

INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE - *CAMPUS* ARAQUARI
ANDRE COSTA BATTISTI, JÉSSICA SARDÁ ALBERTON, LETÍCIA
MÂNICA FERREIRA GOMES, LUCAS KLUCK RAUPP, PÂMELA
EDUARDA DE OLIVEIRA

PROCESSO BIOLÓGICO E REAÇÃO DE FENTON
COMBINADOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES
TÊXTEIS

ARAQUARI/SC

2017

**ANDRE COSTA BATTISTI, JÉSSICA SARDÁ ALBERTON, LETÍCIA
MÂNICA FERREIRA GOMES, LUCAS KLUCK RAUPP, PÂMELA
EDUARDA DE OLIVEIRA**

**PROCESSO BIOLÓGICO E REAÇÃO DE FENTON
COMBINADOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES
TÊXTEIS**

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

2017

RESUMO

As indústrias têxteis geram grande quantidade de efluentes, que quando descartados incorretamente no meio ambiente causam contaminação no corpo aquático. Por esse motivo, novas pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de minimizar esses impactos. Processos biológicos e físico-químicos são utilizados para o tratamento deste tipo de efluente, mas a utilização de métodos combinados proporciona melhor eficiência. O presente trabalho objetivou o tratamento de um efluente têxtil, avaliação de sua eficiência por meio de medidas de remoção de cor e demanda química de oxigênio (DQO). Utilizou-se um método com tratamento biológico associado à técnica de reação de Fenton em condições otimizadas por meio de um planejamento experimental com delineamento composto central rotacional, que permitiu a otimização do processo e a obtenção de um modelo preditivo. A escolha da reação de Fenton se deve pela sua praticidade e baixo custo. O trabalho seguiu duas etapas: a realização do tratamento biológico, utilizando microrganismos comprovadamente eficientes na degradação de corantes, oriundos do chorume, e suplementados com um subproduto da fabricação da cachaça. Na segunda etapa, aplicou-se a reação de Fenton com as concentrações das variáveis da reação já otimizadas. Concluiu-se, com a otimização da reação de Fenton, que a quantidade de H_2O_2 utilizada no tratamento não interfere estatisticamente nos resultados, logo foi utilizada a menor concentração testada (297 mg/L), propiciando economia do reagente. Contudo, a concentração de íons ferrosos se mostrou estatisticamente relevante, sendo obtida melhor remoção de cor na concentração de 128 mg/L que foi utilizada novamente posteriormente ao tratamento biológico. Ademais, ao final do tratamento biológico e da reação de Fenton, a DQO foi diminuída em 80% e a remoção de cor foi de, aproximadamente, 100%, indicando que associação dos métodos biológico e físico-químico poderia ser utilizada com grande eficiência para o tratamento de efluente têxtil contendo corantes residuais.

Palavras-chaves: Indústria Têxtil, Processos Oxidativos Avançados, Microrganismos.

ABSTRAC

Textile industries generates a large quantity of effluents, which when disposed of incorrectly in the environment causes contamination in the aquatic body. For this reason, new research has been developed in order to minimize these impacts. Biological and physico-chemical processes are used for treating this type of effluent, but the use of combined methods provides better efficiency. The present work aimed at treating a textile effluent, evaluating its efficiency through measures to remove chemical oxygen demand (COD). A method with biological treatment associated with Fenton's reaction technique was used in conditions optimized through experimental planning with rotational central compound delineating, which allowed the process optimization and obtaining a predictive model. The choice of Fenton's reaction is due for its convenience and low cost. The work followed two stages: the realization of the biological treatment, using micro-organisms proven to be efficient in the degradation of dyes, originating from manure, and supplemented with a byproduct of the manufacture of cachaça. In the second stage, Fenton's reaction was applied with the concentrations of the reaction variables already optimized. It was concluded, with the optimization of Fenton's reaction, that the quantity of H_2O_2 used in the treatment does not interfere statistically in the results, the smallest concentration tested (297 mg/L) was used, thus providing the reagent economy. However, the concentration of ferrous ions was statistically relevant and improved color removal at the concentration of 128 mg/L which was subsequently used again to the biological treatment. Furthermore, at the end of the biological treatment and the reaction of Fenton, the cod was decreased by 80% and the removal of color was reduced in, approximately, 100%, indicating that association of biological and physico-chemical could be used with high performance to the treatment of textile effluent containing residual dyes.

Keywords: Textile Industrie, Advanced Oxidative Processes, Microorganisms.

Sumário

1 TEMA	6
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	6
2 OBJETIVO GERAL	6
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3 INTRODUÇÃO	7
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
4.1 OS CORANTES TÊXTEIS	8
4.2 A BIODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS	9
4.2.1 Chorume: um potencial poluente	9
4.2.2 Vinhoto: um subproduto industrial rico em nutrientes	10
4.2.3 Processos oxidativos avançados (reação de Fenton)	11
4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL	13
5 METODOLOGIA DA PESQUISA	14
5.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO	14
5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE FENTO .	14
5.3 ETAPA DA REAÇÃO DE FENTON (OTIMIZAÇÃO)	15
5.4 ETAPA DE BIODEGRADAÇÃO	16
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
6.1 TRATAMENTO COM REAÇÃO DE FENTON (OTIMIZAÇÃO)	17
6.2 ASSOCIAÇÃO DAS TÉCNICAS BIOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA	20
7 CONCLUSÃO	22
REFERÊNCIAS	23

1 TEMA

Tratamento de efluentes líquidos da indústria têxtil.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Tratamento de efluentes líquidos da indústria têxtil por meio de tratamento biológico associado à reação de Fenton.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a degradação de corantes de um efluente têxtil por tratamento biológico com microrganismos do chorume associado à técnica otimizada de reação de Fenton, a partir da análise dos resultados, e propor as melhores condições para a realização da reação de Fenton no tratamento associado do efluente.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Propor valores otimizados para cada variável da reação de Fenton.
2. Analisar a influência de duas variáveis: quantidade de peróxido de hidrogênio necessária e de ferro disponível à reação de Fenton no processo na remoção de cor;
3. Promover a degradação microbiológica dos compostos de interesse, especialmente os que produzem cor característica do efluente, utilizando como fonte nutricional para os microrganismos (provenientes do chorume industrial) o vinhoto, um subproduto da fabricação da cachaça;
4. Com a reação de Fenton otimizada, realizar a associação desta técnica com o tratamento biológico, traçando uma metodologia que combina, portanto, técnicas físico-química e biológica combinadas para efluente têxtil industrial;
5. Avaliar o tratamento pelas análises de DQO, pH e cor (espectro de absorvância UV-Vis).

3 INTRODUÇÃO

Nas indústrias têxteis o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos seus produtos. Sendo que existem 8 mil tipos de corantes têxteis, com produção anual de mais de 700 mil toneladas no mundo e 20% destes são descartados em corpos hídricos (MOURA *et al.*, 2015). O efluente da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais não apenas pelo volume produzido, mas porque muitos são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (PEIXOTO *et al.*, 2013; DELLAMATRICE, 2005). Também, quando descartados sem o devido tratamento dificultam a penetração de luz no ecossistema hídrico, o que prejudica a fotossíntese dos seres autotróficos (MENDES, 2016).

Muitos processos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos (PEIXOTO *et al.*, 2013), no qual os processos biológicos ganharam mais enfoque por serem economicamente viáveis e por resultarem em produtos pouco poluentes (RIBEIRO, 2013). Na literatura, a técnica com reação de Fenton também é citada como bastante promissora, 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).

Neste projeto, o processo biológico foi associado à reação de Fenton, a fim da degradação de moléculas orgânicas recalcitrantes, como os corantes, alvos do presente trabalho. O processo de degradação do efluente teve início com o tratamento biológico, que foi seguido pelo tratamento físico-químico. No tratamento biológico foram utilizados outros dois poluentes: o chorume proveniente dos resíduos da indústria têxtil, que serviu como fonte de microrganismos e possibilitou que o efluente fosse tratado com o resíduo gerado na própria indústria, sendo assim não foi necessário que os microrganismos passassem por uma fase de adaptação, pois já estavam adaptados ao meio; e o outro poluente utilizado foi o vinhoto, que serviu como fonte de nutrientes. Para avaliar a eficiência do processo foram analisados: pH, demanda química de oxigênio (DQO) e remoção de cor.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 OS CORANTES TÊXTEIS

As substâncias químicas orgânicas que fornecem cores a substratos têxteis de fibras sintéticas ou naturais são denominadas corantes têxteis. Podemos identificar duas partes principais em uma molécula do corante utilizado para tingimento das fibras têxteis, a partir das quais elas podem ser classificadas: o grupo cromóforo, e sua fixação (VIEIRA, 2007).

O grupo cromóforo é o responsável pela cor dos compostos, através da sua estrutura aromática que absorve radiação visível, o agrupamento azo é um dos mais utilizados representando cerca de 60% dos corantes utilizados nas indústrias (VIEIRA, 2007). Os corantes azo possuem em sua estrutura pelo menos um grupo cromóforo (-N=N-) conjugados com duplas ligações de anéis aromáticos (Figura 1), eles também são solúveis em água (MARQUES; 2015).

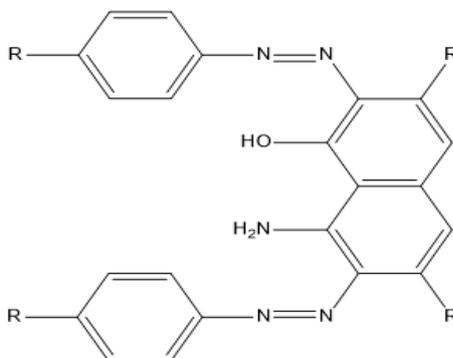


Figura 1. Estrutura química de um grupo cromóforo de azocorantes, onde R são cadeias carbônicas que diferenciam os corantes deste tipo.

Existem vários tipos para a classificação da fixação dos corantes, dos quais os principais são: reativos (solúvel em água), ácidos (corantes aniônicos, com um a três grupos sulfônicos. Solúvel em água), dispersos (utilizada principalmente em fibras sintéticas. Insolúvel em água), azóicos (compostos coloridos. Insolúvel em água), diretos (contém mais de um grupo azo. Solúvel em água) entre outros (VIEIRA, 2007). Destes os corantes reativos são os mais utilizados na indústria têxtil. Os corantes reativos se ligam a fibra através da reação entre um átomo de carbono da sua molécula a um átomo de oxigênio, nitrogênio ou

enxofre da fibra. Estes corantes possuem maior solidez, e uma vasta opção de cores, sendo estas as principais vantagens da sua utilização. (MARQUES; 2015).

Os corantes têxteis são considerados extremamente perigosos devido sua toxicidade ao meio ambiente e à saúde humana, baixa taxa de degradabilidade, elevada carga orgânica e grande teor de sais inorgânicos (PEIXOTO *et al.*, 2013; KAMIDA e DURRANT, 2005). Com isso, 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). As indústrias têxteis utilizam vários tipos de métodos de remoção de cor e descontaminação como a adsorção, a degradação química, os métodos baseados em técnicas eletroquímicas, a coagulação, a flotação, a sedimentação, a ozonização e a biodegradação (PEIXOTO *et al.*, 2013; RIBEIRO, 2013).

4.2 A BIODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Os processos biológicos são uma das alternativas mais econômicas e eficientes para a degradação de substâncias potencialmente poluentes. Microrganismos versáteis, que degradam grande variedade de corantes, com baixo custo operacional, são o alvo de pesquisas modernas nesta área (KUNZ, *et al.*, 2002).

Além disso, o tratamento por microrganismos é capaz de diminuir a DBO (quantidade de oxigênio consumida por microrganismos para degradar a matéria orgânica) e DQO (quantidade de oxigênio consumida por um agente químico para degradar a matéria orgânica) dos efluentes e proporcionar a remoção das partículas sólidas, matéria orgânica dissolvida e parte da matéria inorgânica. Os principais microrganismos envolvidos na degradação de matéria orgânica são as bactérias (BELTRAME, 2000).

4.2.1 Chorume: um potencial poluente

A degradação da matéria orgânica gera o chorume, um líquido de coloração escura, produzido principalmente em aterros sanitários e formados por pelo menos três diferentes fontes: umidade natural dos resíduos ou proveniente de chuvas, líquidos produzidos durante a

degradação da matéria orgânica e das enzimas expelidas pelas bactérias degradadoras (SERAFIM, 2003).

De maneira geral, o chorume pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, composta por quatro frações principais: matéria orgânica dissolvida (formada principalmente por metano, ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos xenobióticos (representados por hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos), macrocomponentes inorgânicos (dentre os quais se destacam Ca, Mg, Na, K, NH_4^+ , Fe, Mn, Cl, SO_4^{2-} e HCO_3^-) e metais potencialmente tóxicos (ex.: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn) (MORAIS, 2005, p. 1).

Os impactos ambientais causados pelo chorume são dependentes do tempo de decomposição do resíduo e das condições onde está alojado (MORAIS, 2005).

O chorume possui um caráter ácido, devido a sua degradação ser feita primeiramente por bactérias acetogênicas (bactérias que tem como produtos da oxidação: o hidrogênio, dióxido de carbono e o acetato). Porém, com o passar do tempo, a concentração de bactérias metanogênicas (bactérias que produzem metano) aumenta, elevando o pH (PACHECO et al., 2004). Desta forma, o chorume é uma rica fonte de microrganismos, e poderia ser destinado a outros propósitos, como para a biodegradação e tratamento de outros materiais de interesse ambiental.

4.2.2 Vinhoto: um subproduto industrial rico em nutrientes

O vinhoto é um subproduto da fabricação da cachaça, gerado pelo processo fermentativo do caldo da cana-de-açúcar ao passar por um destilador, sendo que para cada litro de cachaça, são produzidos 4 litros de vinhoto. Essa proporção é preocupante porque o vinhoto apresenta elevada quantidade de matéria orgânica e altos índices de DBO5 e DQO. Quando o vinhoto entra em contato com os afluentes, pode causar a eutrofização do meio, ou seja, aumentar os níveis de nutrientes no meio, causando a proliferação de algas, o vinhoto também possui coloração escura, o que dificulta a penetração de luz solar no local (MARQUES, 2013).

O vinhoto apresenta matéria orgânica em sua composição e, por isso, pode servir como fonte de nutrientes para os microrganismos que participam da biodegradação dos corantes dos efluentes têxteis (POSSIGNOLO *et al.*, 2015).

4.2.3 Processos oxidativos avançados (reação de Fenton)

O objetivo dos processos oxidativos avançados é gerar e usar o radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como oxidante forte para degradar compostos que não podem ser oxidados por oxidantes convencionais, cloro e permanganato. Entretanto, o radical hidroxila não possui seletividade de ataque, que é um atributo útil para um oxidante (AL-KDASI *et al.*, 2005).

Na reação de Fenton (reação 1) ocorre a oxidação do composto pela presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio, onde o íon Fe^{2+} inicia e catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio (LUCAS e PERES, 2006).



O $\bullet\text{OH}$, gerado na reação, é a espécie oxidante, possuindo um potencial de oxidação alto, de 2,80 V, quando comparado ao de outros agentes oxidantes fortes (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998 *apud* SOMENSI, 2013).

Os $\bullet\text{OH}$ formados na reação de Fenton atacam substratos orgânicos (RH), causando a decomposição química por abstração de hidrogênio e adição em ligações insaturadas C=C (LUCAS e PERES, 2006), conforme as reações 2 a 4.

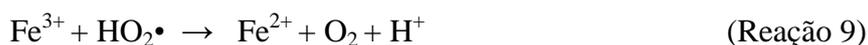


Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe^{2+} (NOGUEIRA *et al.*, 2007), como representado na reação 5.



Os íons Fe^{3+} originados na reação têm propriedade de decompor H_2O_2 cataliticamente

a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH. Ocorre também a formação de íons Fe^{2+} e radicais (NOGUEIRA *et al.*, 2007). O processo é ilustrado nas reações 6 a 10.



. A diminuição da eficiência na degradação de acordo ao aumento de pH se deve ao fato de ocorrer transição de íons Fe^{2+} hidratados para espécies coloidais férricas $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Tal espécie decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a geração de $\bullet\text{OH}$ tanto quanto a diminuição de catalisadores disponíveis para a formação de $\bullet\text{OH}$ (CASTRO e FARIA, 2001). Com isso, a reação de Fenton, deve ser realizada com o pH do meio reacional em no máximo 4 (GOGATE e PANDIT, 2004 *apud* PAROLIN, 2011). A formação de $\bullet\text{OH}$ é dependente da presença de ferro na reação, 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). 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+} , sendo assim também é possível se ter uma quantidade ótima a se utilizar, por meio do planejamento experimental com delineamento composto central rotacional (PATERLINI *et al.*, 2005).

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).

4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL

Utilizando-se técnicas de planejamento experimental baseadas 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. Além disso, as variáveis envolvidas no processo podem ser analisadas simultaneamente e mais de uma resposta do processo pode ser otimizada ao mesmo tempo (RODRIGUES e IEMMA, 2009). Para o caso em que se investiga a influência de dois fatores (X_1 e X_2) em uma resposta experimental Y , um modelo de segunda ordem tem a forma da Equação 1.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_2 X_2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + e \quad (\text{Equação 1})$$

Um modelo de segunda ordem, aliado à análise de superfície de resposta, permite a determinação da condição otimizada de um determinado experimento, quanto ao nível das variáveis de interesse quando o estudo é realizado dentro da região ótima, além de possibilitar a construção de modelos preditivos. Para a estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem um dos tipos de planejamento experimental mais usualmente utilizado é o do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (RODRIGUES e IEMMA, 2009). Neste tipo de planejamento, são incluídos pontos axiais rotacionados em relação ao planejamento fatorial inicial com a finalidade de expandir o planejamento para o aumento dos graus de liberdade para a determinação do modelo estatístico e sua curvatura. Os novos pontos experimentais possuem uma distância α do ponto central, chamada de rotabilidade. Se dois fatores são estudados em dois níveis cada (+1 e -1), com três ensaios nos pontos centrais e forem incluídos pontos axiais no planejamento com $\alpha = \pm 1,4142$, teremos a matriz de planejamento da Tabela 1 em anexo.

5 METODOLOGIA DA PESQUISA

O desenvolvimento do presente trabalho constituiu-se nas seguintes etapas: coleta do efluente líquido têxtil, caracterização do efluente, otimização da reação de Fenton e associação do tratamento biológico com a reação de Fenton otimizada.

5.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO

O efluente têxtil bruto, fornecido por uma indústria têxtil de âmbito nacional localizada em Joinville-SC, foi caracterizado de acordo com os seguintes parâmetros biológicos e físico-químicos:

5.1.1 Potencial hidrogeniônico: determinou-se diretamente no efluente utilizando-se um medidor de pH (MS TECNOPON[®] Instrumentação mPA210).

5.1.2 Clareamento: determinado por meio de medidas óticas de absorbância na região do UV-Vis (espectrofotômetro Shimadzu[®] UV 1800).

5.1.3 Demanda química de oxigênio: determinou-se a DQO com base no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, *et al.*, 1999). Para esta avaliação, fez-se uma curva padrão de DQO de 0 a 1000 mg de O₂/L dissolvido. Adicionou-se em um tubo de ensaio 2,5 mL da amostra, 1,5 mL de solução de digestão (dicromato de potássio + sulfato de mercúrio) e 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico + sulfato de prata. Em seguida digeriram-se as amostras no digestor a 150 °C por duas horas. Posteriormente, fez-se a leitura das amostras no espectrofotômetro, no comprimento de onda de 600 nm.

5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE FENTON

A eficiência da remoção de cor do efluente pela utilização do reagente de Fenton é fortemente afetada pelas condições de reação, 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 experimental com

Delineamento Composto Central Rotacional, cujas variáveis foram a concentração dos íons ferrosos e a concentração de peróxido de hidrogênio, identificadas de forma codificada por X_1 e X_2 , tendo como resposta o percentual de eficiência de remoção de cor, Y . Conduziram-se os experimentos seguindo a matriz de planejamento (Tabela 1), que apresenta as variáveis codificadas, onde os níveis dos fatores são identificados como:

- -1 para o nível mais baixo: $[Fe^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$ e $[H_2O_2] = 1.650 \text{ mg/L}$.
- +1 para o nível mais alto: $[Fe^{2+}] = 150 \text{ mg/L}$ e $[H_2O_2] = 8.250 \text{ mg/L}$.

Os valores das variáveis podem ser obtidos a partir da codificação por meio das seguintes expressões, equações 2 e 3:

$$[Fe^{2+}] = 50X_1 + 100 \quad (\text{Equação 2})$$

$$[H_2O_2] = 3.300X_2 + 4.950 \quad (\text{Equação 3})$$

As concentrações dos reagentes foram escolhidas a partir de resultados obtidos no planejamento experimental realizado em trabalho prévio, que indicou a direção na qual deveria ser realizado o deslocamento (um novo planejamento fatorial) para a obtenção do ponto ótimo.

5.3 ETAPA DA REAÇÃO DE FENTON (OTIMIZAÇÃO)

Os experimentos foram conduzidos segundo o delineamento composto central rotacional, cuja matriz de planejamento está apresentada na Tabela 1. Cada ensaio do planejamento, realizado de forma aleatória e em triplicata, foi conduzido em um frasco Erlenmeyer de 250 mL contendo 200 mL do efluente bruto, previamente centrifugado e com pH corrigido com adição de ácido sulfúrico (pH inicial = 3,0). Os reagentes da reação de Fenton foram adicionados ao frasco contendo o efluente sob agitação de intensidade média (3000 RPM), nas concentrações estabelecidas pelo delineamento experimental. Os íons Fe^{2+} foram adicionados sob a forma do sal sulfato ferroso heptaidratado, enquanto o peróxido de hidrogênio foi adicionado utilizando uma solução de H_2O_2 30%. De acordo com os valores das variáveis, pesou-se a massa de sulfato ferroso em uma balança analítica, enquanto que

volume da solução H_2O_2 equivalente indicado foi transferido com o auxílio de uma micropipeta. Os frascos foram mantidos sob agitação constante durante 80 minutos, com retiradas de 1 mL de amostra em tempos pré-estabelecidos para acompanhamento da tendência cinética (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 80 minutos). As amostras foram submetidas à leitura de absorbância no espectrofotômetro UV-Vis. Pelas medidas espectrofotométricas, foi possível monitorar a remoção de cor de acordo com o tempo do processo.

5.4 ETAPA DE BIODEGRADAÇÃO

Com o objetivo de reduzir a DQO e o pH do efluente, realizou-se a etapa de biodegradação, que teve duração de oito dias, conduzida antes do tratamento por reação de Fenton.

Utilizaram-se microrganismos de ocorrência natural do chorume produzido pela degradação de resíduos têxteis que, segundo o setor de tratamento de efluentes da indústria, apresentam ação efetiva na degradação de corantes presentes neste tipo de dejetos. O vinhoto foi disponibilizado por uma indústria de cachaça artesanal, também da região de Joinville – SC.

Devido à alta concentração de matéria orgânica, diluiu-se o vinhoto a 10%. Realizou-se o experimento em triplicata, sendo que o volume de efluente, chorume e vinhoto foram respectivamente: 152 mL, 38 mL e 6 mL. Colocou-se a solução de análise nos erlenmeyers, que ficaram sob constante movimento em mesas agitadoras (Orbital SL180/A). Os resultados das medidas de pH, DQO e cor foram então obtidos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 TRATAMENTO COM REAÇÃO DE FENTON (OTIMIZAÇÃO)

Após analisado o espectro (190 – 800 nm) dos dejetos têxteis, verificou-se que medida no comprimento de onda de 569 nm era suficientemente eficiente para o monitoramento da cor (Tabela 2). A Equação 4 foi utilizada para se determinar o parâmetro de remoção de cor.

$$R = 100 \times [(Abs_o - Abs) / Abs_o] \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

R = remoção de cor, em porcentagem.

Abs_o = absorbância da amostra bruta.

Abs = absorbância da amostra em tratamento.

Tabela 2: Matriz do delineamento e respostas.

Ensaio	X ₁	X ₂	R (%) ¹
1	-1	-1	73,12
2	1	-1	94,15
3	-1	1	75,21
4	1	1	93,24
5	0	0	96,94
6	0	0	95,53
7	0	0	96,19
8	-1,41	0	55,17
9	1,41	0	94,83
10	0	-1,41	94,16
11	0	-1,41	95,82

O valor de remoção de cor (R) apresentado é a média dos valores obtidos nas três repetições, após 80 minutos de reação. Sendo que X₁ é a concentração codificada para os íons ferrosos e X₂ é a concentração codificada para o peróxido de hidrogênio.

Verificou-se que no tempo de 80 minutos de reação, houve a remoção máxima de cor para todos os ensaios realizados, variando entre 55,17% (ensaio 8) e 96,94% (ensaio 5). Os dados foram analisados com o auxílio do software Statistica® versão 7 e avaliou-se um modelo matemático para a remoção de cor, caracterizado pela Equação 5. Para este modelo, a porcentagem de variação explicada (R^2) pode ser considerada muito boa, cerca de 97,89%.

$$R = 0,9622 + 0,1189 X_1 + 0,0044 X_2 - 0,1088 X_1^2 + 0,0088 X_2^2 - 0,0075 X_1 X_2 \quad (\text{Equação 5})$$

Apesar da complexidade do efluente tratado, foram considerados significativos os parâmetros com p-valores menores que 5% ($p < 0,05$), de acordo com os dados apresentados na Figura 2 (diagrama de Pareto). Nesta figura, os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos com a letra Q.

Para a faixa estudada, apenas os termos linear e quadrático para a concentração de íons ferrosos foram relevantes para o parâmetro analisado ao nível de significância de 5%, não sendo a concentração de H_2O_2 ou a interação deste fator com a concentração de Fe^{2+} estatisticamente significativa, tendo sido incorporados aos resíduos para o cálculo da ANOVA. Desta forma, apenas a concentração dos íons ferrosos foi estatisticamente significativa no processo de remoção de cor do efluente na faixa estudada.

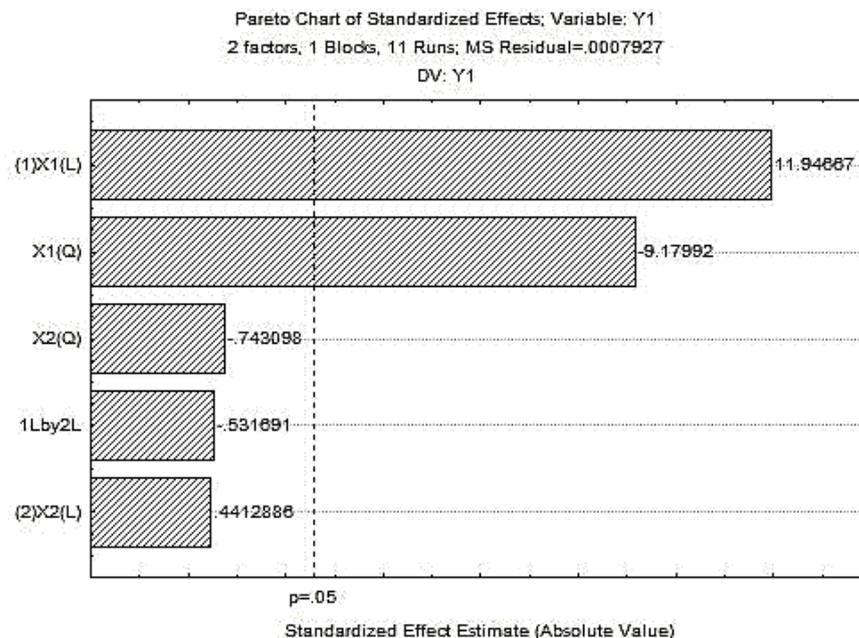


Figura 2. Gráfico de Pareto contendo o modelo completo ao nível de significância de 5% ($p = 0,5$). Sendo que X_1 é a concentração codificada para os íons ferrosos e X_2 é a concentração codificada para o peróxido de hidrogênio.

Apesar da ótima qualidade do modelo obtido, é sempre desejável, para fins práticos, que o modelo ajustado seja o mais simples possível, tendo o menor número de parâmetros sem perder a qualidade assegurada na escolha do planejamento experimental (RODRIGUES e IEMMA, 2009). Assim, um novo modelo reparametrizado, que representa a remoção percentual de cor em função das variáveis codificadas para a concentração dos reagentes, considerando apenas os efeitos significativos, na faixa estudada, foi obtido e é caracterizado pela Equação 6. A Figura 3 apresenta diagrama de Pareto obtido a partir da nova análise do planejamento experimental.

$$R = 0,9539 + 0,1189 X_1 - 0,1062 X_1^2 \quad (\text{Equação 6})$$

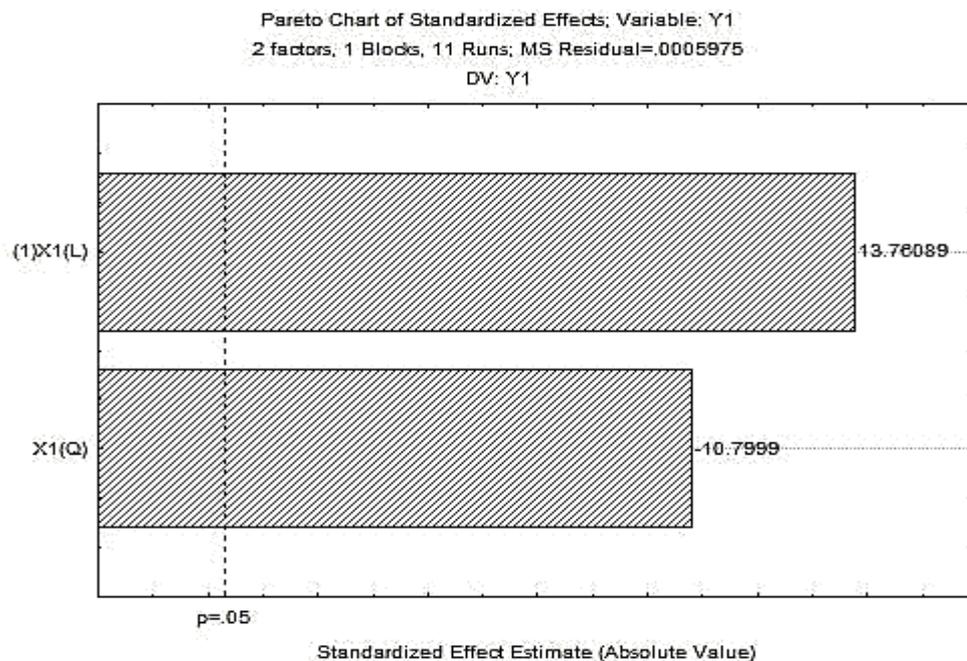


Figura 3. Gráfico de Pareto contendo, em nível de significância de 5%, os efeitos obtidos em nova análise da remoção de cor do efluente têxtil em função da concentração de Fe^{2+} , em variável codificada. Sendo que X_1 é a concentração codificada para os íons ferrosos e X_2 é a concentração codificada para o peróxido de hidrogênio.

A porcentagem de variação explicada pelo modelo reparametrizado foi igualmente alta, 97,45%, o que permite concluir que o modelo se ajusta quase que completamente aos dados experimentais. A partir da análise da superfície de resposta e da curva de contorno geradas pelo modelo (Figura 4), verifica-se que o maior valor de remoção, 98,72%, é obtido quando $X_1 = 0,5598$, o que equivale a aproximadamente 128 mg/L de Fe^{2+} . Esta concentração

foi utilizada posteriormente, no final do tratamento, após o processo biológico, a fim de se realizar uma associação das duas técnicas empregadas. Como a concentração de H_2O_2 não mostrou significado estatístico na faixa estudada, utilizou-se a menor concentração testada (297 mg/L ou $X_1 = -1,41$), fator importante em termos econômicos e de segurança operacional.

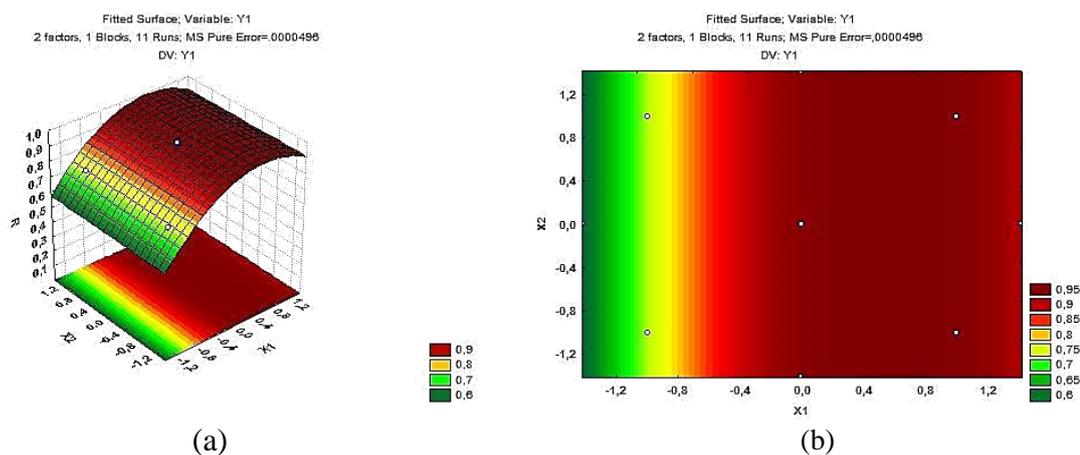


Figura 4. (a) Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) em função da concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio para a remoção de cor do efluente têxtil. Sendo que X_1 é a concentração codificada para os íons ferrosos e X_2 é a concentração codificada para o peróxido de hidrogênio.

6.2 ASSOCIAÇÃO DAS TÉCNICAS BIOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA

Foi possível monitorar o processo de tratamento dos efluentes por meio de medidas bem sucedidas de pH, DQO e absorvância. Os resultados apresentados a seguir são a média das triplicatas. O efluente bruto tem caráter alcalino, com pH em torno de 9. Após o tratamento combinado, seu pH foi reduzido para 8.

Os valores de DQO foram obtidos por meio da Equação 7, resultante da curva de calibração.

$$y = 0,0003x + 0,0013 \quad (\text{Equação 7})$$

Para todos os dias avaliados, a DQO do efluente em tratamento foi menor que a do efluente bruto (1471 mg O_2/L). Essa diminuição é decorrente da degradação eficiente da matéria orgânica realizada pelos microrganismos presentes no meio.

A reação de Fenton, mostrou influência na diminuição da DQO, chegando a 300 mg

de O_2/L , o que representa uma diminuição de, aproximadamente, 80% da matéria orgânica do efluente. O perfil da DQO ao longo dos dias de tratamento está apresentado na Figura 5.

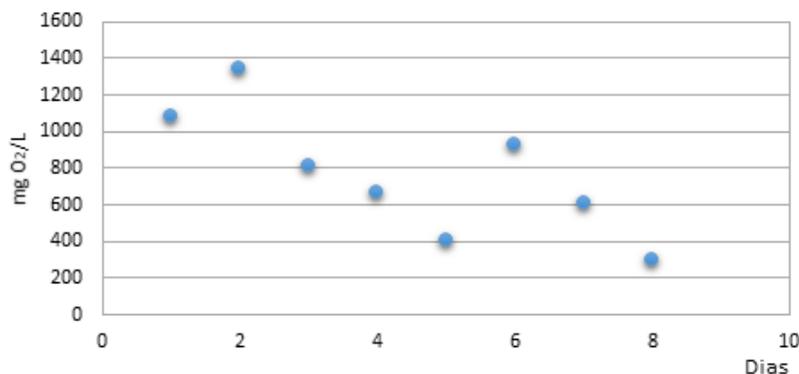


Figura 6. Valores diários de DQO em $mg O_2/L$.

Durante as análises do espectrofotômetro observou-se que nos dias 1, 2 e 5 a remoção de cor foi negativa. Isto se deve ao fato de que o chorume e o vinhoto, adicionados às soluções de tratamento, possuem coloração escura, o que escurece o efluente. Contudo, ao final do tratamento, houve uma remoção de cor de aproximadamente 30% (Figura 6a). Com o uso do tratamento de Fenton, a remoção de cor chegou a praticamente 100% de eficiência (Figura 6b).

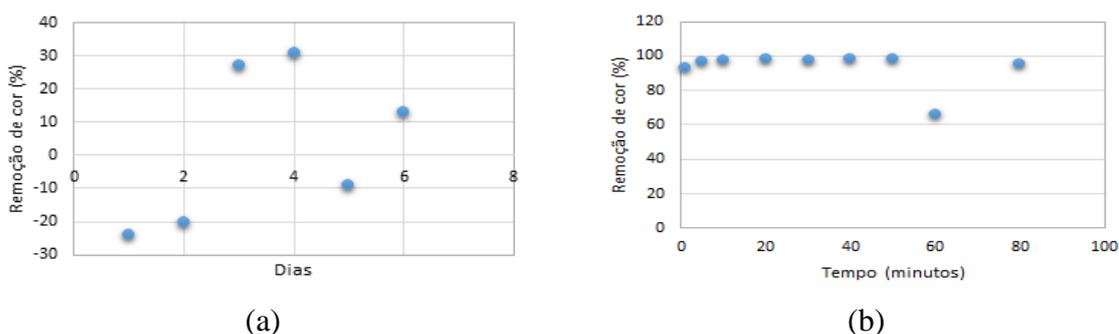


Figura 7. (a) Remoção de cor do efluente durante o tratamento biológico e (b) remoção de cor do efluente durante a reação de Fenton.

Desta forma, os parâmetros utilizados no trabalho mostraram ser eficientes para o monitoramento da degradação dos corantes têxteis pelo método com etapas aqui combinadas. Os microrganismos do chorume, alimentados por vinhoto, mostraram potencial degradante de grupos cromóforos das moléculas de corantes residuais, presentes no dejetto, o que os habilita para uso no tratamento destes descartes. Verificou-se grande potencialização da eficiência do método após a associação deste processo biológico com o físico-químico.

7 CONCLUSÃO

A otimização da reação de Fenton mostrou-se, por meio dos resultados obtidos a partir de dados experimentais e estatísticos, eficiente quanto à remoção de cor do efluente bruto, atingindo até 97% de remoção. Os valores ótimos para a reação de Fenton foram obtidos na concentração de 128 mg/L de Fe^{2+} e os valores de peróxido de hidrogênio não apresentaram significância estatística, podendo ser usado seu menor valor de concentração (297 mg/L).

No que diz respeito à associação dos métodos de tratamento, os microrganismos do chorume, em meio enriquecido com vinhoto, mostraram-se eficientes na redução da matéria orgânica, com a remoção de cor de quase um terço do valor inicial, porém não houve diminuição do pH, que era essencial para a reação de Fenton. Depois de realizada esta reação no meio pré-tratado pelo tratamento biológico, observou-se uma completa remoção de aproximadamente 100% dos compostos de cor dos dejetos tratados junto à diminuição de cerca de 80% da matéria orgânica dissolvida. Por fim, conclui-se que a associação do tratamento biológico e da reação de Fenton pode ser uma ferramenta eficiente para o tratamento de efluentes da indústria têxtil.

REFERÊNCIAS

- AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; GUAN, C. T. **Treatment of textile wastewater by advanced oxidation process – a review.** Global Nest: the int. J. Vol 6, No 3, p 222-230. 2004.
- APHA, et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21 ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 1009p.; Washington D.C., 1999.
- BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento,** 2000. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
- CASTRO, J. P.; FARIA, P. **Oxidação química com reagente de fenton.** Universidade do Porto, 2001.
- CISNEIROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. - **Photodegradation of an azo dye of the textile industry.** Chemosphere, 2002, 393-399.
- DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP.** 2005. Tese de Doutorado (Doutorado em ecologia de agroecossistemas). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- 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.
- HOPPER, P. **Tratamento de efluentes de indústrias têxteis utilizando processos oxidativos avançados.** Repositório Institucional da UFPE, 2007.
- 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.
- KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- 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.

MARÍN, S. L. A. **Remoção dos corantes têxteis CI REACTIVE BLUE 203 e CI REACTIVE RED 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente.** 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco.

MARQUES, H. M. M. **Vinhoto da cana-de-açúcar aproveitamento e impactos ambientais na região Ibaitu/PR,** 2013. 26 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ensino de Ciências), Universidade Tecnológica do Paraná, Medianeira, 2013.

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/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol U.** Eng. Sanit. Ambient. vol.16 no.3. p. 261-270. Jul/set. Rio de Janeiro. 2011

MENDES, C. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Revista Matéria**, v. 20, n. 4, p. 898-908, 2016.

MORAIS, J. L. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, Paraná, v. 29, n. 1, set. 2005. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v29n1/27850.pdf>>

MOURA, G.F., *et al.* IX EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica UniCesumar, 9., 2015. Paraná. Seleção de endofíticos com potencial biotecnológico na biorremediação de corante têxtil. Maringá: ISBN, 2015. p.4.

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

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.

PACHECO, J. R. et al. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Paraná, v.9, n. 4, out/dez. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v9n4/v9n4a06>>.

PAROLIN, F. **Estudo, otimização e aplicação de microondas acoplado ao processo oxidativo avançado H₂O₂/UV na degradação da tartrazina.** 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Setor de Química Analítica. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

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.

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

POSSIGNOLO, N. V., ALVES, K. A. S., BARRETO, T. M., et al. Caracterização da vinhaça in natura e concentrada para viabilização da mistura de fontes nitrogenadas. **Ciências e inovação**, Americana, V.2, n.1, p.29-38. Dez, 2015.

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.

RIBEIRO, A. P. A. **Efeito de fungos basidiomicetos na descoloração e fitotoxicidade de corante sintético e efluente têxtil**. 2013. Dissertação (Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola) -Universidade Federal de Lavras. Lavras.

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.

SERAFIM, A. C. **Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos**. III Fórum de Estudos Contábeis, São Paulo, 2003. Disponível em: <[ftp://ftp-acd.puc-campinas.edu.br/pub/professoresceatecdemanboroMaterial10\(05Out\)Tratamento_Chorume.pdf](ftp://ftp-acd.puc-campinas.edu.br/pub/professoresceatecdemanboroMaterial10(05Out)Tratamento_Chorume.pdf)>.

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.

VIEIRA, F. D. P. **Descoloração e degradação de corantes têxteis por cianobactérias**. 2007. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Unesp – Univ Estadual Paulista.

ANEXO

Tabela 1: Matriz do planejamento fatorial 2^2 com Delineamento Composto Central Rotacional com três repetições nos pontos centrais.

Ensaio	X_1	X_2	Y
1	-1	-1	Y_1
2	1	-1	Y_2
3	-1	1	Y_3
4	1	1	Y_4
5	0	0	Y_5
6	0	0	Y_6
7	0	0	Y_7
8	-1,41	0	Y_8
9	1,41	0	Y_9
10	0	-1,41	Y_{10}
11	0	-1,41	Y_{11}

Fonte: RODRIGUES E IEMMA, 2009