunha, G. M. A; *Resumos do IV Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás*, Campinas, Brasil, 2007.
- ² Wardmann, P. J. *Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637. [[CrossRef](#)]
- ³ Silva, S. S.; Luna, A. J.; Silva, D. N.; Chiavone-Filho, O.; Nascimento, C. A. O. *Resumos do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Campinas, Brasil, 2005.
- ⁴ Guarantini, C. C. I; Zanoni, M. B. *Quím. Nova* **2000**, *23*, 71. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Gocate, P.; Pandit, A. *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8*, 553. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Halliwell, B.; Goodell, B.; Nicholas, D. D.; Schultz, T. P. Em *Wood Deterioration and Preservation – Advances in our Changin World*; American Chemical Society: Washington, 2003, cap. 2. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Reading, N. S.; Welch, K. D.; Aust, S. D.; Goodell, B.; Nicholas, D. D.; Schultz, T. P. Em *Wood Deterioration and Preservation – Advances in our Changin World*; American Chemical Society: Washington, 2003, cap. 3. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Hammel, K. E.; Kapich, A. N.; Jensen Jr, K. A.; Ryan, Z. C. *Enzyme Microb. Technol.* **2002**, *30*, 445. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Schlosser, D.; Fahr, W.; Karl, W.; Wetzstein, H.; *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, *66*, 2479. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰ Fukushima, M.; Tatsumi, K. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1771. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹ Krammer, C.; Kreissel, G., Fahr, W.; Kassbohrer, J.; Schlosser, D.; *Appl. Microb. Biotechnol.* **2004**, *64*, 387. [[CrossRef](#)]
- ¹² Sun, Y.; Pignatello, J. J. *Agric. Food Chem.* **1993**, *41*, 308. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹³ Li, Z. M.; Shea, P. J.; Comfort, S. D.; *Chemosphere* **1988**, *36*, 1849. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Fukushima, M.; Tatsumi, K.; Morimoto, K.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2006. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Nappi, A. J.; Vass, E. *Biochim. Biophys. Acta. Gen. Subj.* **1997**, *1336*, 295. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Chen, F.; Ma, W. H.; He, J. J.; Zhao, J. C.; *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9485. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Paterlini, W. C.; Nogueira, R. F. P. *Chemosphere* **2005**, *58*, 1107. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁸ Torrades, F.; Pérez, M.; Mansilla, H. D.; Peral, J. *Chemosphere* **2003**, *53*, 1211. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]