

**INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE - *CAMPUS* ARAQUARI**  
**ANDRE COSTA BATTISTI, ERICH GRÜNFELD FILHO, LUCAS**  
**KLUCK RAUPP, MATHEUS SKORKA**

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE COR DE UM**  
**EFLUENTE TÊXTIL REAL POR REAÇÃO DE FENTON**

**ARAQUARI/SC**

**2016**

**ANDRE COSTA BATTISTI, ERICH GRÜNFELD FILHO, LUCAS  
KLUCK RAUPP, MATHEUS SKORKA.**

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE COR DE UM  
EFLUENTE TÊXTIL REAL POR REAÇÃO DE FENTON**

Trabalho Final do Projeto de Iniciação Científica Integrado (PIC-QUIMI) apresentado ao Instituto Federal Catarinense - *Campus* Araquari como parte complementar a matriz curricular do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio.

**ARAQUARI/SC**

**2016**

## RESUMO

A indústria têxtil é uma importante atividade econômica da região de Joinville, no Norte Catarinense, onde está localizado o IFC *Campus* Araquari. Os efluentes gerados por estas indústrias, principalmente aqueles oriundos do processo de tingimento de tecidos, apresentam elevadas concentrações de corantes que, por sua natureza orgânica e difícil degradação, representam um sério problema ambiental se lançados nos corpos hídricos sem tratamento adequado. Visando o posterior reuso ou descartes adequados de efluentes têxteis, diversos métodos têm sido propostos para a eliminação de corantes deste tipo de efluentes, como por exemplo, o emprego da reação de Fenton. Assim, objetiva-se neste trabalho estudar a remoção de cor em um efluente têxtil real de uma indústria da região de Joinville, empregando esta técnica. Para este fim, foi delineado um planejamento experimental  $2^3$ , em que as variáveis estudadas, concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH inicial foram estudadas em dois níveis, a saber: 25 e 75 mg/L; 500 e 1500 mg/L; 3 e 11, respectivamente. Foram incluídas três repetições no planejamento experimental, totalizando 11 ensaios. Foi também avaliada a tendência cinética da remoção de cor, para um tempo total de reação de 120 minutos. A cor do efluente foi medida pelo coeficiente DFZ, de acordo com uma metodologia padrão e a avaliação da eficiência da remoção dos corantes no efluente têxtil foi determinada a partir da variação da cor entre o efluente bruto e o efluente tratado, indicando o grau de descoloração do efluente, expressa em percentual de remoção de cor. Segundo o planejamento de experimentos, realizado com o auxílio do software *Statistica*, o pH inicial é o fator com maior influência na eficiência do processo, sendo que os melhores resultados, após 120 minutos de reação foram obtidos com pH = 3, em que a remoção de cor obtida foi em torno de 90%. Em pH elevado (pH = 11), a remoção de cor não atingiu 50%. Verificou-se também que a concentração de íons ferrosos possui influência na eficiência do processo, enquanto que a concentração de peróxido não efeito significativo. Não foi possível obter as condições ótimas para o processo a partir do planejamento experimental realizado, mas foi possível obter a direção da condição otimizada para o processo, que pode ser alcançada com a realização de outros planejamentos experimentais sequenciais. Os estudos efetuados permitem concluir que a reação de Fenton é eficaz na redução de coloração, entretanto, destaca-se a necessidade da realização de planejamentos sequenciais para a otimização do processo, bem como a avaliação de outros parâmetros de qualidade do efluente tratado para uma avaliação global do processo.

**Palavras-chaves:** Fenton, Efluentes têxteis, Corante têxtil.

## ABSTRACT

The textile industry is an important economic activity in the Joinville region of northern Catarinense, where the IFC Campus Araquari is located. The effluents generated by these industries, especially those from the dyeing process, present high concentrations of dyes which, due to their organic nature and difficult degradation, represent a serious environmental problem if they are released into the water bodies without adequate treatment. Aiming for the subsequent reuse or appropriate discards of textile effluents, several methods have been proposed for the elimination of dyes of this type of effluents, for example, the use of the Fenton reaction. Thus, the objective of this work is to study the color removal in a real textile effluent from an industry in the Joinville region, using this technique. To this end, an experimental design 2<sup>3</sup> was designed, in which the studied variables, Fe<sup>2+</sup> concentration, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and initial pH were studied in two levels, namely: 25 and 75 mg / L; 500 and 1500 mg / L; 3 and 11, respectively. Three replications were included in the experimental design, totaling 11 trials. The kinetic tendency of the color removal was also evaluated for a total reaction time of 120 minutes. The effluent color was measured by the DFZ coefficient according to a standard methodology and the evaluation of the efficiency of dye removal in the textile effluent was determined from the color variation between the raw effluent and the treated effluent, indicating the degree of discoloration Of the effluent, expressed as percentage of color removal. According to the planning of experiments, using the Statistica software, the initial pH is the factor with the greatest influence on the efficiency of the process, and the best results, after 120 minutes of reaction, were obtained with pH = 3, where removal Obtained was around 90%. At high pH (pH = 11), the color removal did not reach 50%. It was also found that the concentration of ferrous ions has an influence on the efficiency of the process, while the concentration of peroxide does not have a significant effect. It was not possible to obtain the optimum conditions for the process from the experimental planning carried out, but it was possible to obtain the direction of the optimized condition for the process, which can be achieved with the accomplishment of other sequential experimental designs. The results show that the Fenton reaction is effective in the reduction of staining, however, it is necessary to carry out sequential planning for the optimization of the process, as well as the evaluation of other quality parameters of the treated effluent for an evaluation The overall process.

**Keywords:** Fenton, Textiles effluents, Textile dye.

## SUMÁRIO

1 TEMA .....	8
2 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	8
3 HIPÓTESES .....	8
4 OBJETIVO GERAL .....	8
4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
5 INTRODUÇÃO .....	10
6 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
6.1 CORANTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL .....	12
6.2 EFLUENTES TÊXTEIS.....	13
<b>6.2.1 Efeitos no meio ambiente.....</b>	<b>14</b>
6.3 SISTEMA DE TRATAMENTO INDUSTRIAL DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	15
<b>6.3.1 Tratamentos convencionais.....</b>	<b>15</b>
6.3.1.1 Processos físico-químicos .....	15
6.3.1.2 Processos biológicos .....	16
6.3.1.3 Remoção de corantes por fungos .....	16
6.3.1.4 Processo de floculação.....	17
<b>6.3.2 Novas tecnologias .....</b>	<b>17</b>
6.3.2.1 Processos de adsorção.....	18
6.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	18
6.5 REAÇÃO DE FENTON .....	19
<b>6.5.1 Fatores que influenciam na eficiência de degradação .....</b>	<b>22</b>
<b>6.6.1 Espectrofotometria.....</b>	<b>24</b>
7 METODOLOGIA DA PESQUISA .....	30
7.1 COLETA DO EFLUENTE TÊXTIL.....	30
7.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO.....	30
7.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....	31
<b>7.3.1 Ensaios do planejamento fatorial .....</b>	<b>31</b>
7.4 TENDÊNCIAS CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR.....	33
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
8.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO.....	34
8.3 TENDÊNCIA DA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR.....	43
8.4 ESTUDO DA REMOÇÃO DE COR: TENDÊNCIA CINÉTICA .....	44

9 CONCLUSÃO .....	50
-------------------	----

## **1 TEMA**

Tratamento de efluentes.

## **2 DELIMITAÇÃO DO TEMA**

Tratamento de efluentes da indústria têxtil por meio da reação de Fenton.

## **3 HIPÓTESES**

Para a realização do trabalho formulam-se as seguintes hipóteses:

H1) Verificando-se o grande potencial do radical hidroxila quanto à degradação de moléculas orgânicas, propõe-se que é possível degradar os corantes por meio da reação de Fenton;

H2) Existem alguns fatores que influenciam a reação de Fenton na degradação dos corantes, tais como pH inicial do meio reacional, tempo de reação e quantidade de peróxido de hidrogênio e ferro disponíveis à reação.

## **4 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de degradação de corantes de um efluente têxtil real de uma indústria da região de Joinville, pela reação de Fenton, utilizando a técnica de planejamento experimental para analisar a influência das variáveis pH inicial do meio reacional, tempo de reação e quantidade de peróxido de hidrogênio e ferro disponíveis à reação no processo na remoção de cor e, a partir da análise dos resultados em escala de bancada, propor as melhores condições, quanto as variáveis, para a realização do tratamento do efluente.

### **4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para alcançar o objetivo geral, especificamente objetiva-se:



1. Propor os melhores valores das variáveis, visando melhorar as condições de tratamento do efluente têxtil, para uma potencialização na degradação dos corantes, em escala de bancada;
2. Sabe-se que fatores como o pH, tempo e quantidade de peróxido de hidrogênio e ferro disponíveis à reação influenciam na reação de Fenton. Portanto pretende-se avaliar qual a influência desses fatores no processo de degradação dos corantes, quando aplicada a reação de Fenton.
3. Determinar a tendência cinética do processo de remoção de cor do efluente têxtil.
4. Determinar a eficiência da reação de Fenton no tratamento de efluentes de origem têxtil no que se refere à remoção de corantes.
5. Gerar dados visando fornecer subsídios à ampliação da escala para um processo industrial de tratamento.

## 5 INTRODUÇÃO

Na história, de modo geral, antes de escrever o homem relatou com pinturas. O *Homo sapiens* surgiu por volta de 130 000 a.C. e estima-se que nesse período o homem já se expressava artisticamente, fazendo pinturas e inscrições em rochas (PARKER, 1997).

Usualmente, é designado como “tinta” o material (líquido, viscoso ou sólido em pó) que, aplicado sob a forma de uma fina camada (a um substrato), se converte em um filme sólido opaco. As tintas podem ser usadas para revestimento com o propósito de proteger certos materiais ou então dar cor aos mesmos (MARQUES, 2013). De grande relevância é a aplicação de tinturas em grandes indústrias. Com o surgimento das grandes Revoluções Industriais essas propensões se alastraram pelo mundo – novas tecnologias possibilitaram o emprego das tintas em diferentes contextos. A indústria têxtil, por exemplo, é uma das maiores usufruidoras desses recursos. A nova forma de competir no mercado é contar com produtos de qualidade, diferenciados, em sintonia com a moda (LIMA, 1999). Segundo Weiss *et al.* (1993), a flexibilidade e a produtividade são aspectos marcantes nas indústrias de produção têxtil instaladas nos países industrializados. Dentro desta nova perspectiva, as empresas têxteis procuram se reestruturar para conquistarem um mercado mais competitivo. Assim, elas têm a necessidade de buscar novas técnicas de gestão da produção, inovações tecnológicas, políticas e planos bem definidos, permitindo ganho de qualidade, diferenciação e adaptação de seus produtos às novas exigências do mercado (LIMA, 1999). O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentarem viabilidade econômica. Em virtude desta demanda, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos cem anos, dos quais cerca de dez mil são produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que atualmente dois mil tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (ZANONI, 1999). Com o atendimento a estas demandas, surge um agravante: a poluição que a utilização em massa desses corantes/tinturas pode causar ao meio ambiente. O efluente da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição

de efluentes; muitos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (PEIXOTO *et al.*, 2013). A economia do norte do estado de Santa Catarina provém de áreas como metalúrgica, naval, vestuário, mobiliária, tecnológica, indústria têxtil entre outras. O segmento têxtil exporta acima de US\$ 929 milhões, tendo aproximadamente mil e oitocentas empresas cadastradas no norte catarinense, dentre micros, pequenas, médias e grandes empresas, como Döhler e Lepper, empregando 12 mil pessoas (SEBRAE, 2010). Dado que esta é uma importante atividade econômica da região e considerando o impacto negativo que o descarte dos efluentes gerados por esta atividade sem tratamento pode causar ao meio ambiente, considera-se relevante o estudo de alternativas para o tratamento dos efluentes gerados por este setor industrial. Numerosos processos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos como precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação (PEIXOTO *et al.*, 2013), processos que são caros e possuem eficiência limitada além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento. Uma alternativa no tratamento de efluentes é a reação de Fenton, processo oxidativo que consiste na geração do radical livre hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) a fim da degradação de moléculas orgânicas recalcitrantes, como os corantes, alvos do presente trabalho. Esse processo é usualmente formado pela decomposição do peróxido de hidrogênio pelo íon  $\text{Fe}^{2+}$  (LUCAS e PERES, 2006), reação que gera o agente oxidante desejado na decomposição do corante. A reação de Fenton, relatada em 1894, começou a ser empregada no tratamento de efluentes cerca de cem anos após sua descoberta e ainda vem sendo apresentada na literatura com resultados que caracterizam essa técnica como algo bastante promissor, por conta de sua capacidade de descoloração e potencial elevação da biodegradabilidade do efluente (NOGUEIRA *et al.*, 2007; LUCAS e PERES, 2006; MARTINS *et al.*, 2011). A reação de Fenton também se destaca por conta da sua simplicidade de aplicação, visto que ocorre em condições normais de temperatura e pressão, não requer reagentes ou equipamentos especiais e se aplica a inúmeros compostos (NOGUEIRA *et al.*, 2007)

## 6 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 6.1 CORANTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Os corantes geralmente são compostos orgânicos ou misturas de cor que podem ser utilizados para conferir coloração a um substrato, tal como um tecido, de uma forma razoavelmente permanente (SDC, 2013; PEREIRA *et al.*, 2012).

A cor de um determinado composto está relacionada à presença de certos grupos funcionais, chamados de cromóforos (HOPPER, 2007).

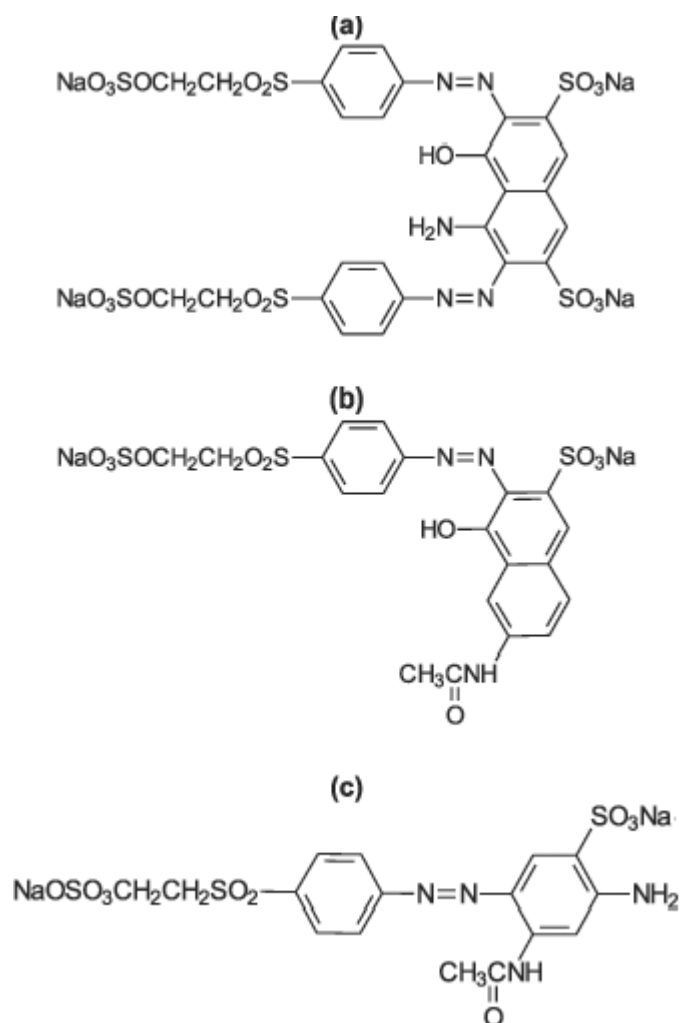
As classes químicas de corantes empregados em escala industrial com maior frequência são azo (grupo cromóforo  $-N=N-$  ligado a um sistema aromático), antraquinona (grupo cromóforo  $=C=O$  e  $=C=C=$ ), tio ( $>C=S$ ), anil, trifenilmetil e derivados de ftalocianinas (FORGACS *et al.*, 2004), sendo que cada qual pode ser fixado às fibras têxteis por diferentes métodos (VACCHI, 2012). Ressalta-se que a maioria dos corantes sintéticos utilizados atualmente na indústria é da família dos azocorantes, sendo que eles representam cerca de 60% dos corantes utilizados em indústrias têxteis, por isso são considerados uma importante classe de corantes sintéticos (CATANHO *et al.*, 2006; FORGACS *et al.*, 2004).

Na figura 1 são apresentadas as estruturas químicas de três azocorantes, frequentemente utilizados na indústria têxtil, a título de ilustração: preto remazol, alaranjado remazol e amarelo ouro remazol.

Aproximadamente dez mil diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas no mundo e vinte e seis mil e quinhentos toneladas somente no Brasil (KUNZ *et al.*, 2002). Estes corantes, em especial os têxteis, são considerados extremamente perigosos devido sua toxicidade e por apresentarem baixa taxa de degradabilidade (PEIXOTO, *et al.* 2013). A produção total de corantes no mundo é estimada em oitocentos mil toneladas por ano e pelo menos 10-15% destes entram no meio ambiente através dos efluentes (GANODERMAIERI *et al.*, 2005).

A forma com a qual a molécula dos corantes fixam-se nas fibras têxteis geralmente é realizada em solução aquosa e pode envolver quatro tipos de interações: ligações iônicas, de

hidrogênio, de van der Waals e covalentes, devido a forças intermoleculares que podem atuar sozinhas ou em combinação com outras (GUARATINI *et al.*, 2000)



**Figura 1.** Estruturas dos corantes (a) preto remazol B; (b) alaranjado remazol 3R e (c) amarelo ouro remazol RNL. Fonte: Catanho *et al.*, 2006.

## 6.2 EFLUENTES TÊXTEIS

De acordo com Kamida e Durrant (2005), processos têxteis utilizam-se de abundante quantidade de água e de corantes sintéticos, geram efluentes intensos e complexos com elevada carga orgânica, junto de um grande teor de sais inorgânicos.

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem excessivamente coloridos, em consequência da presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (O'NEILL *et al.*, 1999). O setor têxtil apresenta uma especial proeminência, em virtude de seu extenso parque industrial instalado gerar grandes volumes de efluentes, que quando não tratados corretamente, causam problemas de contaminação ambiental.

O efluente da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição de resíduos (LOPEZ *et al.*, 2006; VANDERVIVERA, 1998). A contaminação de águas naturais tem sido um problema descomunal da sociedade moderna (KUNZ e ZAMORA, 2002).

### **6.2.1 Efeitos no meio ambiente**

O descarte inadequado do efluente têxtil por indústrias que utilizam corantes orgânicos sintéticos em suas atividades é capaz de trazer riscos à saúde humana, mas principalmente danos ao meio ambiente. Os corpos d'água acabam sendo prejudicados por conta de se tornarem o destino final dos efluentes industriais que contêm corantes. Estima-se que aproximadamente 15% da produção mundial (de indústrias que utilizam corantes orgânicos sintéticos) é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes (RIBEIRO *et al.*, 2013).

Os efeitos perniciosos decorrentes da presença de azocorantes em corpos d'água vão ainda mais a fundo do que apenas a poluição visual (coloração das águas), a mudança na penetração da luz por conta da sua interação com os corantes pode interferir nos ciclos biológicos da biota aquática, principalmente no processo de fotossíntese e na oxigenação do corpo d'água (PEREIRA E FREIRE, 2005).

Estudos referentes à toxicidade de corantes ainda são escassos na literatura, especificamente estudos ecotoxicológicos com organismos aquáticos. Por conseguinte, existe a necessidade de estudos que avaliem a ecotoxicidade destes compostos para organismos aquáticos (VACCHI, 2012).

### 6.3 SISTEMA DE TRATAMENTO INDUSTRIAL DE EFLUENTES TÊXTEIS

O grau de tratamento necessário de um efluente para o seu despejo é função do meio receptor, das características do emprego da água a jusante do ponto de lançamento, capacidade de autodepuração e diluição do corpo hídrico (HOPPER, 2007). O tratamento de efluentes, em geral ocorre em algumas etapas, geralmente denominadas de tratamento primário, secundário, terciário e quaternário. O tratamento primário consiste em procedimentos físicos com finalidade de remover sólidos grosseiros. O tratamento secundário possui função de remover elementos solúveis que não são removidos com métodos simples. Os tratamentos terciário e quaternário são etapas com aplicabilidade de retirar contaminantes específicos, não retirados previamente (HOPPER, 2007).

#### 6.3.1 Tratamentos convencionais

Não existe um método universal utilizado no tratamento dos efluentes têxteis, devido à diversidade de estruturas químicas e à complexidade dos compostos neles presentes (PEIXOTO *et al.*, 2013).

Atualmente, os métodos usuais de remoção de corantes podem ser empregados de diferentes maneiras: por técnicas físico-químicas, tratamento biológico, utilização de floculação, recursos eletroquímicos, processos de adsorção utilizando biosorventes, processos oxidativos avançados, entre outros (LUCENA *et al.*, 2012; ROCHA *et al.*, 2009).

Nas seções a seguir, apresentaremos mais detalhadamente algumas destas técnicas, a saber: processos físico-químicos, biológicos, de floculação e processos oxidativos avançados, com especial enfoque à reação de Fenton, técnica que será utilizada neste trabalho.

##### 6.3.1.1 Processos físico-químicos

O processo físico-químico em alguns eventos é empregado como pré-tratamento anterior ao biológico (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Tem-se um maior uso de processos

oxidantes, como ozônio e tratamentos fotoquímicos, usados na degradação de compostos tóxicos (PEIXOTO *et al.*, 2013).

Tais métodos possuem distintas capacidades da remoção de cor, custo e velocidade de operação. Destes, coagulação e adsorção são usualmente utilizados, no entanto geram enormes quantidades de lodo, tornando seu descarte problemático. (PEIXOTO *et al.*, 2013).

#### 6.3.1.2 Processos biológicos

Os tratamentos biológicos na descoloração e degradação de efluentes têxteis podem ser aeróbios e anaeróbios de acordo com o micro-organismo a ser aplicado, ou uma conciliação de ambos (BECHTOLD *et al.*, 2006 apud PEIXOTO *et al.*, 2013).

A digestão anaeróbia de efluentes têxteis é uma tecnologia muito propícia se relacionada a custo e segurança ambiental. Bactérias são culturas simples de se lidar, com taxas de crescimento superiores se comparadas aos fungos. São hábeis no que tange a realização de manipulações genéticas. Capazes de metabolizar compostos clorados e contaminantes orgânicos, como óleos. Podem mineralizar substâncias químicas, sendo suas fontes de energia carbono e nitrogênio. As bactérias também podem ser associadas em um consórcio microbiano misto para descoloração de corantes abaixo das condições anaeróbias (BALAMURUGAN *et al.*, 2011 apud PEIXOTO *et al.*, 2013).

Micro-organismos anaeróbicos são hábeis em degradar uma pequena quantidade de corantes, tendo como desvantagem a produção de amins aromáticas que podem ser tóxicas (PEIXOTO *et al.*, 2013).

#### 6.3.1.3 Remoção de corantes por fungos

As técnicas que empregam fungos mostram-se como processos altamente eficientes, no que tange ao tratamento de efluentes têxteis e degradação de corantes (KAUSHIK e MALIK, 2009). Esse processo caracteriza-se pela descoloração e remoção dos corantes têxteis por intermédio da biossorção. Certos tipos de fungos apresentam capacidade de adsorver a



biomassa sem se degradarem ou por meio de degradação completa de organismos aeróbios, sendo desenvolvido por processos *in vivo* ou imobilizados para tratamento de efluentes (PEIXOTO *et al.*, 2013).

São três os mecanismos de eliminação de efluente têxteis de maneira a utilizar fungos: bioissorção, bioacumulação e biodegradação (PEIXOTO *et al.*, 2013).

#### 6.3.1.4 Processo de floculação

A utilização de métodos de floculação empregando floculantes inorgânicos como sais de ferro e alumínio, expõe uma medida variante de êxito, como tratamento terciário, para retirada da coloração do efluente têxtil. A técnica consegue retirar a matriz de rejeitos tratados na origem da evasão, dentro das metodologias permitidas. O resultado é obtido da concentração, composição, fluxo de produção de rejeitos e tipo de corante a ser removido (GUARATINI e ZANONI, 1999).

#### 6.3.2 Novas tecnologias

Entre os problemas ambientais atribuídos a indústria, há necessidade da implantação de tecnologias modernas com a finalidade de tratar os resíduos gerados. No contexto que compreende os rejeitos de corantes encontra-se a classe de resíduos gerados, poluentes dos ecossistemas com características potenciais para alterar a água e o solo (MATTAR *et al.*, 2013).

Há uma variação na composição do efluente, em função de seus variados processos, por exemplo: purga, estamparia, engomagem, alveamento, alveamento juntamente ao branco ótico, tingimentos de diferentes cores, métodos enzimáticos e consequentes lavagens (QUADROS, 2005).

Devido ao emprego de diversas formulações durante o processo, observa-se no efluente a possível presença de dextrinas, graxas, pectinas, álcoois, amins graxas, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, cloreto de sódio, peróxido de hidrogênio, ácido acético, hidrossulfito de sódio, sulfato de sódio, corantes reativos, corantes a cuba, corantes dispersos e pigmentos, sendo os tais, causadores da intensa coloração no efluente (QUADROS, 2005).

### 6.3.2.1 Processos de adsorção

A adsorção caracteriza-se pela adesão de partículas de fluido a uma superfície sólida. Na adsorção química existe uma reação entre o fluido e a superfície sólida (adsorvente), assim, formando ligações químicas. Já na adsorção física não há formação de ligações químicas, há apenas uma atuação de forças de Van der Waals.

Na literatura são encontrados trabalhos sobre remoção de cor de um efluente por meio do processo de adsorção utilizando diferentes classes de adsorventes (KHRAISHEH *et al.*, 2005; ROULIA *et al.*, 2005; BARKA *et al.*, 2009; KARADAG *et al.*, 2007; FERREIRA, 2015).

Na indústria, o uso de processos de adsorção é mais utilizado em relação a outros processos, pelo fato de associarem um baixo custo e taxas de remoção razoáveis. Além disso, em certos casos, por ser um método não destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química (BANAT *et al.*, 1996). Um exemplo é a quitosana, um biopolímero que tem se mostrado um excelente adsorvente para corantes aniônicos (KIMURA *et al.*, 1999)

## 6.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os métodos físicos usuais têm uma desvantagem em seus tratamentos, se comparados aos processos oxidativos avançados, devido ao fato de transferirem o poluente de uma fase líquida a uma fase sólida, visando a necessidade de um tratamento posterior do mesmo (ZANONI e CARNEIRO, 2001). Necessita-se a implantação de novas tecnologias ao tratamento de efluentes, apresentando degradação integral dos poluentes ou transformando-os em produtos menos nocivos (CISNEIROS *et al.*, 2002 apud HOPPER, 2007).

O objetivo de qualquer processo oxidativo avançado é gerar e usar radical livre hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) como oxidante forte para destruir compostos que não podem ser oxidados por oxidantes convencionais. Processos oxidativos avançados são caracterizados pela produção de radicais OH, com não seletividade de ataque, que é um atributo útil para um oxidante. A versatilidade dos processos de oxidação avançados é igualmente reforçada pelo fato de que

eles oferecem diferentes caminhos possíveis para radicais  $\bullet\text{OH}$ . Existem diferentes possibilidades oferecidas pelos processos de oxidação avançados. A geração de  $\bullet\text{OH}$  pode ser acelerada através da combinação de  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , radiação UV, radiação por feixe de elétrons e ultrassom. Destes,  $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3 / \text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$  mantêm a maior eficácia em oxidar efluentes têxteis (ADEL e AL-KDASI *et al.*, 2005).

Embora os processos oxidativos avançados sejam eficientes, possuem desvantagens não somente em relação à eficiência do tratamento de bancada como também escala piloto, devido à geração de aminas MAC (concentração máxima permitida), de classe III A1 e A2 perante condições redutoras, sendo altamente carcinogênicas obtidas durante a degradação de corantes azo (SOMENSI *et al.*, 2010).

## 6.5 REAÇÃO DE FENTON

Em 1894, Henry John Horstman Fenton relatou a oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894). Anos após do que seria chamada “reação de Fenton”, propôs-se que o radical hidroxila é a espécie oxidante nesse processo (HABER e WEISS, 1934).

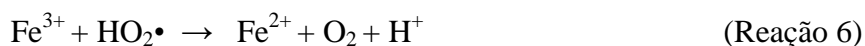
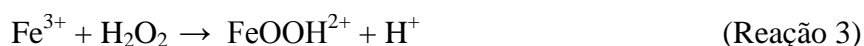
Na reação de Fenton (Reação 1), o íon  $\text{Fe}^{2+}$  inicia e catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio (LUCAS e PERES, 2006). Nesse sistema a espécie oxidante é o radical  $\bullet\text{OH}$  (HABER e WEISS, 1934).



Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon  $\text{Fe}^{2+}$  (NOGUEIRA *et al.*, 2007), como representado na reação 2:



Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  originados na reação têm propriedade de decompor  $\text{H}_2\text{O}_2$  cataliticamente a  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ , cujos passos são dependentes do pH. Ocorre também a formação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e radicais (NOGUEIRA *et al.*, 2007). O processo é ilustrado nas reações 3 a 7:



A reação 7 ilustra a possível atuação do peróxido de hidrogênio na recepção do radical hidroxila, ocorrendo a formação do radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ), que apresenta um menor potencial de redução ( $E^0 = 1,42 \text{ V}$ ) quando comparado ao radical hidroxila ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ), prejudicando o processo de degradação (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os radicais  $\bullet\text{OH}$  formados na reação de Fenton (reação 1) atacam substratos orgânicos (RH), causando a decomposição química por abstração de H e adição em ligações insaturadas C-C (LUCAS e PERES, 2006), conforme as reações 8 a 10:



Somente após aproximadamente cem anos do primeiro trabalho que descrevia a reação de Fenton, esta passou a ser empregada na oxidação de contaminantes orgânicos presentes em águas, efluentes e solo (NOGUEIRA *et al.*, 2007). O radical hidroxila, gerado na reação, é um agente oxidante poderoso para águas residuais. Possui um potencial de oxidação de 2,80 V, alto se comparado ao de outros agentes oxidantes, como mostrado na Tabela 1:

**Tabela 1.** Potencial de oxidação de diferentes agentes oxidantes. Fonte: NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998 *apud* SOMENSI, 2013.

Espécie	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78

Espécie	Potencial de Oxidação (V)
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,3
Bromo	1,09
Iodo	0,54

O tratamento de águas por reação de Fenton mostra-se uma ótima alternativa devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos (NOGUEIRA *et al.*, 2007). A título de ilustração, na Tabela 2, listamos alguns dos compostos aos quais a reação de Fenton se aplica.

**Tabela 2.** Compostos que podem ser oxidados pelo reagente de Fenton. Fonte: CASTRO e FARIA, 2001.

Classe	Compostos	Classe	Compostos
Ácidos	Fórmico	Aromáticos	Benzeno
	Glucônico		Clorobenzeno
	Lático		Clorofenol
	Malico		Diclorofenol
	Propiônico		Hidroquinona
Álcoois	Benzílico		p-Nitrofenol
	terc-Butílico		Fenol
	Etanol		Tolueno
	Etileno-glicol		Triclorofenol
	Glicerol		Xileno
	Isopropanol		Trinitrotolueno
	Metanol	Aminas	Anilina
	Propenodiol		Aminas cíclicas

Classe	Compostos	Classe	Compostos
	Aldeídos		
	Acetaldeído		Dimetilformamida
	Compostos		
	Bezaldeído		EDTA
	Formaldeído		Propanodiamina
	Glioxal		n-Propilamina
	Isobutilaldeído		
	Tricloroacetaldeído	Corantes	Antraquinona
			Diazo
Cetonas	Dihidroxiacetona		Monoazo
	Metiletilcetona		
		Éteres	Tetrahidrofurano
			Dietilamina

### 6.5.1 Fatores que influenciam na eficiência de degradação

De acordo com a literatura, a eficiência de degradação dos compostos presentes em efluentes tratados utilizando-se a reação de Fenton é influenciada por algumas variáveis como tempo, pH inicial do meio, temperatura e a quantidade de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos utilizados. Nos itens a seguir, serão discutidos os fatores que são objeto de estudo deste trabalho: pH, concentração de íons ferrosos e concentração de peróxido de hidrogênio.

#### 6.5.1.1 Influência do pH

O pH é tratado como um fator determinante na eficiência de degradação. Diversos estudos apontam que o efluente a ser tratado é irrelevante a taxa de pH, a qual pode variar entre 3 a 5 de acordo ao estudo a ser aplicado.

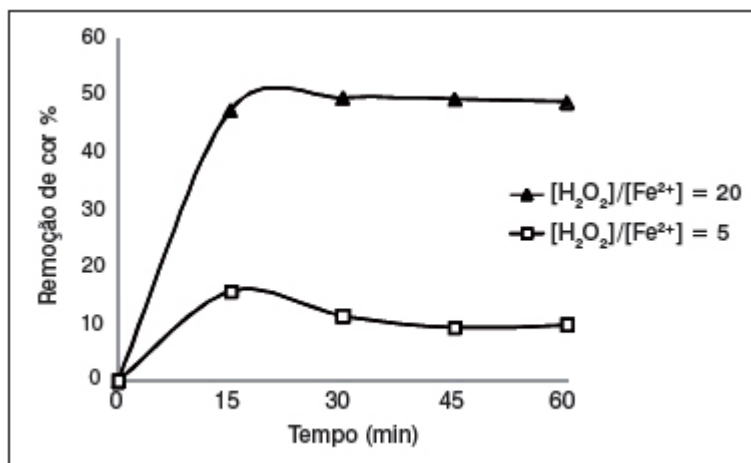
A diminuição da eficiência na degradação de acordo ao aumento de pH se deve ao fato de ocorrer transição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  hidratados para espécies coloidais férricas  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Tais espécies decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a geração de  $\bullet\text{OH}$  (reação sete) tanto quanto a diminuição de catalisadores disponíveis para a formação de  $\bullet\text{OH}$  (CASTRO e FARIA, 2001).

O processo de Fenton é vantajoso em termos de custos de operação e manutenção, se relacionado a outros processos, por exemplo os que envolvem  $\text{O}_3$  resultando em alto custo devido a sua geração *in situ* e baixo tempo de meia-vida, ou os que envolvem utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  devido à limitação da fonte de UV e custos de implantação do processo. Porém, a reação de Fenton, deve ser realizada com o pH do meio reacional em no máximo 4, pois valores superiores propiciam a formação de lamas férricas, devido a precipitação de oxidróxidos férricos pH (GOGATE e PANDIT, 2004 apud PAROLIN, 2011).

#### 6.5.1.2 Influência da concentração de íons ferrosos

A formação de  $\bullet\text{OH}$  é dependente da presença de ferro na reação. O aumento da concentração de ferro apresenta vantagens, como a remoção da demanda química de oxigênio. Porém, a partir de uma determinada concentração o aumento da mesma se torna desprezível, devido a não variação na remoção. Indicando que existe uma quantidade ótima de catalisador a se utilizar (CASTRO e FARIA, 2001).

Estudos indicam que a melhor remoção ocorre em razões de 1:5, porém segundo Martins *et al.* (2011), uma melhor relação foi de 1:20, utilizando a remoção de cor como critério após aplicação do processo Fenton em  $\text{pH} = 3$ , conforme a figura 2.



**Figura 2.** Remoção de cor, considerando-se a relação  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ , após aplicação de Fenton em  $pH = 3$ .  
Fonte: Martins *et al.*, 2011.

### 6.5.1.3 Influência do excesso de peróxido de hidrogênio na reação

De acordo com Domènech *et al.* (2001), em um meio com excesso de peróxido de hidrogênio e altas concentrações de  $\bullet OH$ , existe a tendência de produzir reações competitivas realizando um efeito inibitório para a degradação, ao fato de radicais OH serem suscetíveis de recombinarem ou de reagirem, conforme reações 11 a 13.



Com o excesso de  $H_2O_2$  na reação, a concentração de íons  $Fe^{2+}$  se torna baixa em relação à concentração de íons  $Fe^{3+}$ , devido ao fato da reação entre íons  $Fe^{3+}$  e  $H_2O_2$  ser lenta quando comparada a decomposição de  $H_2O_2$  na presença de íons  $Fe^{2+}$  (PATERLINI *et al.*, 2005).

Entretanto, o  $H_2O_2$  pode atuar também como receptor de  $\bullet OH$ , formando o radical hidroperoxila ( $HO_2\bullet$ ), o qual possui menor potencial de redução ( $E^0 = 1,42 \text{ V}$ ) quando comparado ao radical hidroxila ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ), prejudicando o processo de degradação, segundo a reação 7 (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

## 6.6 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE COR

### 6.6.1 Espectrofotometria

A espectrofotometria é um procedimento analítico por meio do qual se determina concentrações de espécimes químicas mediante a absorção de luz (OLIVEIRA, 2012). Qualquer técnica que utilize luz para medir concentrações de espécies químicas é chamada de espectrofotometria (HARRIS, 2012, p. 420).



A espectrofotometria UV-VIS baseia-se na medida de absorção ou transmissão de soluções contidas em células transparentes com caminho óptico em centímetros. Quando uma solução contendo a espécie absorvente é submetida a um feixe de radiação monocromática parte da energia radiante é absorvida e a outra é transmitida (MEDEIROS, 2014).

A razão existente entre a potência radiante do feixe transmitido  $P$  e potência radiante do feixe incidente  $P_0$ , é denominada transmitância  $T$  (MEDEIROS, 2014), de acordo com a Equação (1):

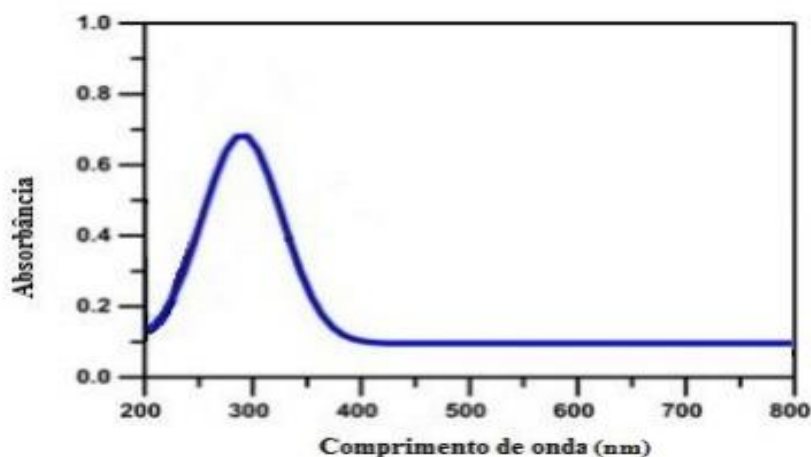
$$T = P/P_0 \quad (\text{Equação 1})$$

A absorbância  $A$  é o logaritmo decimal inverso da transmitância  $T$  (MEDEIROS, 2014), calculada pela Equação 2:

$$A = -\log(T) = \log(P/P_0) \quad (\text{Equação 2})$$

Espectros UV-VIS (ultravioleta-visível) podem ser obtidos com a utilização de um espectrofotômetro e são representados por meio de um gráfico. O gráfico gerado a partir de espectros de absorção UV-VIS é composto por comprimento de onda (no eixo  $x$ ) *versus* a absorbância (no eixo  $y$ ). Comprimento de onda e intensidade caracterizam uma banda de absorção (MEDEIROS, 2014).

Na Figura 3, a título de ilustração, é mostrado o espectro de absorção UV-VIS de uma substância simples.



**Figura 3.** Espectro de absorção UV-VIS. Fonte: MEDEIROS, 2014.

Espectros UV-VIS têm como característica apresentarem curvas gaussianas distorcidas e alargadas, essas denominadas bandas de absorção. Outra característica é a sobreposição de bandas associadas às substâncias contidas em uma amostra, decorrência da forma alargada das bandas e da correlação entre o espectro e a estrutura molecular (MEDEIROS, 2014).

A espectrofotometria UV-VIS é um dos métodos analíticos mais utilizados por conta do seu fácil manuseio e baixo custo de operação. É aplicada na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos (MEDEIROS, 2014).

#### 6.6.1.1 Lei de Beer

Nepomuceno e Ruggiero (2004 *apud* Oliveira, 2012) mencionam que a Lei de Lambert-Beer, ou simplesmente Lei de Beer, é a que rege os princípios da espectrofotometria, estabelecendo que a concentração de uma substância é diretamente proporcional à quantidade de luz absorvida ou inversamente proporcional ao logaritmo da luz transmitida.

A equação da Lei de Beer pode ser escrita como:

$$A=abc \quad \text{(Equação 3)}$$

sendo:

$a$  = absortividade (expressa em  $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ );

$b$  = comprimento do caminho óptico (em centímetro);

$c$  = concentração do analito, expressa em  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Na Equação 3 é expresso o princípio da espectrofotometria quando aplicada à química analítica. Sendo  $A$  absorvância, tem grandeza adimensional. A concentração da amostra,  $c$ , é usualmente expressa em número de moles por litro ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ou gramas por litro ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). O termo  $b$  é o caminho óptico, expresso em centímetros. A grandeza  $a$  é a absortividade, expressa nas unidades  $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , isso torna o produto adimensional. A absortividade é característica de uma substância e indica qual a quantidade de luz absorvida em um determinado comprimento de onda (HARRIS, 2012, p. 420).

Visto que  $A$  e  $a$  dependem do comprimento de onda da luz. A grandeza  $a$  é o coeficiente de proporcionalidade entre a absorbância e o produto  $bc$ . Quanto maior a absorvidade molar, maior a absorbância. Um espectro de absorção é um gráfico que mostra o modo com que  $A$  (ou  $a$ ) varia de acordo com o comprimento de onda. Em uma molécula a parte responsável pela absorção de luz é denominada cromóforo.

Seja qual for a substância que absorva luz visível, parece colorida quando a luz branca é transmitida através dela ou é refletida a partir dela. A substância absorve determinados comprimentos de onda da luz branca e nossos olhos identificam os comprimentos de onda que não são absorvidos. A cor observada é conhecida como a cor complementar da cor absorvida (HARRIS, 2012, p. 424).

### **6.6.2 Determinação da remoção de cor no efluente tratado**

Para a quantificação da eficiência de tratamento de efluentes, especialmente daqueles que possuem forte coloração, como é o caso dos efluentes provenientes da indústria têxtil, a remoção de cor é um parâmetro conveniente. Diferentes métodos analíticos são empregados para mensurar a cor de águas e efluentes; para efluentes que apresentam uma variedade de colorações, costuma-se utilizar a análise espectrofotométrica (MARMAGNE e COSTE, 1996 apud KAMMRADT, 2004).

Um método espectrofotométrico para a determinação de cor de um efluente é aquele descrito na norma DIN EM ISO 7887/1994 (KAMMRADT, 2004). Através deste método calcula-se o coeficiente DFZ (do alemão, DurchsichtFarbZahl) a partir de medidas de absorbância da amostra em apenas três comprimentos de onda: 436 nm (amarelo), 525nm (vermelho) e 620 nm (azul). Este método oferece como vantagem o fato de não necessitar de um equipamento sofisticado para a realização do ensaio.

Neste método, as amostras brutas e alíquotas do efluente tratado são analisados em um espectrofotômetro nos comprimentos de onda citados. O coeficiente de absorção, DFZ, é determinado como:

$$DFZ = \frac{A}{b} \quad (\text{Equação 4})$$

Nesta equação, A = absorvância e b = caminho óptico em metros. Assim, o DFZ é expresso em m-1.

Além da simplicidade de execução, este método tem a vantagem de que podem ser encontrados na literatura dados que apontam os máximos valores de absorvância a 436, 525 e 629 nm como parâmetros de controle (SELCUK, 2005; KAMMRADT, 2004).

A partir da variação do índice de cor entre o efluente bruto e o efluente tratado, pode-se quantificar a eficiência do tratamento, em termos de percentual de remoção de cor.

Dada a complexidade de um efluente real industrial, outros métodos quantitativos também podem ser utilizados para a quantificação da degradação dos corantes; entretanto, estes métodos necessitam, muitas vezes, de análises em instrumentos sofisticados, associadas a métodos quimiométricos, que é uma área especificamente destinada a análise de dados químicos de natureza multivariada (INOUE, 2008).

## 6.7 PLANEJAMENTO FATORIAL

Dentro da indústria, bem como em outras situações semelhantemente encontradas por pesquisadores ou cientistas, faz-se necessário planejar experimentos, coletar dados e analisá-los. No contexto industrial, a realização de experimentos visa geralmente à obtenção de informações a respeito de um determinado processo ou produto, que auxiliarão na resolução de problemas de fabricação, tomadas de decisões entre diferentes processos de produção, entender a influência de determinadas variáveis, minimizar custos e tempos e maximizar rendimentos e qualidade de produtos, dentre outros objetivos.

Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos é possível extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, reduzindo o número de experimentos ou repetições, melhorando a qualidade da informação obtida através dos resultados, as variáveis envolvidas no processo podem ser analisadas simultaneamente, mais de uma resposta do processo pode ser otimizada ao mesmo tempo, entre outras vantagens

(RODRIGUES e IEMMA, 2009). Para isso existem várias técnicas de planejamento de experimentos disponíveis e uma delas, o planejamento fatorial, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística que, associada à análise de superfícies de respostas, fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo envolvido nas técnicas de tentativa e erro. (RODRIGUES e IEMMA, 2009). A partir de sua aplicação, podem ser obtidas estimativas e comparações da influência das variáveis nas respostas dos processos, possíveis efeitos de interação entre as variáveis, e quais os valores das variáveis para os quais o processo pode ser conduzido em uma condição otimizada. O planejamento fatorial encontra aplicação quando vários fatores devem ser estudados em dois ou mais níveis (faixas de valores das variáveis de controle) e as interações entre os fatores podem ser importantes. Num esquema fatorial completo, todas as combinações possíveis, entre todos os níveis de cada fator, estão presentes.

Quando os experimentos são delineados com o estudo de  $n$  fatores, todos com dois níveis, inteiramente aleatórios, então dizemos que os experimentos são delineados inteiramente ao acaso com esquema fatorial  $2^n$ . Por exemplo, quando deseja-se avaliar a influência de três variáveis em um processo, em dois níveis, dizemos que os experimentos podem ser delineados seguindo um esquema fatorial  $2^3$ . Neste caso, são possíveis 8 combinações diferentes entre os níveis de cada fator, o que significa 8 experimentos em condições diferentes, o que permite investigar o problema explorando todo o espaço experimental com um menor número de medidas em comparação com os procedimentos experimentais tradicionais (RODRIGUES e IEMMA, 2009). Para tornar a execução, ao menos aproximada, da inferência estatística, é usual que sejam realizados alguns ensaios no ponto central do espaço experimental (valor médio dos níveis estudados de cada fator). Com tal procedimento, viabiliza-se o cálculo dos resíduos e, conseqüentemente, do erro padrão. Sem a repetição no ponto central, apenas a estatística descritiva é aceitável. Isto significa dizer que apenas podemos fazer a descrição da amostra obtida, mas não é possível realizar qualquer conclusão sobre a população da qual ela foi extraída (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Em muitas situações, principalmente quando se tem um número grande de variáveis envolvidas no estudo, mais de um planejamento é necessário. Há algumas técnicas que permitem a realização de uma triagem das variáveis que tem maior relevância no estudo que está sendo realizado e então são realizados outros planejamentos na direção da condição otimizada do processo, a fim de se atingir o objetivo desejado.

## 7 METODOLOGIA DA PESQUISA

O presente trabalho consistiu nas seguintes etapas: coleta do efluente têxtil a ser estudado, caracterização do efluente, delineamento do planejamento experimental e estudo da tendência cinética da remoção de cor no tratamento do efluente com o reagente de Fenton. Estas etapas serão descritas nos tópicos pertinentes.

### 7.1 COLETA DO EFLUENTE TÊXTIL

O efluente utilizado para a realização do presente trabalho é proveniente de uma indústria do ramo têxtil localizada em Joinville-SC. A indústria possui cerca de três mil e duzentos colaboradores e conta com um parque fabril com cerca de duzentos mil metros quadrados. O volume de fabricação da empresa é de mil e quatrocentos toneladas por mês, em um portfólio que chega a doze mil produtos.

### 7.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO

O efluente têxtil bruto, ou seja, sem qualquer tipo de tratamento após a coleta, foi caracterizado de acordo com os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, cor do efluente expressa em DFZ e massa específica. A seguir, são descritas as metodologias empregadas na determinação de cada um dos parâmetros.

O pH do efluente foi determinado diretamente utilizando-se um medidor de pH da marca MS TECNOPON Instrumentação, modelo mPA210.

A cor do efluente bruto foi determinada em termos do coeficiente DFZ, como descrito na seção 6.6.2. As medidas de absorvância foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de varredura UV-VIS da marca Shimadzu, modelo UV 1800. Além da determinação desse parâmetro, também foi realizada uma varredura do espectro UV-VIS do efluente bruto, entre os comprimentos de onda 190 e 1100 nm, utilizando o mesmo equipamento, com o intuito de verificar a existência de algum pico de máxima absorção neste intervalo.

A massa específica ( $d$ ) do efluente bruto foi determinada a partir da utilização de um picnômetro de vidro com capacidade de 25 mL. Uma vez conhecida a massa do efluente correspondente a este volume, é possível determinar sua massa específica pela relação da massa pelo volume ( $d = \frac{m}{v}$ ). A massa foi obtida utilizando uma balança analítica MARTE modelo AY220. A medida de volume foi realizada em temperatura ambiente (20 °C).

### 7.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A eficiência da remoção de cor do efluente pela utilização do reagente de Fenton é fortemente afetada pelas condições sob as quais a reação se desenvolve, sendo importante uma otimização dos fatores que influenciam em seu processo de oxidação. Visando avaliar a influência das variáveis propostas, em diferentes níveis, utilizou-se a técnica de planejamento fatorial de experimento. As variáveis estudadas foram concentração de peróxido de hidrogênio, concentração dos íons ferrosos e pH inicial da amostra, tendo como resposta o percentual de eficiência de remoção de cor. As concentrações iniciais dos reagentes foram baseadas em valores utilizados na literatura (MARTINS *et al.*, 2011), enquanto que o pH foi arbitrariamente escolhido de modo que o nível mais baixo para o pH fosse o recomendado na literatura e nível central (média dos níveis baixo e alto) fosse igual a 7. Por sua vez, a remoção de cor foi determinada a partir de medidas de absorvância a 436, 525 e 620 nm, os mesmos utilizados na determinação do DFZ.

#### 7.3.1 Ensaios do planejamento fatorial

Com intuito de investigar os efeitos da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e do pH inicial da amostra na remoção de cor do efluente, foi delineado um planejamento fatorial de dois níveis ( $2^3$ ) com triplicata no ponto central, perfazendo um total de 11 ensaios. A metodologia de superfície resposta foi empregada para analisar os dados obtidos nos ensaios. Os gráficos gerados foram obtidos com auxílio do software *Statistica*® versão 7 (*StatSoft Inc.*, USA).

Os testes foram realizados com três diferentes valores de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (25, 50 e 75 mg/L), três valores de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (500, 1000 e 1500 mg/L) e três valores de

pH (3, 7 e 11), cuja matriz de planejamento está representada na Tabela 3. Nesta tabela, as variáveis se encontram codificadas, onde os níveis dos fatores são identificados como:

- -1 para o nível mais baixo:  $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg/L}$  e  $\text{pH} = 3$ ;
- +1 para o nível mais alto:  $[\text{Fe}^{2+}] = 75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1500 \text{ mg/L}$  e  $\text{pH} = 11$ ;
- 0 para o nível central:  $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg/L}$  e  $\text{pH} = 7$ .

Além disso, as variáveis codificadas como  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são, respectivamente, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (500, 1000 e 1500 mg/L) e pH.

O tempo total dos ensaios foi de 120 minutos, tempo este escolhido também com base na literatura (MARTINS, 2011; DINIZ, 2015). **Tabela 3.** Matriz do planejamento fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central para a otimização do processo de remoção de cor do efluente industrial por reação de Fenton.

Ensaios	( $X_1$ )	( $X_2$ )	( $X_3$ )
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, a fim de minimizar eventuais erros do procedimento experimental.



#### 7.4 TENDÊNCIAS CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR

Em cada um dos ensaios realizados de acordo com o delineamento do planejamento experimental, realizou-se um acompanhamento da tendência cinética da remoção de cor, por meio de dois parâmetros: a redução nos valores de DFZ, bem como do percentual de remoção de cor a 436 nm. As dosagens de ferro e peróxido de hidrogênio determinadas para cada experimento foram adicionadas ao efluente e o início da reação se deu com a adição do peróxido de hidrogênio. Os experimentos foram realizados em um frasco erlenmeyer, com um volume de efluente de 100 mL. O pH inicial foi ajustado de acordo com o delineamento experimental, com a adição de solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L. Após iniciada a reação de Fenton, foram retiradas amostras de 2 mL nos tempos 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 e 120 minutos. Cada amostra foi centrifugada em uma centrífuga da marca FANEM, Centrífuga Excelsa II - modelo 206 BL, durante 3 minutos, objetivando a precipitação da lama férrica formada durante a reação. Em seguida as amostras já centrifugadas foram submetidas à uma análise espectrofotométrica em um espectrofotômetro de varredura UV-VIS da marca Shimadzu, modelo UV 1800. A absorbância de cada amostra foi lida e o percentual de remoção de cor, a 436 nm, foi calculado a partir da seguinte expressão:

$$\% \text{ remoção} = \frac{A - A_0}{A_0} \quad (\text{Equação 5})$$

Nesta expressão, A é absorbância medida no tempo de retirada da amostra e  $A_0$  é a absorbância do efluente no tempo igual a 0 minutos.

Além do percentual de remoção, foi calculado também o parâmetro  $DFZ/DFZ_0$  para cada comprimento de onda, que indica a razão entre o valor de DFZ no tempo de retirada da amostra e o valor de DFZ inicial. Esta razão também pode ser entendida como uma medida da redução de cor, uma vez que indica a razão entre a absorbância da amostra em um determinado tempo de reação e absorbância inicial da amostra ( $A/A_0$ ), como mostrado nas seguinte equação.

$$\frac{DFZ}{DFZ_0} = \frac{\frac{A}{b}}{\frac{A_0}{b}} = \frac{A}{A_0} \quad (\text{Equação 6})$$

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO

No que se refere à caracterização do efluente, os dados obtidos encontram-se na Tabela 4.

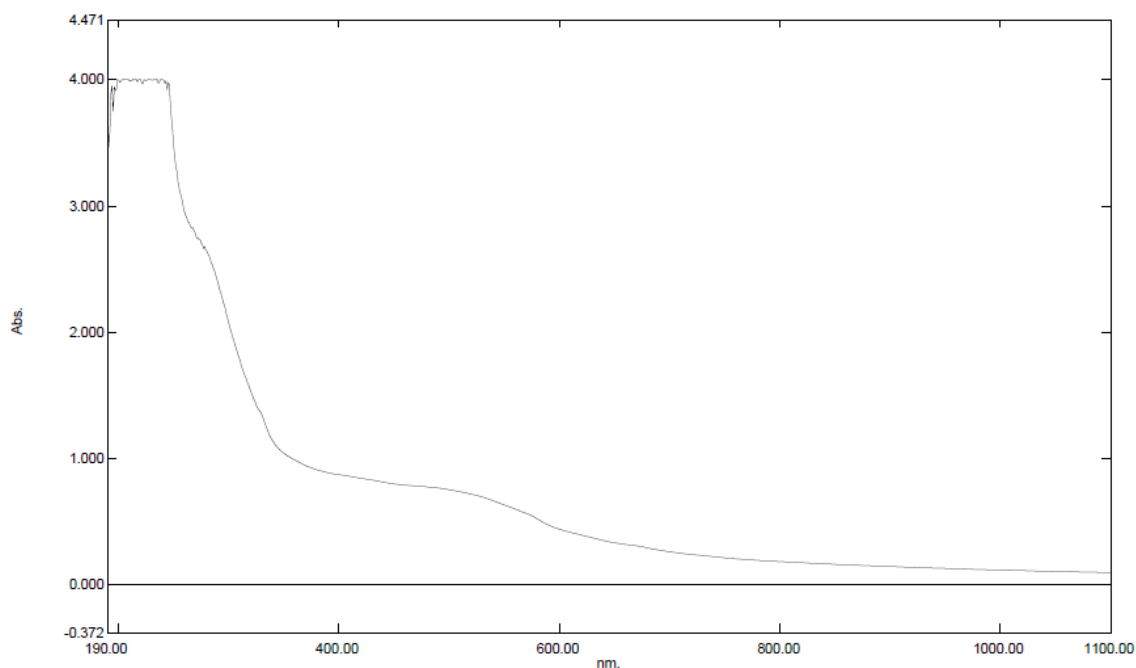
**Tabela 4.** Valores de parâmetros físico-químicos avaliados obtidos com a caracterização do efluente.

Parâmetro	Resultado
pH	11,3
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,03 g/cm <sup>3</sup>
DFZ 436 nm (m <sup>-1</sup> )	82,1
DFZ 525 nm (m <sup>-1</sup> )	70,9
DFZ 620 nm (m <sup>-1</sup> )	39,6

Os resultados para a análise dos parâmetros físico-químicos mostram que o pH do efluente bruto é bastante elevado. Apesar de no planejamento experimental estarem previstos ensaios com pH = 11, muito próximo ao do efluente bruto, o que significa que será necessário adicionar pouca quantidade de ácido (ou até poderia ser usado o próprio efluente bruto já que o valor é muito próximo), para os ensaios que serão realizados com pH inicial igual a 3 ou 7, verifica-se que há o inconveniente de se realizar o ajuste do pH.

Com relação à cor do efluente, expressa em termos de DFZ, observa-se que os valores brutos são relativamente bastante elevados quando comparados aos padrões de lançamento alemães para a indústria têxtil, que são 7, 5 e 3 para os valores de DFZ determinados a 436, 525 e 620 nm, respectivamente, o que representa uma média em torno de 13 vezes maior que o limite estabelecido por este padrão internacional. Os valores obtidos evidenciam a necessidade de um tratamento visando a remoção de cor do efluente antes de seu lançamento em um corpo hídrico receptor.

O espectro UV-VIS do efluente bruto é mostrado na Figura 4, a seguir. Observou-se, na região do visível, uma banda ampla entre 350 e 600 nm, sem ser possível distinguir um pico de máxima absorbância. Este comportamento era esperado, devido ao fato de que o efluente têxtil industrial não se tratar de uma mistura com composição química definida, mas sim uma mistura com composição muito complexa.



**Figura 4.** Espectro de absorção UV-VIS do efluente estudado.

Os picos de absorção na região do visível correspondem às substâncias que conferem coloração ao efluente. Observa-se, também, que na região do ultravioleta, os valores de absorbância do efluente bruto ultrapassa o valor de 4,000. Esta região do espectro corresponde a outras substâncias da composição dos efluentes, como por exemplo, a absorção de compostos aromáticos.

## 8.2 ESTUDO DA REMOÇÃO DE COR: PLANEJAMENTO FATORIAL

Os ensaios com reagente de Fenton objetivaram avaliar a melhor dosagem de reagentes, peróxido de hidrogênio e ferro II, para o tratamento do efluente, bem como o pH inicial ótimo para a condução dos experimentos. A remoção de cor foi avaliada em termos de

percentual de remoção de cor (% remoção) calculado a partir da Equação 5. Observou-se que os percentuais de remoção de cor obtidos nos ensaios realizados, após o tempo de 120 minutos, foram da ordem de -27,9 a 86,8 % em 436 nm, de 24,5 a 94,5 % em 525 nm e de 41,9 a 97 % em 620 nm, com destaque para os ensaios 2 e 4, nos quais foram obtidos os maiores valores para remoção em todos os comprimentos de onda. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Matriz de planejamento de experimentos contendo a codificação das variáveis para cada ensaio, bem como a resposta obtida para o percentual de remoção nos comprimentos de onda estudados.

Ensaio	Condições experimentais			Variável resposta		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	% remoção (436 nm)	% remoção (525 nm)	% remoção (620 nm)
1	-1	-1	-1	49,8	56,7	71,0
2	+1	-1	-1	86,8	94,5	97,0
3	-1	+1	-1	52,4	60,1	71,5
4	+1	+1	-1	85,9	94,4	96,0
5	-1	-1	+1	8,4	30,5	41,9
6	+1	-1	+1	-27,9	24,5	42,9
7	-1	+1	+1	25,9	48,2	48,5
8	+1	+1	+1	-20,3	32,7	43,9
9	0	0	0	19,2	51,2	58,1
10	0	0	0	16,4	45,4	50,0
11	0	0	0	18,0	56,3	72,5

Neste planejamento, as variáveis codificadas como X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> e X<sub>3</sub> são, respectivamente, a concentração de Fe<sup>2+</sup>, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH e os valores dos níveis são como explicados no item 7.3.1.

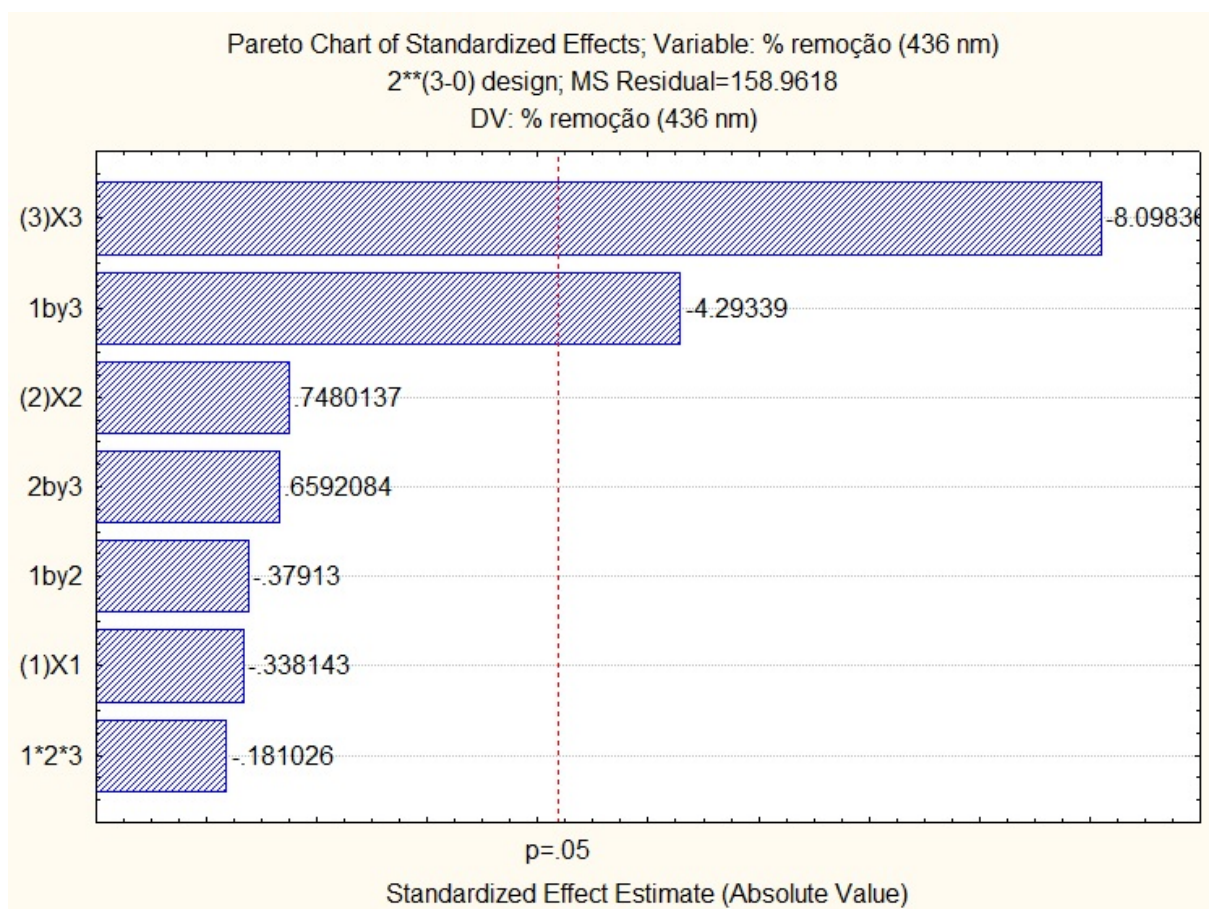
As expressões que relacionam as variáveis codificadas com as variáveis originais são apresentadas nas expressões abaixo:

$$X_1 = \frac{[Fe^{2+}] - 50}{25} \quad (\text{Equação 7})$$

$$X_2 = \frac{[H_2O_2] - 1000}{500} \quad (\text{Equação 8})$$

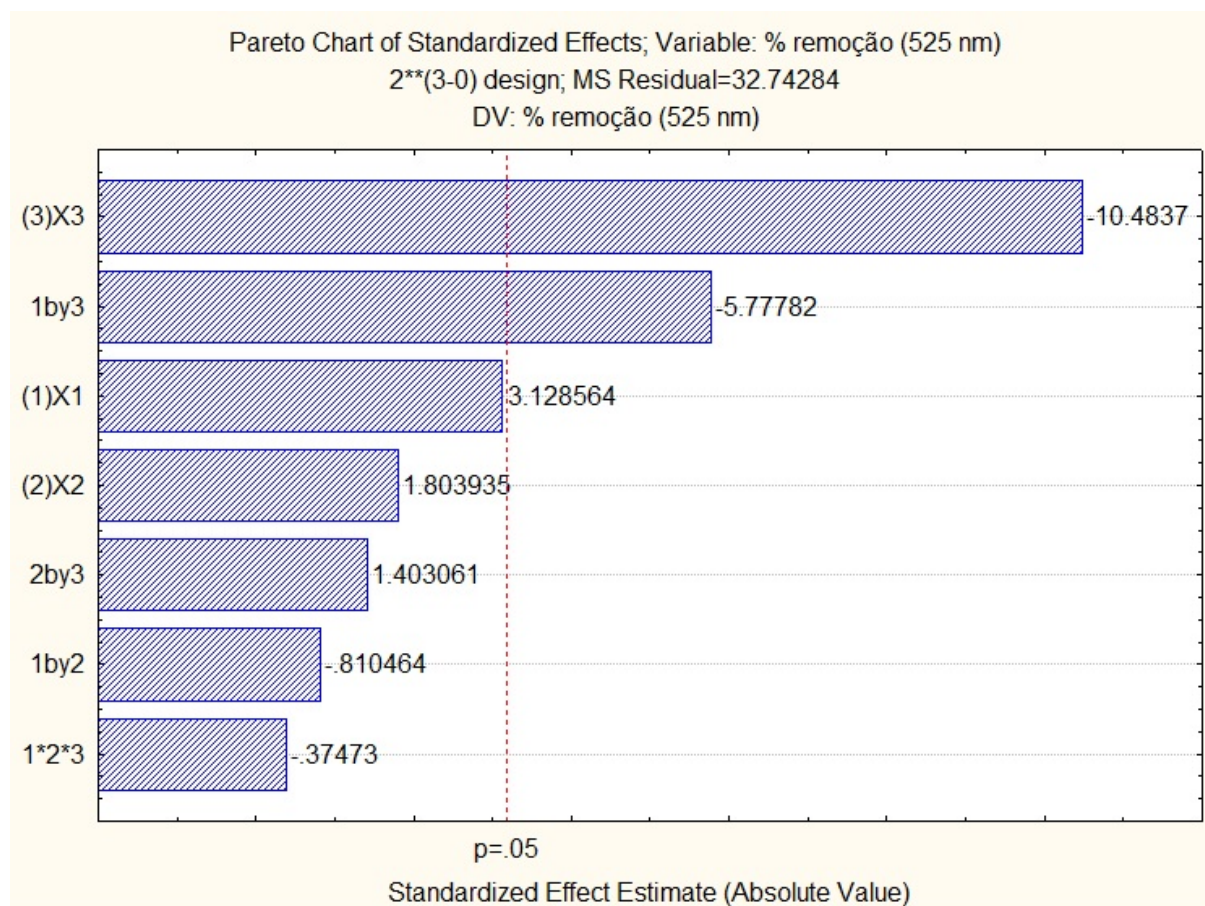
$$X_3 = \frac{pH_0 - 7}{4} \quad (\text{Equação 9})$$

As análises estatísticas do planejamento experimental foram realizadas com o auxílio do software *Statistica*<sup>®</sup> versão 7. Uma das análises realizadas é a significância estatística dos parâmetros estudados, que pode ser obtida a partir da análise do diagrama de Pareto. Com esta análise pode-se inferir qual parâmetro (ferro II, peróxido, pH ou a interação entre esses dois destes fatores ou até mesmo a interação entre os três) tem maior contribuição na remoção de cor. Os diagramas de Pareto obtidos para os três comprimentos de onda são representados nas Figuras 5, 6 e 7. O nível de confiança adotado nestas análises é de 95% (ou significância de 5%), como é de praxe na literatura, o que significa dizer que se um fator for considerado estatisticamente significativo, temos 95 % de probabilidade de aceitar esta hipótese sendo ela verdadeira. Um efeito é estatisticamente significativo se  $p > 0.05$ .

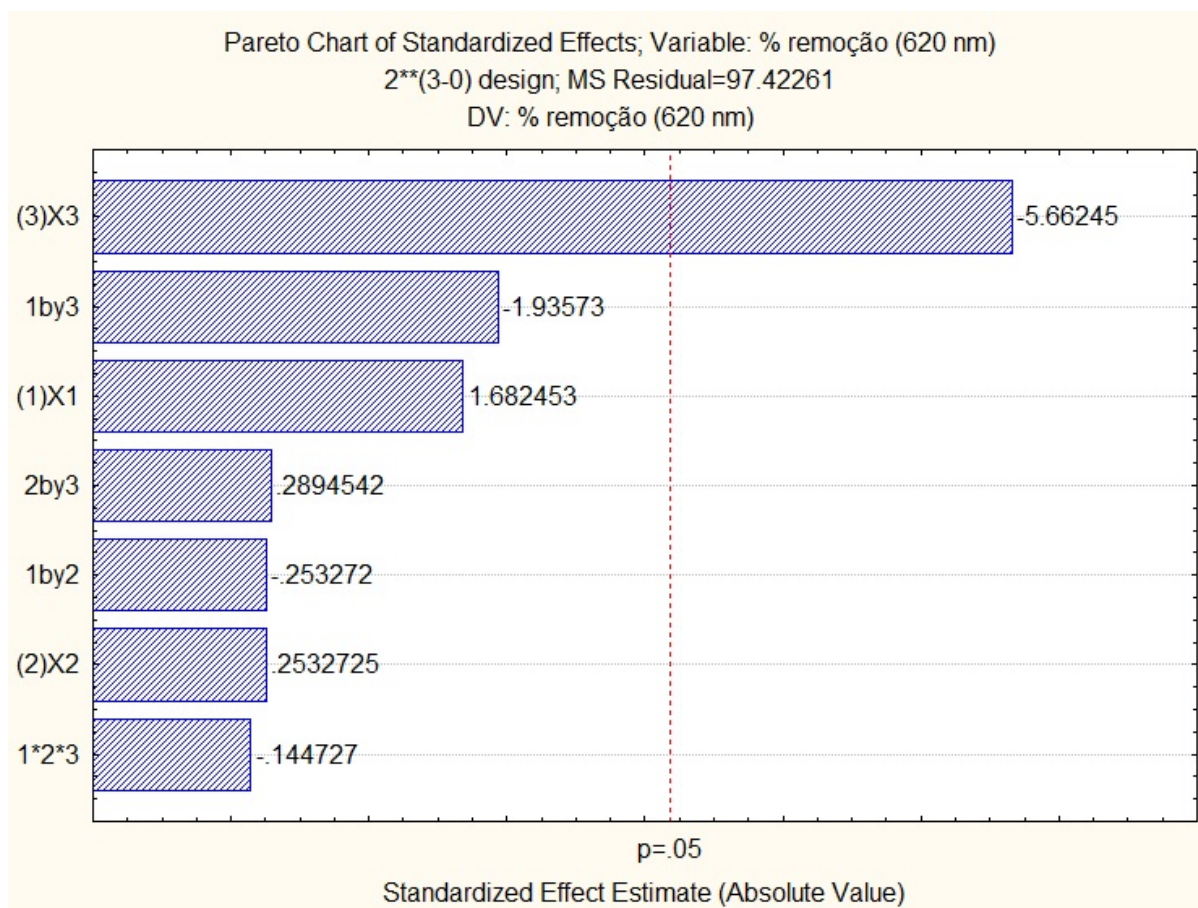


**Figura 5.** Gráfico de pareto para avaliação da influência das variáveis concentração de íons ferrosos ( $X_1$ ),

concentração de peróxido ( $X_2$ ), pH inicial ( $X_3$ ) e seus efeitos de interação (1 by 3, 2 by 3, 1 by 2, 1\*2\*3) no percentual de cor do efluente têxtil a 436 nm.

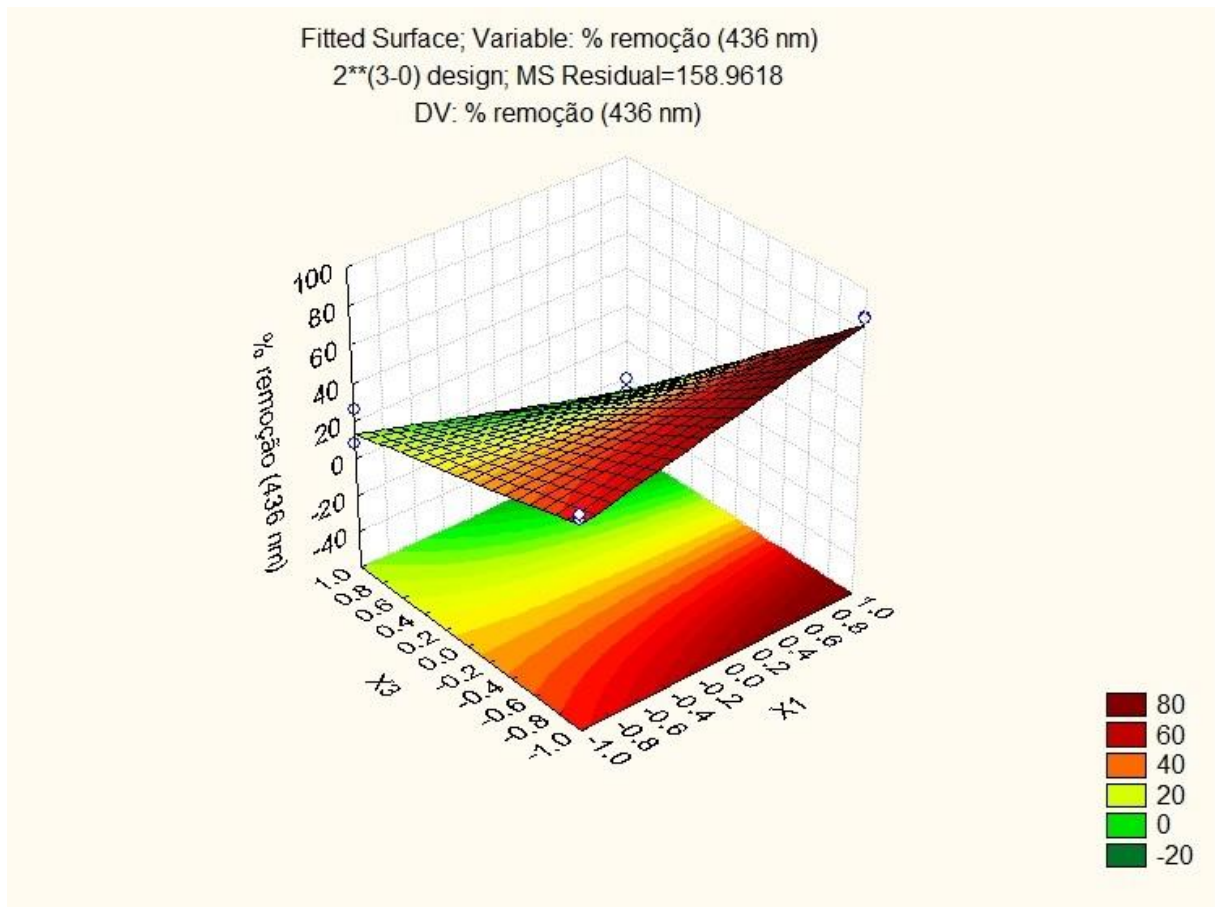


**Figura 6.** Gráfico de pareto para avaliação da influência das variáveis concentração de íons ferrosos ( $X_1$ ), concentração de peróxido ( $X_2$ ), pH inicial ( $X_3$ ) e seus efeitos de interação (1 by 3, 2 by 3, 1 by 2, 1\*2\*3) no percentual de cor do efluente têxtil a 525 nm.



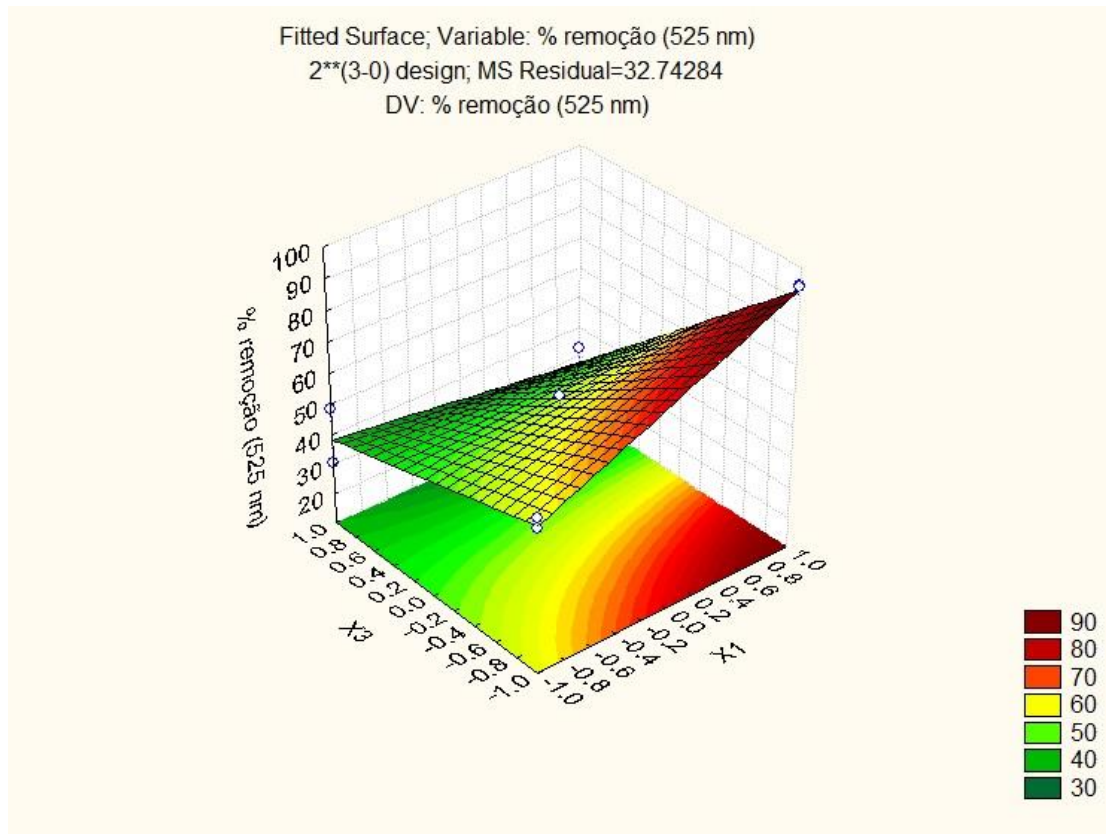
**Figura 7.** Gráfico de pareto para avaliação da influência das variáveis concentração de íons ferrosos ( $X_1$ ), concentração de peróxido ( $X_2$ ), pH inicial ( $X_3$ ) e seus efeitos de interação (1 by 3, 2 by 3, 1 by 2, 1\*2\*3) no percentual de cor do efluente têxtil a 620 nm.

É possível observar nas figuras 5, 6 e 7, respectivamente, que a um nível de confiança de 95 % (ou significância de 5%), na faixa de reagentes estudadas, que o pH foi o único fator com significância estatística nos três comprimentos estudados. Em 436 e 525 nm a interação entre pH inicial da amostra e a dosagem de íons ferrosos foi estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95%. Em nenhum dos ensaios, a concentração de peróxido ou a interação deste fator com os demais foi estatisticamente significativa. Desta forma, podemos inferir que na faixa estudada, apenas a concentração de íons ferrosos e o pH foram relevantes para o parâmetro analisado. Outras ferramentas utilizadas para subsidiar melhor a avaliação da influência dos parâmetros estudados é a análise da superfície de resposta, mostrada nas Figuras 8, 9 e 10 a seguir. Em cada uma das figuras foi plotada a dependência do percentual de remoção de cor em função das variáveis estaticamente significativas. O valor da concentração de peróxido para a construção das curvas foi fixado no nível 0. O coeficiente de determinação,  $R^2$ , é superior a 0,96 para todos os modelos ajustados.

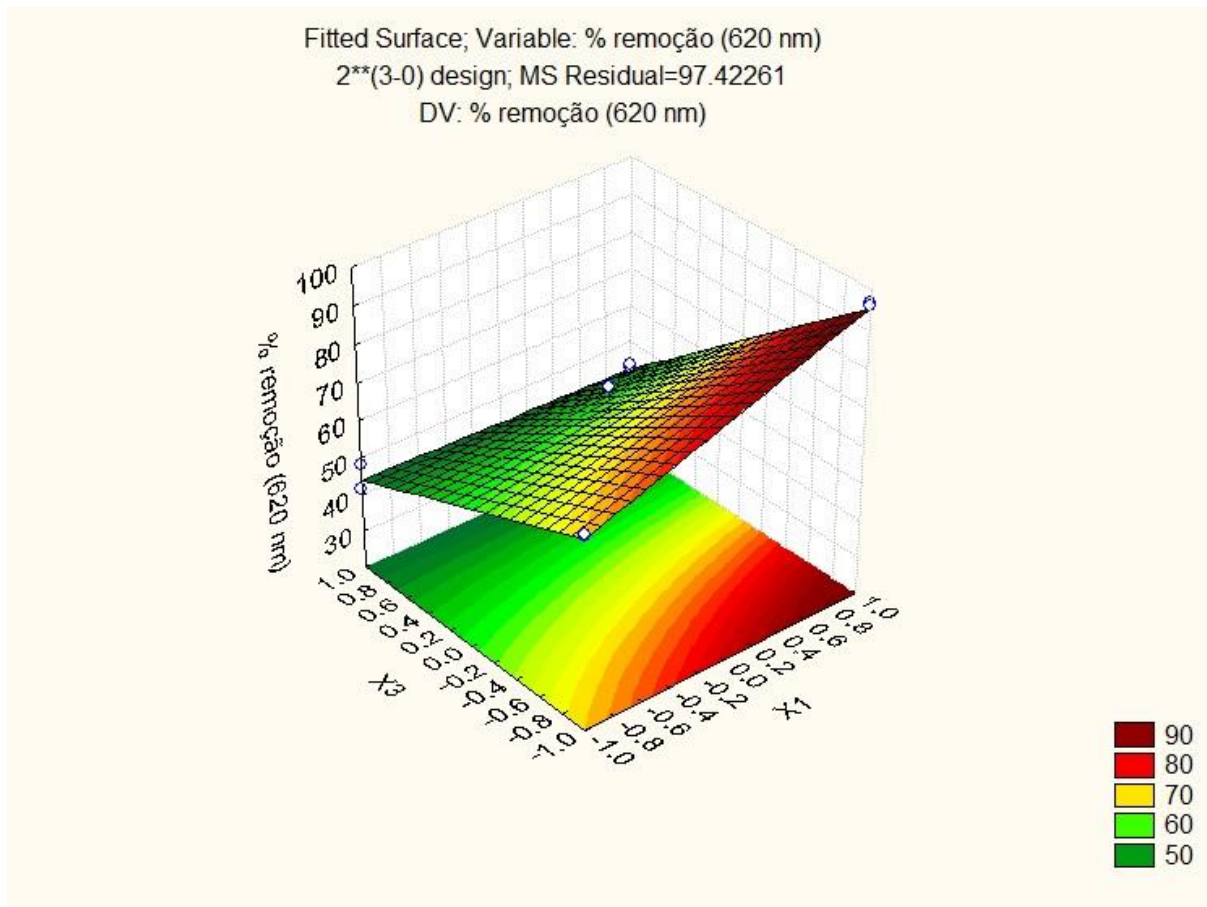


**Figura 8.** Análise da superfície de resposta para o parâmetro percentual de remoção de cor a 436 nm, em função das variáveis codificadas  $X_1$  (concentração de íons ferrosos) e  $X_3$  (pH inicial).





**Figura 9.** Análise da superfície de resposta para o parâmetro percentual de remoção de cor a 525 nm, em função das variáveis codificadas  $X_1$  (concentração de íons ferrosos) e  $X_3$  (pH inicial).



**Figura 10.** Análise da superfície de resposta para o parâmetro percentual de remoção de cor a 620nm, em função das variáveis codificadas  $X_1$  (concentração de íons ferrosos) e  $X_3$  (pH inicial).

Apesar de as figuras 8, 9 e 10 serem ligeiramente diferentes, a análise de todas elas conduzem às mesmas conclusões. Verifica-se que os menores valores de percentual de cor foram obtidos quando os experimentos foram conduzidos em pH elevado, enquanto que os maiores valores foram obtidos quando os experimentos foram conduzidos em pH baixo. Este resultado encontrado está de acordo com a literatura, que aponta como pH ótimo para a realização da degradação de corantes com pH em torno de 3 (MARTINS, 2011; GUEDES, 1998). Em pH elevado, pode ocorrer a transição do íon ferroso hidratado para espécies coloidais férricas, que ocasionam a perda da eficiência do tratamento. Além disso, suspeita-se que em pH altos pode ocorrer a formação de substâncias que possuem absorvância maior do que as substâncias presentes no efluente bruto e que não podem ser eliminadas por centrifugação (como partículas coloidais, por exemplo), o que poderia explicar os percentuais negativos de remoção observados no comprimento de 436 nm.

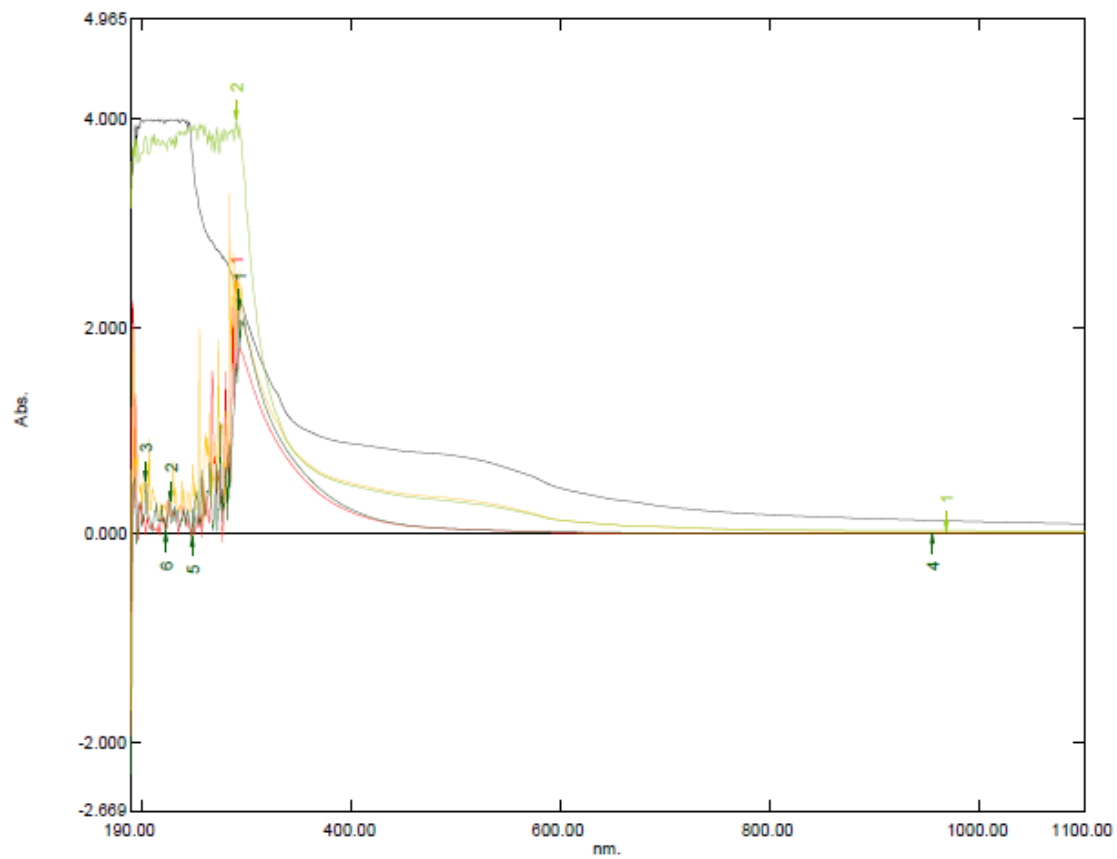
É possível também verificar que não foi possível determinar as condições ótimas do processo a partir do planejamento estudado, pois não se observa uma curvatura da superfície de resposta em um ponto ótimo. Entretanto, as superfícies de resposta revelam uma direção da condição otimizada para o processo, que pode ser alcançada com a realização de outros planejamentos experimentais sequenciais. Os maiores valores para o percentual de remoção de cor foram obtidos para o nível mais baixo de pH e mais alto da concentração de íons ferrosos. Como o pH já está amplamente estudado na literatura e este trabalho confirmou o comportamento reportado, sugere-se que os planejamentos sequenciais poderiam ser realizados em  $\text{pH} = 3$ , com aumento na faixa de estudo da concentração de íons ferrosos. Como foi encontrado que a concentração de peróxido não possui significância estatística para o parâmetro estudado, talvez pudesse ser incluída como nova variável de estudo: a razão entre a concentração dos íons ferros e concentração do peróxido, que pode ser uma variável mais relevante para o estudo conforme apontam alguns autores (MARTINS, 2011).

### 8.3 TENDÊNCIA DA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR

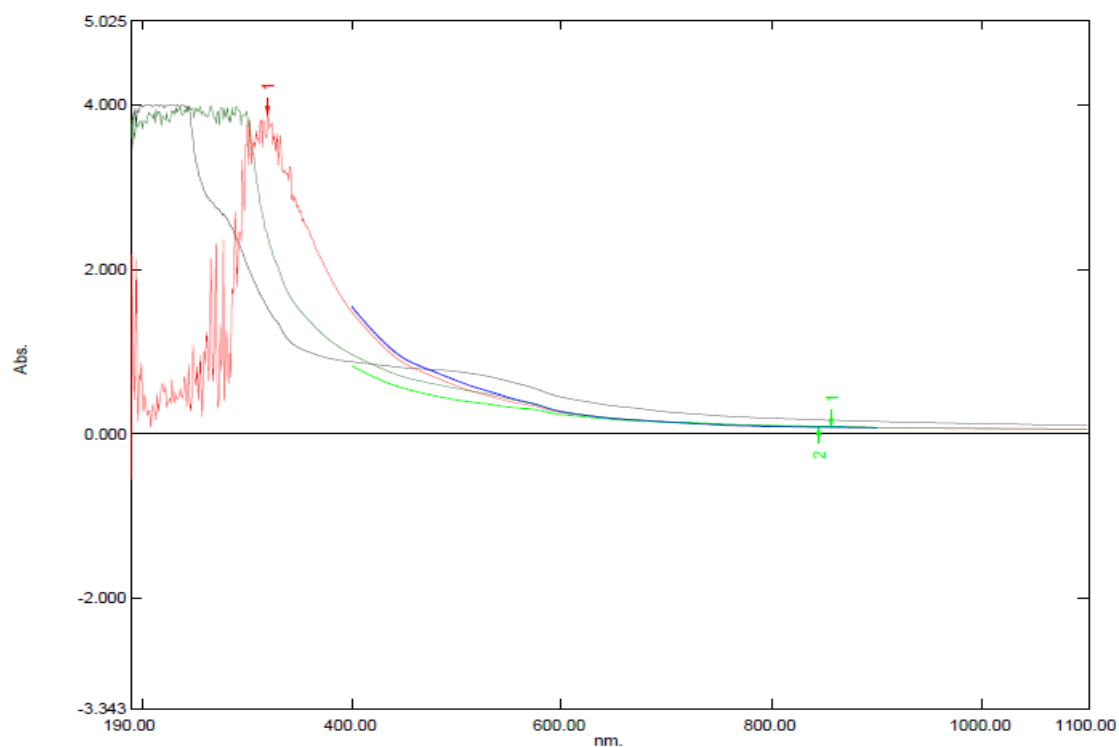
As alíquotas coletadas nos intervalos de tempo, como mencionadas no item 7.4 foram submetidas a análises de varredura espectral, a fim de acompanhar o perfil de absorção do corante na região do UV visível no decorrer da reação de Fenton.

Nas figuras 11, 12 e 13 a seguir são apresentados os espectros de varredura dos ensaios realizados conforme delineado no planejamento experimental, após o tempo de 120 minutos de reação, em que é possível verificar a diminuição do valor da absorbância no efluente tratado em relação ao efluente bruto em todo o espectro UV-VIS para a maioria dos ensaios realizados. A Figura 11 ilustra uma comparação entre o espectro do efluente bruto e o espectro final dos experimentos de 1 a 4, realizados em  $\text{pH} = 3$ . A Figura 12 ilustra uma comparação entre o espectro do efluente bruto e o espectro final dos experimentos de 5 a 8, realizados em  $\text{pH} = 11$ . Já a figura 13 mostra a comparação entre o espectro do efluente bruto e os espectros dos pontos centrais, experimentos de 9 a 11, realizados em  $\text{pH} = 7$ .

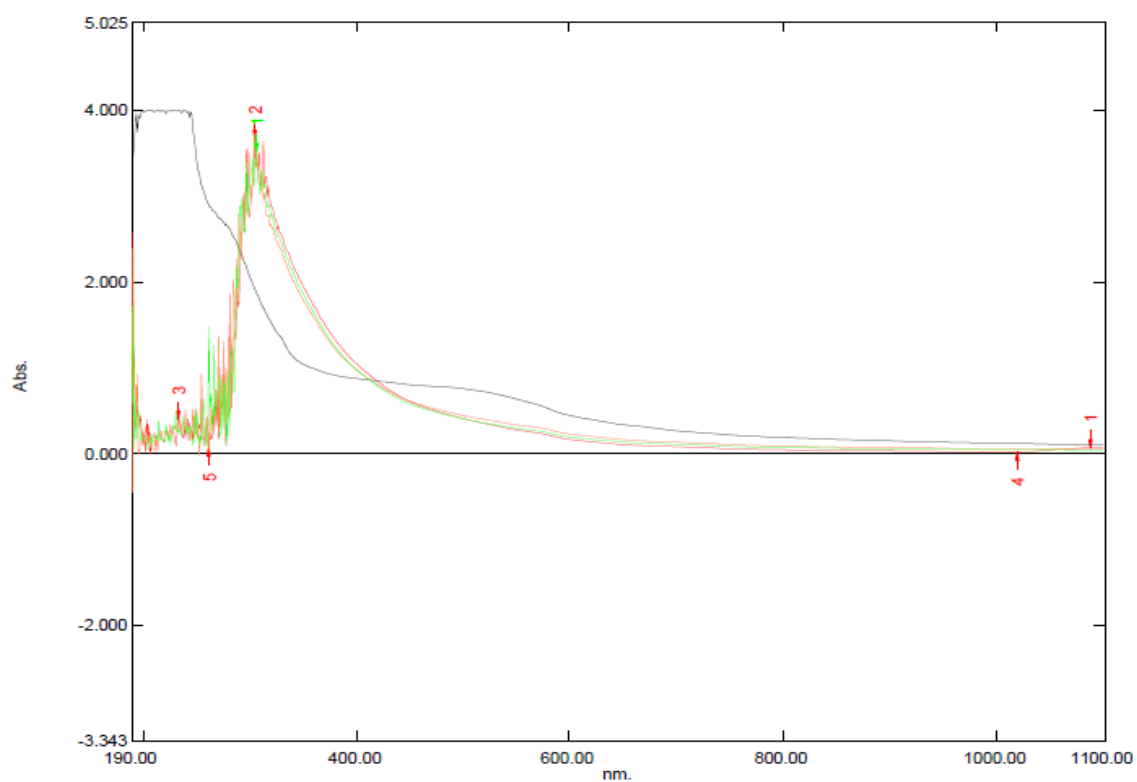
## 8.4 ESTUDO DA REMOÇÃO DE COR: TENDÊNCIA CINÉTICA



**Figura 11.** Curva de varredura para o corante bruto (curva preta) e curvas dos 120 minutos de tratamento em pH = 3; A curva alaranjada refere-se ao ensaio 1, vermelha refere-se ao ensaio 2, verde claro refere-se ao ensaio 3, verde escuro refere-se ao ensaio 4.

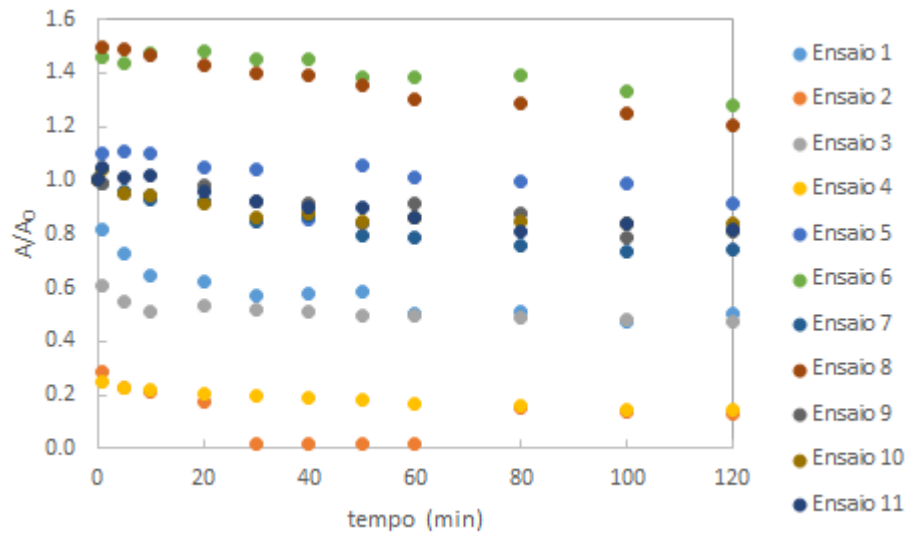


**Figura 12.** Curva de varredura para o corante bruto (curva preta) e curvas dos 120 minutos de tratamento em  $\text{pH} = 11$ ; verde escuro refere-se ao ensaio 5, azul refere-se ao ensaio 6, verde claro refere-se ao ensaio 7, vermelha refere-se ao ensaio 8.

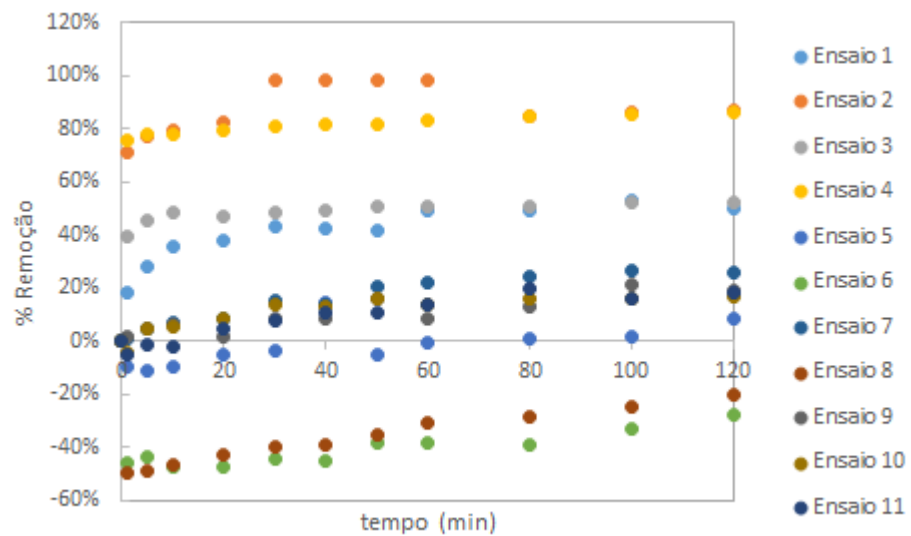


**Figura 13.** Curva de varredura para o corante bruto (curva preta) e curvas dos 120 minutos de tratamento em  $\text{pH} = 7$  (pontos centrais); verde refere-se ao ensaio 9, alaranjado refere-se ao ensaio 10, vermelha claro refere-se ao ensaio 11.

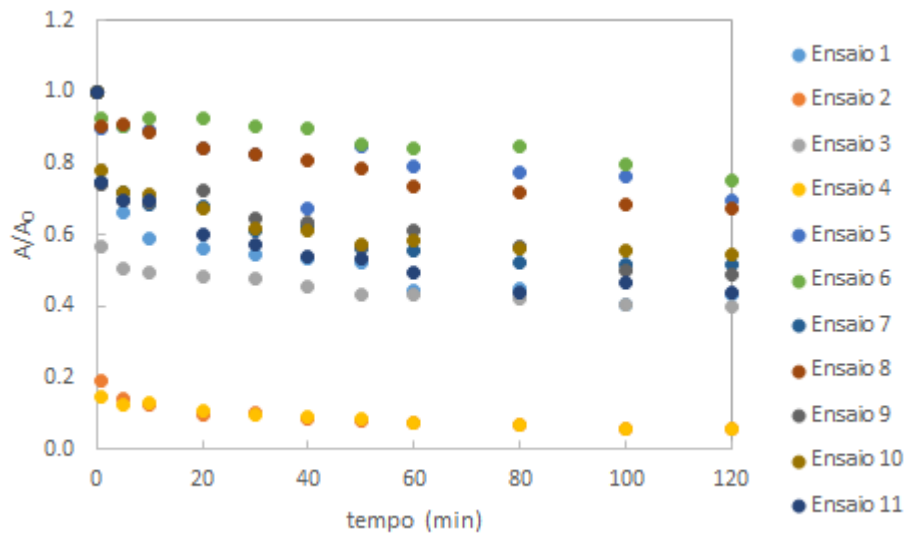
As figuras a seguir ilustram a tendência da remoção cinética de cor. As análises foram realizadas mediante a análise do comportamento das seguintes variáveis:  $DFZ/DFZ_0$  ( $A/A_0$ ) e percentual de remoção de cor.



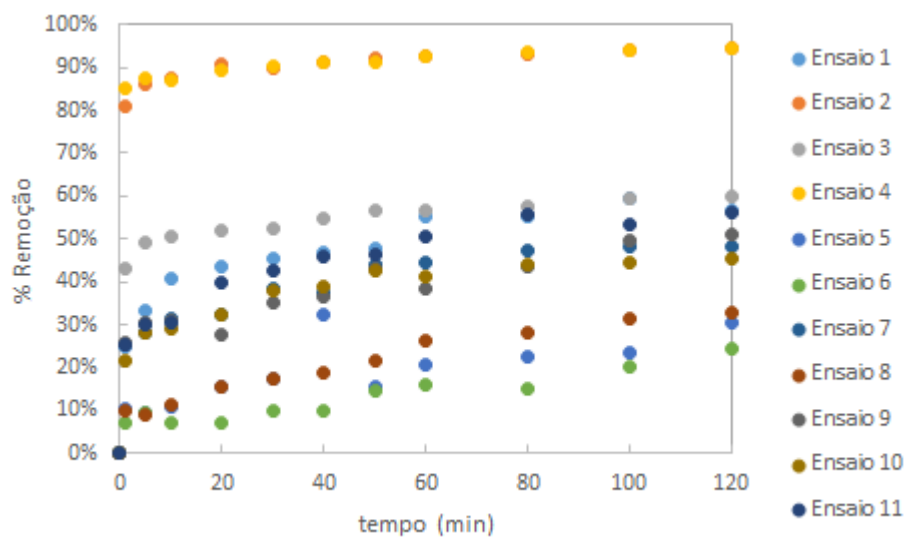
**Figura 14.** Cinética de remoção de cor do efluente têxtil industrial em 436 nm.



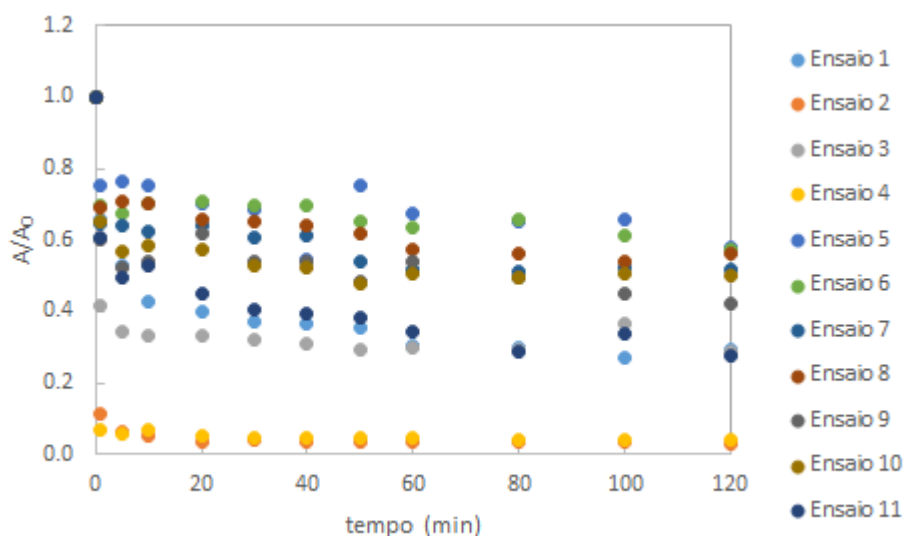
**Figura 15.** Percentual de remoção de cor do efluente em 436 nm.



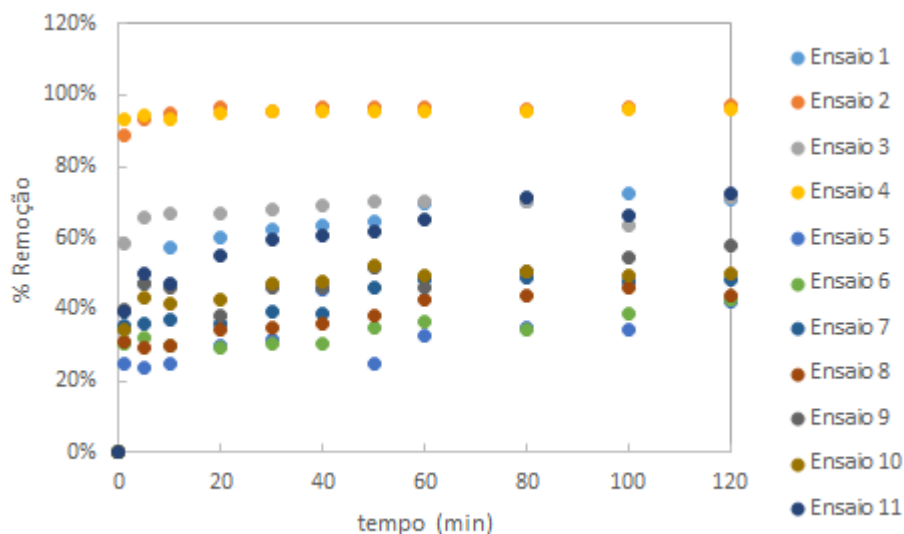
**Figura 16.** Cinética de remoção de cor do efluente têxtil industrial em 525 nm.



**Figura 17.** Percentual de remoção de cor do efluente em 525 nm.



**Figura 18.** Cinética de remoção de cor do efluente têxtil industrial em 620 nm.



**Figura 19.** Percentual de remoção de cor do efluente têxtil industrial em 620 nm.

A partir das Figuras 14 a 19, pode-se verificar que os resultados obtidos mostram que a reação realizada em  $\text{pH} = 3$  chegou à valor de remoção de cor maior e mais rapidamente e que os valores mais baixos de remoção foram obtidos para aqueles em que o  $\text{pH}$  era mais elevado, como já observado no planejamento experimental. Os ensaios que tiveram maior remoção de cor foram o 2 e 4, que foram os ensaios conduzidos em  $\text{pH} = 3$  e valores mais altos de íons ferrosos. Observou-se um padrão relacionado à remoção de cor em ensaios onde haviam características semelhantes, como por exemplo os ensaios 2 e 4 que diferem apenas na



taxa de peróxido de hidrogênio disponível para a reação. Os experimentos, apesar de alternarem os seus valores tanto na quantidade de peróxido de hidrogênio quanto na quantidade de ferro, também apresentam um comportamento semelhante quando se observa a remoção de cor de ambos.

Nota-se que o valor do pH é relevante à remoção de cor do efluente. Nos ensaios em que o pH era elevado, houve uma remoção de cor menor, o aumento da absorbância do meio é dado em razão da geração de substâncias com menores potenciais de redução ( $E^0$ ) como o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ), o qual possui menor potencial de redução ( $E^0 = 1,42 \text{ V}$ ) quando comparado ao radical hidroxila ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ), prejudicando o processo de degradação, segundo a reação 7 ou devido a transição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  hidratados para espécies coloidais férricas  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Os menores valores finais de DFZ alcançados, após 120 minutos de reação foram de  $10,8 \text{ m}^{-1}$  para 436 nm,  $3,9 \text{ m}^{-1}$  para 525 nm e  $1,2 \text{ m}^{-1}$  para 620 nm.

Os resultados obtidos indicam que o efluente tratado, utilizando a reação de Fenton em  $\text{pH} = 3$  e concentração de íons ferrosos igual a 75 mg/L, atingiu o padrão de lançamento alemão para os valores de DFZ após 5 minutos para o comprimento de onda 620 nm, após 80 minutos para o comprimento de onda 525 nm e não atingiu o padrão de lançamento até 120 minutos de reação. Para as demais condições estudadas, não foi possível atingir os valores limites estabelecidos pela norma. É possível que com a condução dos experimentos em condições otimizadas, os valores estabelecidos pela norma possam ser atingidos em tempos menores de duração da reação.

## 9 CONCLUSÃO

É evidente que os processos de tratamento de efluentes têm importância na minimização do impacto que as atividades econômicas da sociedade humana causam no ambiente e continuarão sendo necessários enquanto houver geração deste tipo de resíduos. Outras soluções com relação aos efluentes podem incluir, quando possível, a redução da geração do efluente, a eliminação da fonte poluidora e a utilização de corantes menos agressivos e mais facilmente degradáveis.

Com relação aos resultados obtidos neste trabalho, pode-se elencar algumas conclusões, apresentadas a seguir.

O efluente estudado, proveniente de uma indústria têxtil, apresenta uma composição bastante complexa e pH elevado. Desta forma, alternativas de tratamento que necessitam uma redução do pH para otimização do processo, como os processos oxidativos avançados, apresentam a necessidade de uma etapa de acidificação do meio anterior à sua realização. Além disso, o efluente bruto apresentou um índice de cor em torno de 13 vezes maior do que o estabelecido por normas internacionais. Este padrão internacional foi utilizado para comparação, uma vez que não há um limite estabelecido pela legislação brasileira para este parâmetro. Os valores obtidos evidenciam a necessidade de um tratamento visando a remoção de cor do efluente antes de seu lançamento em um corpo hídrico receptor.

O planejamento de experimentos bem como a avaliação da superfície de resposta e do gráfico de contorno, gerados pelo software *Statistica*, apontaram o pH do meio como o principal fator de influência na remoção da cor utilizando a reação de Fenton, sendo que os melhores resultados, após 120 minutos de reação foram obtidos com pH = 3, em que a remoção de cor obtida foi em torno de 90%. Este resultado obtido está plenamente em acordo com a literatura. Em pH elevado (pH = 11), a remoção de cor não atingiu 50%. Estatisticamente, melhores resultados na remoção de cor podem ser obtidos com maiores concentrações de íons ferrosos e a concentração de peróxido de hidrogênio, na faixa estudada, não possui efeito estatisticamente significativo, levando a estudos futuros que possam indicar a menor concentração possível de peróxido de hidrogênio a reação sem afetá-la, como um todo. Não foi possível obter as condições ótimas para o processo a partir do planejamento experimental realizado, mas foi possível obter a direção da condição otimizada para o processo, que pode ser alcançada com a realização de outros planejamentos experimentais sequenciais.

Observou-se ainda que em pH elevado pode ter ocorrido a formação de substâncias com absorvância maior que as presentes originalmente no efluente, como, por exemplo, espécies coloidais férricas, que, além de ocasionarem perda da eficiência do tratamento, acarretaram em valores negativos de remoção percentual de cor.

Os resultados obtidos indicam que o efluente tratado, utilizando a reação de Fenton em pH = 3 e concentração de íons ferrosos igual a 75 mg/L, atingiu o padrão de lançamento alemão para os valores de DFZ após 5 minutos para o comprimento de onda 620 nm, após 80 minutos para o comprimento de onda 525 nm e não atingiu o padrão de lançamento até 120 minutos de reação. Para as demais condições estudadas, não foi possível atingir os valores limites estabelecidos pela norma. É possível que com a condução dos experimentos em condições otimizadas, os valores estabelecidos pela norma possam ser atingidos em tempos menores de duração da reação.

Com relação à formação de lodos, grandes volumes não são formados após o tratamento através da reação de Fenton, entretanto, uma caracterização do lodo formado mostra-se importante, devido à necessidade de disposição. Um lodo mineralizado com baixas concentrações de contaminantes deverá ter disposição facilitada e o volume reduzido leva à redução dos custos de disposição. A toxicidade é um aspecto importante quando se discutem processos oxidativos avançados.

Os estudos efetuados permitem concluir que a reação de Fenton é eficaz na redução de coloração, porém mostram que as condições de processo não estão ainda otimizadas. Para isto, faz-se necessário a realização de planejamento experimentais sequenciais para a determinação das melhores condições nas variáveis visando a remoção de cor. Outros fatores e/ou condições podem ser incorporadas no estudo da remoção de cor pela reação de Fenton (razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ , temperatura), bem como o estudo de outros parâmetros para uma avaliação mais global da eficiência do processo, como demanda química e demanda bioquímica de oxigênio e ecotoxicidade do efluente tratado.

## REFERÊNCIAS

- BALAMURUGAN, B.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. **Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using Halomonas sp.** Bioresource Technology 102, Krishnankoil, 2011, 63656369.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. **Microbial decolorization containing effluents: a review.** Bioresource Technology 58, 1996, 217-227.
- BARKA, N.; ASSABBANE, A.; NOUNAH, A.; LAANAB, L.; ICHOU, Y. A. **Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent.** Desalination 2009, 235, 264–275.
- BECHTOLD, T.; TURCANU, A.; SCHROR, W. **Electrochemical decolourization of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes, Diamond Relat. Mater.** 15, 2006, 1513-1519.
- CASTRO, J. P.; FARIA, P. **Oxidação química com reagente de fenton.** Universidade do Porto, 2001.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. **Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes.** Química Nova. 29. 2006.
- CISNEIROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. - **Photodegradation of an azo dye of the textile industry.** Chemosphere, 2002, 393-399.
- DIN EN ISO 7887: 1994. **Water Quality – Examination and determination of Colour.**
- DINIZ, L. M. **Avaliação do reagente de Fenton e Foto-Fenton na remoção de matéria orgânica e toxicidade em um efluente hospitalar.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Belo Horizonte, 2015.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes. En: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea,** 2001.
- FENTON, H. J. H.; *J. Chem. Soc.* 1894, 65, 899.
- FERREIRA, P. C. **Remoção de corantes de efluente têxtil por zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante e avaliação dos efeitos tóxicos.** 2015. Tese (Doutor em Ciências) Setor – Tecnologia Nuclear. ipen Autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.** Environment International, 2004, 953-971.

GANODERMAIERI, G., CENNAMO, G., SANNIA, G. **Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system.** *Enzyme and Microbial Technology* 36, 2005, 17-24.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, n.3-4, p. 553-597, 2004.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis.** Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – UNESP – Araraquara – São Paulo. *Rev. Química Nova*, 2000.

GUEDES, A. M. F. M. **Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às Águas de Cozimento da Cortiça.** 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Processos Químicos) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Universidade do Porto, Porto, 1998.

HABER, F.; WEISS, J.; **Proc. Royal Soc.** London 1934, 147, 332.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** Califórnia: Michelson Laboratory, 2012.

HOPPER, P. **Tratamento de efluentes de indústrias têxteis utilizando processos oxidativos avançados.** Repositório Institucional da UFPE, 2007.

INOUE, F. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação quantitativa de corantes têxteis em efluentes industriais.** Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

KAMIDA, H. M., DURRANT, L. R., Monteiro, R. T. R., Armas, E. D. **Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*.** *Química Nova*, São Paulo, v. 28, 2005.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturas industriais através de processo de oxidação avançada.** Dissertação de Mestrado, Universidade do Paraná, Curitiba, 2004.

KARADAG, D.; AKGUL, E.; TOK, S.; ERTURK, F.; KAYA, M. A.; TURAN, M. **Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites.** *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 2436–2441.

KAUSHIK, P.; MALIK, A. **Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential.** *Environment International* 35, 2009, 127-141.

KHRAISHEH, M. A. M.; AL-GHOUTI, M. A.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. **Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite.** *Water Res.* 2005, 39, 922–932.

- KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. **Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 1999.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Revista Química Nova, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.
- LOPEZ, M.J.; GUIADO, M.C.; VARGAS-GARCIA; ESTRELLAS, F.S.; MORENO, J. **Decolorization of industrial dyes by lignolytic microorganisms isolated from composting environment**. Enzyme and Microbial Technology 40, 2006, 42-45.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. **Decolorization of the azo dye Reactive Black 270 Eng Sanit Ambient | v.16 n.3 | jul/set 2011 | 261-270** Martins, L.M. et al **5 by Fenton and photo-Fenton oxidation**. Dye and Pigments, v. 71, p. 236-244, 2006.
- LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. **Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida**. A e A, 2012.
- MARMAGNE, O.; COSTE, C. **Color removal from textile plant effluents**. American Dyestuff Reports, 85, 1996.
- MARQUES, F. P. F. M. **Tecnologias de aplicação de pinturas e patologias em paredes de alvenaria e elementos de betão**. 2013. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). UL. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2013.
- MARTINS, L. M. et al . **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC**. Engenharia. Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro , v. 16, n. 3, p. 261-270, Sept. 2011 . Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522011000300009&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522011000300009&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 22 Ago. 2016
- MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, Á. S.; MOREIRA, R. F. P. M. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol U**. Eng. Sanit. Ambient. vol.16 no.3 Rio de Janeiro. 2011
- MATTAR, M. S.; COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. **Bioadsorbents utilization in dyes removal from textile industry effluents**. Revista Analytica, 2013.
- MEDEIROS, A. M. **Determinação de sólidos solúveis totais em sucos de laranja comerciais utilizando espectroscopia e calibração multiderivada**. 2014. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.
- NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. **Processos Oxidativos Avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes**. Engenharia Sanitária e Ambiental, 3, 3, 97-100, 1998.
- NOGUEIRA R. F. P; TROVÓ A. G.; SILVA M. R. A.; VILLA R. D. OLIVEIRA M. C. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton**. Quím. Nova vol.30 no.2 São Paulo. 2007

OLIVEIRA, M. V. P. **Aplicações de estudos bioquímicos quantitativos em ciências biológicas e da saúde**. Capa, v. 2, 2012.

O'NEILL, C., HAWKES, F.R., HAWKES, D.L., LOURENCO, N.D., PINHEIRO, H.M., DELEE, W. J. 1999. "**Chem. Technol. Biotechnol**" 74.

PARKER, G. **Atlas Verbo de História Universal**. Lisboa, São Paulo: Verbo, 1997. p. 10-11.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; **Chemosphere**, 58, 1107. 2005.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes têxteis: uma revisão**. Holos, 2013, 1807-1600.

PEREIRA, L.; ALVES, M. **Dyes: Environmental impact and remediation. In: Environmental Protection Strategies for Sustainable Development Strategies for Sustainability**. A Malik, E. Grohmann, eds., Springer, 2012, 111-162.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. **Ferro Zero: Uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes**. Química Nova, v. 28, p. 130 – 136, 2005.

PAROLIN, F. **Estudo, otimização e aplicação de microondas acoplado ao processo oxidativo avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV na degradação da tartrazina**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Setor de Química Analítica. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor Químico, Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

RIBEIRO, F. W. P.; OLIVEIRA, S. N.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; MACARO, L. H.; MATOS, R.; SOUZA, E. C. P.; LANZA, M. R. V. **Electrodegradation of Ponceau 2R using dimensionally-stable anodes and Ti/Pt**. Química Nova, São Paulo, v. 36, 2013.

ROCHA, J.C.; ROSA, A. H. CARDOSO, A. A. **Introdução a química ambiental**. Edição 2, 2009, 56.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

ROULIA, M.; VASSILIADIS, A. A. **INTERACTIONS BETWEEN C.I. Basic Blue and aluminosilicate sorbents**. J. Colloid Interface Sci. 2005, 291,37–44.

Sebrae/SC. **Santa Catarina em Números: têxtil e confecção / Sebrae/SC**. Santa Catarina, Florianópolis, Sebrae/SC, 2010. 59 p .

SELCUK, H. **Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes**. Dyes Pigments 64, 2005.

SOMENSI, C. A.; SIMIONATTOA, E. L.; BERTOLI, S. L.; WISNIEWSKI, A. Jr.; RADETSKI, C. M. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo, v. 175, n. 01-03, p. 235-240. 2010.

SOMENSI, C. A. **Tratamento de efluentes hospitalares: uso de parâmetros físico-químicos, microbiológicos e ecotoxicológicos na avaliação da eficiência da ozonólise e da associação sonólise/ozonólise**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Setor de Tecnologia e Gestão Ambiental. Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2013.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados conceitos teóricos**. Caderno Temático, v. 3, 2004.

VACCHI, F. I. Eco. **Genotoxicidade do corante comercial CI Disperse Red 1 e seus subprodutos clorados**. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Setor de Tecnologia para o Ambiente, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

VANDERVIVERA, P.C.; BIANCHI, R.; VESSTRAETE, W. **Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 72, 1998, 289-302.

WEISS, J. M. G.; RABECHINI, R. J.; FUORILLO, C. M. H. **Indústria têxtil: oportunidades para instituições de pesquisa**. **Revista de Administração**, v.28, n.1, 1993.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. - **O descarte dos corantes têxteis**. *Ciência hoje*, 2001, 61-64.