

**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
**Curso Bacharelado em Química**  
**Departamento de Química – DAQUI**

JÉSSICA SOARES DE AMORIM

**DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL ATRAVÉS DE COLUNA  
PERMEÁVEL REATIVA DE FERRO METÁLICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Pato Branco  
2017

JÉSSICA SOARES DE AMORIM

**DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL ATRAVÉS DE COLUNA  
PERMEÁVEL REATIVA DE FERRO METÁLICO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química

Orientador: Dr. Márcio Barreto Rodrigues

Pato Branco  
2017

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

O trabalho de diplomação intitulado **DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL ATRAVÉS DE COLUNA PERMEÁVEL REATIVA DE FERRO METÁLICO** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N°4.1.2017-B de 2017.

Fizeram parte da banca:

Márcio Barreto Rodrigues

Rodrigo Brackmann

Cintia Andreia Alves Pereira

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por sempre guiar meu caminho e por me dar forças para alcançar meus objetivos.

Aos meus pais Pedro Barbosa Rodrigues e Josefa Soares de Amorim pelo o suporte, amor incondicional e por sempre acreditarem em mim.

Aos meus irmãos Luana e Luan, pelo o amor e por sempre me mostrarem o lado bom da vida.

Ao meu namorado Otto Heinz, pelo amor, compreensão e companheirismo em todas as horas.

Aos meus amigos que ganhei durante essa caminhada e que levarei para a vida toda, em especial, Rafael, Jéssica Bordim, Anne Raquel, Tatiany Mori, Amanda, Micheli, Carla e Gabriele.

Ao Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues pela a orientação, pelos ensinamentos e confiança em mim depositada.

## EPÍGRAFE

*“Seu eu vi mais longe, foi por estar  
de pé em ombros de gigantes”.*

(Isaac Newton)

## RESUMO

AMORIM, Jéssica S. Degradação de corante têxtil através de coluna permeável reativa de ferro metálico. 2017. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

A indústria têxtil se destaca entre as indústrias que mais poluem, devido à geração de resíduos líquidos, que têm como característica elevada carga orgânica, toxicidade e cor. Quando esses efluentes industriais são introduzidos em corpos hídricos sem qualquer tratamento prévio, podem trazer prejuízos ambientais, sendo esses principalmente a poluição visual e a interferência em processos fotossintéticos. Dentre os métodos utilizados para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis se destacam os processos oxidativos avançados (POA), que apresentam elevada eficiência na degradação do poluente, permitindo a remoção de cor e levando à possível mineralização do mesmo. O presente trabalho teve como objetivo o estudo da degradação de corante Vermelho Reativo BF- 4B em efluente sintético via processos oxidativos avançados tipo Like Fenton, utilizando a palha de aço comercial como fonte de íons ferrosos em diferentes proporções de peróxido de hidrogênio. O processo Like Fenton apresenta como vantagem baixo custo e fácil aplicação operacional. O tratamento foi realizado em reator confeccionado com policloreto de vinila (PVC), constituído de uma coluna para dentro da qual o efluente era bombeado com o auxílio de bomba peristáltica. Visando determinar o melhor tipo de palha de aço, foi realizado estudo prévio com dois tipos de espessura de palha de aço, no qual foi analisado o comportamento em relação à liberação de íons ferrosos, sendo determinado a palha de aço grossa como a melhor fonte. O efluente de corante foi preparado na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> em pH 3. As amostras foram coletadas em diferentes tempos e submetidas a análises de cor, fenóis totais e demanda química de oxigênio (DQO). Por meio das análises, foi observado que o processo Like Fenton na proporção Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de [1:5] removeu em 15 minutos de tratamento, 79,4% da coloração, enquanto que na proporção Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de [1:10] a remoção de cor foi de apenas 11,3% no mesmo intervalo de tempo. Ao final do tratamento, foi observado que o sistema na proporção Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de [1:5] apresentou maior eficiência, com obtenção de remoção de 96,6% de cor e 85,9% de DQO, porém verificou-se aumento na geração de fenóis totais.

**Palavras-chave:** Ferro Metálico, Corante Vermelho Reativo, Processo *Like Fenton*.

## ABSTRACT

AMORIM, Jéssica S. Degradation of textile dye through the reactive permeable column of metallic iron. 2017. 41 f. Completion of course work, Federal University of Technology Paraná. Pato Branco, 2017

The textile industry stands out among the industries that pollute the most due to the generation of liquid waste, which has a high organic load, toxicity and color. When these industrial effluents are introduced into water bodies without any previous treatment, they can cause environmental damages, which are mainly visual pollution and interference in photosynthetic processes. Among the methods used to treat effluents from the textile industries, the most advanced oxidative processes (AOP), which present high efficiency in the degradation of the pollutant, allow the removal of color and lead to the possible mineralization of the same. The present work had the objective of studying the degradation of reactive dye red BF-4B in synthetic effluent via advanced Fenton type oxidative processes, using commercial steel wool as a source of ferrous ions in different proportions of hydrogen peroxide. The Like Fenton process offers low cost advantage and easy operational application. The treatment was carried out in a reactor made of polyvinyl chloride (PVC), consisting of a column into which the effluent was pumped with the aid of a peristaltic pump. In order to determine the best type of steel wool, a previous study was carried out with two types of steel wool thickness, in which the behavior in relation to the release of ferrous ions was determined, and the coarse steel straw was determined as the best source. The dye effluent was prepared at a concentration of 50 mg L<sup>-1</sup> at pH 3,0. The samples were collected at different times and subjected to color analysis, total phenols and chemical oxygen demand (COD). By means of the analyzes, it was observed that the Fenton- Like process in the Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ratio of [1: 5] removed 79.4% of the coloration in 15 minutes of treatment, while in the Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ratio of [1:10] The color removal was only 11.3% in the same time interval. At the end of the treatment, it was observed that the system in the proportion Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of [1: 5] presented higher efficiency, obtaining removal of 96.6% of color and 85.9% of COD, but there was an increase in Generation of total phenols.

**Keywords:** Metallic Iron. Reactive Red Dye. Process Fenton-like.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante vermelho reativo BF- 4B.....	15
Figura 2 – Representação do Sistema de Tratamento (1: Recipiente do efluente sintético, 2: Bomba peristáltica, 3: Coluna preenchida com palha de aço). ....	23
Figura 3 – Liberação de $Fe^{2+}$ no meio das diferentes palhas de aço utilizadas. ....	27
Figura 4 – Espectro de Varredura UV- Vis do corante vermelho reativo BF- 4B.....	29
Figura 5 – Espectro UV-Vis do corante vermelho reativo BF- 4B em razão da proporção $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ [1:5] (A) e [1:10] (B).....	30
Figura 6 – Eficiência na descoloração do corante vermelho reativo BF- 4B utilizando as proporções de $Fe^{2+}:H_2O_2$ [1:5] e [1:10].....	32
Figura 7 – Comportamento dos fenóis totais ao longo do tratamento. ....	34
Figura 8 – Demanda Química de Oxigênio (DQO) do sistema de tratamento na proporção $Fe^{2+}:H_2O_2$ [1:5], das amostras nos tempo; 0, 30 e 120 minutos.....	35
Figura 9 – Comportamento do sistema de tratamento $Fe^{2+}:H_2O_2$ [1:5] para os parâmetros DQO, absorvância e Fenóis Totais durante o processo de degradação do efluente sintético. ....	36

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.....	17
--	----

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	10
2 OBJETIVOS .....	12
2.1 OBJETIVO GERAL .....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO .....	13
3.1 CORANTES .....	13
3.2 CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES .....	13
3.3 CORANTE VERMELHO REATIVO BF - 4B .....	15
3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	16
3.4.1 Processos Físicos .....	16
3.4.2 Processos Biológicos .....	16
3.4.3 Processos Químicos - Processos Oxidativos Avançados .....	16
3.4.4 Processos Envolvendo Ferro .....	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
4.1 REAGENTES .....	22
4.2 METODOLOGIA DE TRATAMENTO .....	22
4.2.1 Preparo do Ferro Metálico .....	22
4.2.2 Tratamento em Reator .....	22
4.3 CONTROLE ANALÍTICO .....	23
4.3.1 Espectroscopia UV-Vis .....	23
4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	24
4.3.3 Determinação de Fe <sup>2+</sup> .....	24
4.3.4 Determinação de Fenóis Totais .....	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
5.1 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO .....	27
5.2 PROCESSO <i>LIKE</i> FENTON .....	28
5.2.1 Determinação do Comprimento de Onda de máxima absorção $\lambda_{\text{máx}}$ do Corante vermelho reativo BF-4B .....	28
5.2.2 Redução da Absorbância na região do UV-Visível .....	29
5.2.2.1 Eficiência na Redução da Cor .....	31
5.2.3 Fenóis Totais .....	33
5.2.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	34
5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO SISTEMA FENTON .....	36
6 CONCLUSÃO .....	37
7 REFERÊNCIAS .....	38

## 1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento industrial, observa-se um aumento na geração de efluentes, contribuindo com a poluição ambiental que está chegando a níveis alarmantes. Os efluentes industriais podem ser líquidos ou gasosos, e, em sua maioria, possuem compostos tóxicos muitas vezes em elevadas concentrações.

Dentre as indústrias que causam maior impacto ambiental, está a indústria têxtil, que utiliza uma grande quantidade de água durante o processo de tingimento, onde os corantes que não se fixaram às fibras serão descartados como efluente, tendo como características principais sua toxicidade e cor, que causam impacto ao ecossistema devido a sua complexidade, não sendo, desta forma, assimilado rapidamente pelo meio ambiente.

Segundo o banco de dados *Colour Index*, existem mais de 34.500 corantes e pigmentos diferentes listados, que são classificados em dois grandes grupos em função de sua estrutura química e sua aplicação. Desta forma, a escolha do tipo do tratamento do efluente deve ser cuidadosa. Entre as metodologias disponíveis atualmente, estão a utilização de precipitação química, coagulação, adsorção e tratamentos biológicos (lodos ativados, tratamento aeróbio e anaeróbio), que são efetivos somente na remoção da carga orgânica, porém não removem a cor do meio ou geram grandes quantidades de lodos, transferindo somente o corante de fase e não o degradando. Em função de tais implicações, é de grande importância o conhecimento de técnicas mais eficazes para o tratamento de efluentes têxteis.

Uma alternativa para o tratamento de compostos persistentes e para os casos em que os métodos convencionais não alcançam a eficiência necessária é a utilização de processos oxidativos avançados (POA). Os POA se baseiam na geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), porém estas técnicas são caras e de difícil aplicabilidade junto à indústria.

Para se contornar os problemas de custo e aplicabilidade para este tipo de processo, uma alternativa é a utilização de método redutivo/oxidativo de ferro de valência zero. O processo redutivo utilizando ferro de valência zero tem como objetivo a redução dos substratos orgânicos por meio de transferência de dois elétrons do ferro zero para esses substratos. Combinando o processo redutivo com o processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ), a geração do radical hidroxila promove a mineralização do substrato orgânico (MARTINS, 2013). A aplicação do ferro metálico

em processos de degradação tem como vantagem o baixo custo, efetividade no processo e fácil aquisição.

Desta forma, o presente trabalho propõe o estudo da degradação do corante vermelho reativo BF- 4B através de processo oxidativo avançado, utilizando ferro metálico.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de degradação do corante têxtil Vermelho Reativo BF - 4B pelo sistema  $Fe^0/H_2O_2$  em coluna de ferro metálico.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o potencial da palha de aço como fonte de íons ferrosos para o processo de oxidação;
- Estudar a utilização de ferro metálico combinado com  $H_2O_2$  em processos redutivos de degradação;
- Estudar a capacidade do processo oxidativo com ferro metálico e peróxido de hidrogênio para a degradação do corante Vermelho Reativo BF- 4B;
- Estudar a melhor proporção de  $Fe^{2+}:H_2O_2$  na degradação do Vermelho Reativo BF- 4B.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CORANTES

Os corantes são compostos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível na região de 400 a 700 nm, amplamente utilizados nas indústrias com o objetivo de conferir cor ao produto final (GOMES, 2009). De acordo com Ladchumananandasivam, (2008), corantes possuem um grupo cromóforo que é responsável pela cor, e um grupo auxocromos, que é responsável pela intensidade da cor.

Durante a etapa do tingimento, umas das mais importantes do processo da indústria têxtil, parte dos corantes utilizados não se fixam à fibra, sendo então descartados, gerando efluente com alta carga orgânica, possível toxicidade e com coloração (PEREIRA; FREIRE, 2005).

#### 3.2 CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES

Os corantes podem ser classificados conforme sua estrutura química ou ainda de acordo com a forma de fixação da molécula do corante à fibra têxtil (ARAÚJO, 2002). Os principais grupos de corantes estão representadas a seguir, de acordo com o modo de fixação à fibra.

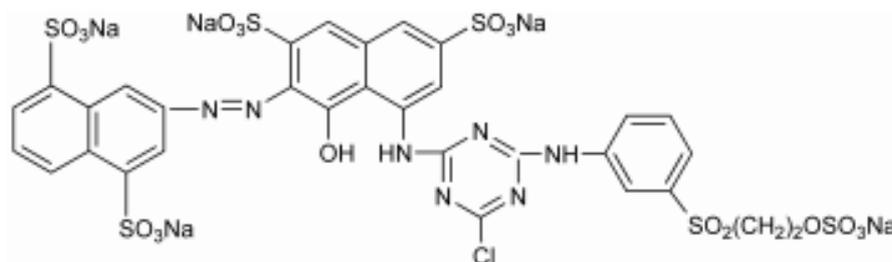
- Corante Reativo: A ligação do corante à fibra se dá por meio de ligação covalente entre o grupo reativo do corante e os grupos hidroxila das fibras de celulose e também com o grupo amino das poliaminas (SOUZA, 2006). Os corantes reativos possuem como característica a alta estabilidade de cor, além da elevada solubilidade em água (SOUZA, 2009). Os corantes reativos podem ainda ser classificados em ordem crescente de reatividade como clorotriazina e vinilsulfona ou através do grupo cromóforos (azo, antraquinona, trifenodioxazina).
- Corantes Dispersivos: Classe de corantes não iônicos, que possuem grupos azo ou antraquinona em sua estrutura e insolúveis em água

(DOLZAN, 2004). Para aumentar a interação das fibras de celulose com o corante, se faz necessária a presença de agentes dispersantes que estabilizam a suspensão do corante. Os corantes dispersivos são utilizados em fibras sintéticas como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila (SILVA, 2012).

- **Corantes Ácidos:** Classe de corantes aniônicos, solúveis em água e que possuem até três grupos sulfônicos. Durante o tingimento realizado em banho aquoso, é necessária a adição de um sal e um ácido juntamente com o corante, onde as fibras se ligam por meio de ligações iônicas entre grupos aniônicos do corante e grupo catiônico da fibra. Na indústria têxtil, os corantes ácidos são utilizados para tingir fibras naturais e fibras de poliamida sintética (SILVA, 2012).
- **Corantes Azóicos:** São corantes orgânicos sintéticos, insolúveis em água, caracterizados pela presença de um ou mais grupos do tipo azo ( $-N=N-$ ) associado a anéis aromáticos. Na indústria têxtil, os corantes azóicos são utilizados principalmente na coloração de fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster, onde durante o processo de tingimento, o corante é sintetizado diretamente sobre a fibra, resultando em alta fixação e elevada resistência à degradação (SILVA, 2012).
- **Corantes Diretos:** Também chamados de corantes substantivos, são utilizados para tingir fibras de celulose, onde a interação do corante com a fibra ocorre por meio de ligação de van der Waals. Caracterizado por ser corante solúvel em água, a força iônica do mesmo com a fibra pode ser aumentada utilizando-se eletrólitos em banho aquoso, conseqüentemente diminuindo a quantidade de corantes diretos em efluentes, além de possuir mais de um grupo azo (díazo, triazo etc) em sua composição (SILVA, 2012).

### 3.3 CORANTE VERMELHO REATIVO BF - 4B

O corante Vermelho reativo BF - 4B, representado na Figura 1, pertence ao grupo de corantes reativos, possui grupo cromóforo azo  $-N=N-$  responsável pela cor, dois grupos reativos, o grupo vinilsulfona e o monoclorotriazina (MARÍN, 2015).



**Figura 1 – Estrutura química do corante vermelho reativo BF- 4B.**  
**Fonte: PERNG, YUAN -SHING e BUI (2014)**

O corante Vermelho reativo BF- 4B possui fórmula química ( $C_{31}H_{19}N_7Na_5O_{19}S_6Cl$ ) e massa molar aproximadamente igual a  $1136,30 \text{ g mol}^{-1}$  e absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em 542 nm (PERNG, YUAN -SHING ; BUI, 2014).

Os corantes reativos possuem grupos que formam ligações covalentes com grupo doadores de elétrons, que estão presentes nas fibras sintéticas, proteicas ou celulósicas. O corante vermelho reativo tem como característica a bifuncionalidade devido à presença de dois grupos reativos na molécula e o grupo azo (CUNHA; SILVA; LEITE, 2014).

A literatura referente ao corante Vermelho Reativo BF- 4B é escassa. Cunha, Silva e Leite (2014) estudaram a degradação do corante vermelho reativo por meio da eletro-oxidação, obtendo a remoção de 85,7 % da cor.

Ribeiro e Veiber (2009) estudaram a degradação do corante vermelho reativo através da técnica de foto-oxidação heterogênea, removendo 95,78% da cor.

### 3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A legislação ambiental vem exigindo maior eficiência no sistema de tratamento, desta forma, a indústria é estimulada a tratar seus efluentes de forma mais efetiva (ZANONI; CARNEIRO, 2001). Segundo Freire et al., (2000), os métodos de tratamento de efluentes são classificados em processos físicos, processos biológicos e processos químicos.

#### 3.4.1 Processos Físicos

Os processos físicos são amplamente utilizados e são caracterizados pela mudança de fase do corante presente no efluente, não ocorrendo sua degradação, porém, ocorre significativa redução de volume do mesmo. Os principais métodos físicos compreendem sedimentação, decantação, adsorção, coagulação, floculação e filtração (FREIRE et al., 2000).

#### 3.4.2 Processos Biológicos

Os processos biológicos procuram aproveitar o metabolismo dos microrganismos para a remediação do efluente. Apesar de serem utilizados por se tratar de métodos quase sem custos, possuem restrições, sendo muitas vezes incapazes de resultar em uma eliminação satisfatória da cor, além de não conseguir eliminar compostos recalcitrantes do meio (SILVA, 2012).

#### 3.4.3 Processos Químicos - Processos Oxidativos Avançados

Os processos químicos são caracterizados pela utilização de produtos químicos, ao qual geralmente estão associados outros tipos de tratamentos, sejam eles físicos ou biológicos. Entre os processos químicos, têm-se destacado os Processos Oxidativos Avançados.

Os Processos Oxidativos Avançados - POA's - são definidos como processos que envolvem espécies transitórias de elevado poder oxidante como o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que possui elevado poder oxidante e baixa

seletividade, possibilitando a degradação de um grande número substâncias recalcitrantes em tempos relativamente curtos (RIBEIRO et al., 2015).

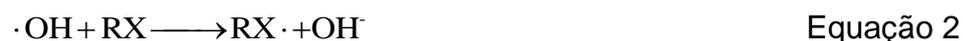
A elevada eficiência dos POA's pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, pois há um elevado potencial de redução envolvido no meio, e cinéticos, devido à elevada velocidade das reações radicalares (MORAIS, 2005).

Moraes (2010) relata que os contaminantes orgânicos (representados por RH, RX e PhX) podem ser oxidados pelo radical hidroxila por três mecanismos básicos:

1º Mecanismo: Abstração de hidrogênio (Equação 1);



2º Mecanismo: Transferência eletrônica (Equação 2);



3º Mecanismo: Adição eletrofílica (Equação 3);



Os POA'S são classificados em função da utilização de catalisador sólido (sistemas heterogêneos) e da ausência de catalisador sólido (sistemas homogêneos), além de com ou sem a utilização de radiação conforme Tabela 1.

**Tabela 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados**

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	SC*/O <sub>2</sub> /UV	Eletro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	SC*/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	---
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> /UV(vis)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	---	---

\*SC= Semicondutor (TiO<sub>2</sub>, ZnO ou outros óxidos).

Fonte: (Morais, 2005).

### 3.4.4 Processos Envolvendo Ferro

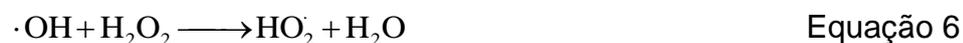
#### 3.4.4.1 Processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

Dentre os POA's existentes, destaca-se o processo Fenton devido ao baixo custo, ausência de toxicidade dos reagentes utilizados no processo e a simplicidade operacional. Este foi descrito pela primeira vez no ano de 1894, quando foi relatado que o peróxido de hidrogênio poderia gerar radicais hidroxilas ao entrar em contato com íons ferro (Equação 4) na oxidação do ácido tartárico (GAMA, 2012; NOGUEIRA et al., 2007; SOUZA; PERALTA-ZAMORA; FARIA, 2008).

O sistema Fenton está baseado na geração de radicais hidroxila a partir da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido (Equação 4), onde cada mol de peróxido de hidrogênio que participa da reação gera um mol de radicais livres. A cinética desta reação é favorecida, tendo uma constante  $k = 76 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$ , a  $30^\circ\text{C}$  e pH 3 (NOGUEIRA et al., 2007).



Os íons ferrosos são facilmente doadores de elétrons para sistemas radicalares, fazendo com que ocorram reações paralelamente à reação de decomposição do radical hidroxila (MORAIS 2005; RODRIGUES, 2005) (Equações 5-10).



Rodrigues (2005) descreve que as Equações 5, 6, 7, 9 e 10 se referem a reações improdutivas, pois geram espécies radicalares com potencial de oxidação menor que o do radical hidroxila; a Equação 8 também é improdutiva, pois consome peróxido de hidrogênio, ou seja, qualquer reação que ocorra simultaneamente à principal (Equação 4) e que faça com que a disponibilidade de radicais hidroxila seja reduzida no meio, reduz a degradação do substrato alvo, limitando a eficiência do processo Fenton (GAMA, 2012). Uma via produtiva está representada na Equação 11, onde ocorre a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  pelo radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\cdot$ ) reagindo com  $\text{Fe}^{3+}$ .



#### 3.4.4.2 Processo foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ )

O processo Foto-Fenton é a combinação do sistema Fenton com irradiação ultravioleta ou visível, fazendo com que ocorra um possível aumento na degradação de compostos orgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A irradiação do reagente de Fenton provoca a fotoredução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , que, além de gerar mais um mol de radicais hidroxila no meio, conforme Equação 12, faz com que o  $\text{Fe}^{2+}$  gerado durante a irradiação reaja novamente quando na presença de peróxido de hidrogênio, dando sequência à reação de Fenton, originando assim um ciclo  $\text{Fe}^{2+/3+}$  (MORAIS, 2005; NOGUEIRA et al., 2007).



Rodrigues (2005 apud Legrini et al., 1993; Nogueira et al., 2007) citam que uma grande vantagem do processo Foto-Fenton é a possibilidade de se usar luz visível, pois a absorvância dos íons férricos pode se estender à região do visível, dependendo do pH, sendo, desta forma, um método energeticamente mais viável.

Ressalta-se também que reações fotoquímicas paralelas podem ocorrer no sistema Foto-Fenton dependendo do espectro de emissão da fonte

de irradiação e da absorvância das espécies presentes. Um exemplo disso seria a fotólise do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), onde são gerados dois radicais hidroxila (Equação 13), favorecendo a degradação do efluente.



Apesar dos sistemas Fenton serem eficientes nas mais diversas matrizes, apresentam a desvantagem de necessitar de condições ácidas (pH ideal entre 2,5 e 3,0). O uso de pH superiores a 2,5 se faz necessário para evitar o sequestro dos radicais hidroxila pela alta concentração de cátions hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) no meio (Equação 14) e inferiores a 3,0 para evitar a precipitação de óxidos férricos hidratados, além de necessitar de um pós-tratamento, devido à necessidade de neutralização do meio e retirada dos sais de ferro dissolvidos, pois, para o lançamento de efluentes no corpo hídrico receptor, é estipulado um limite máximo de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro dissolvido (SOUZA; PERALTA-ZAMORA; FARIA, 2008; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; CONAMA, 2011).



#### 3.4.4.3 Processos redutivos ( $\text{Fe}^0$ ) e *Like* Fenton ( $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ )

Novas tecnologias estão sendo estudadas para a degradação de corantes têxteis, dentre os quais está a utilização dos processos redutivos, neste caso, o ferro zero-valente ( $\text{Fe}^0$ ), que reduz substratos orgânicos por transferência de elétrons, resultando na formação de  $\text{Fe}^{2+}$ . Outros metais como zinco, estanho e platina também podem ser utilizados como agentes redutores no tratamento de efluentes (MARTINS, 2013).

Dentre os diferentes agentes redutores disponíveis, o ferro metálico se destaca em função de sua ampla abundância, facilidade de obtenção, baixo custo e compatibilidade ambiental, além de possuir diferentes formas de

aplicação, na forma de ferro granular, palha de aço, ferro coloidal e ferro em pó (MARTINS, 2013).

O processo de tratamento de efluentes utilizando  $\text{Fe}^0$  é possível, pois o ferro metálico possui poder redutor (potencial padrão de redução de -0,44 V - do par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  (Equação 15)), o que faz com que ocorra um aumento da biodegradabilidade e não sua completa mineralização (PEREIRA; FREIRE, 2005; BAUTITZ, 2010).



Uma forma de contornar este problema e levar o efluente à completa mineralização é a utilização de processos redutivos em conjunto com processos oxidativos, este último favorecido pela adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Este processo é denominado processo *Like Fenton* (MARTINS, 2013).

A reação *Like Fenton* se inicia a partir do ferro metálico, conforme a Equação 16 (AHMADI et al., 2017);



Na literatura, são encontrados diversos estudos que empregam os processos redutivos e processos *Like Fenton* na área de tratamento de efluentes da indústria têxtil.

Souza; Peralta-Zamora, (2005) estudaram a utilização de palha de aço em *Like Fenton* na degradação de corantes reativos, obtendo bons resultados no tratamento do mesmo.

Martins,(2013) estudou a degradação de efluente têxteis através de processo fenton tradicional e processo *Like Fenton*, obtendo melhor resultado no processo *Like Fenton*.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

O corante vermelho reativo BF- 4B foi utilizado em solução aquosa com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 3,0. Como fonte de ferro metálico, foram utilizadas fibras de aço-carbono, comercialmente distribuídas como palha de aço Assolan (Assolan®) e Rasp Assolan (Assolan®), que, ao longo do trabalho, serão identificadas como palha de aço fina e palha de aço grossa, respectivamente. Foi utilizado peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 200 volumes (50 %), conservado sob refrigeração. Os demais reagentes utilizados, como ácidos, bases e sais, foram de grau analítico P.A.

### 4.2 METODOLOGIA DE TRATAMENTO

#### 4.2.1 Preparo do Ferro Metálico

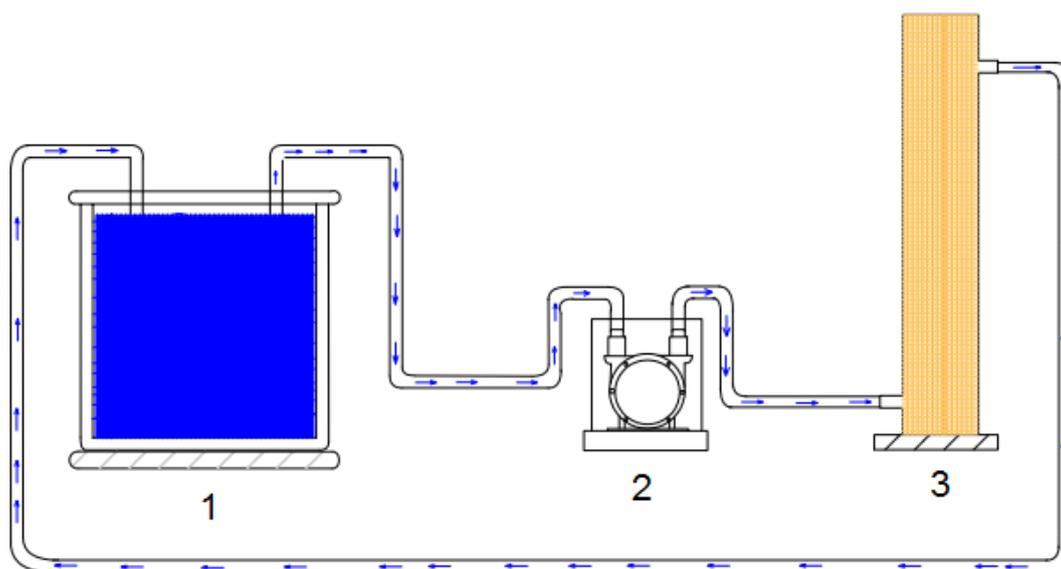
Objetivando a retirada de óxidos que se depositam na superfície da palha de aço, ambas foram previamente lavadas com solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10% v/v) antes de sua utilização no tratamento.

#### 4.2.2 Tratamento em Reator

O reator utilizado foi construído em PVC (policloreto de vinila) possuindo volume total de aproximadamente  $1100 \text{ cm}^3$ , conforme a Figura 2. A palha de aço foi introduzida pela parte superior da coluna de tratamento e convenientemente distribuída ao longo da coluna.

A circulação do efluente sintético/água acidificada se deu pela parte inferior, percorrendo todo o volume da coluna de tratamento até atingir a parte superior, com o auxílio da bomba peristáltica com vazão de aproximadamente  $19,0 \text{ L h}^{-1}$ .

As análises foram realizadas em duas etapas. A primeira para a determinação da melhor condição de liberação de  $\text{Fe}^{2+}$  com diferentes palhas de aço.



**Figura 2 – Representação do Sistema de Tratamento (1: Recipiente do efluente sintético, 2: Bomba peristáltica, 3: Coluna preenchida com palha de aço).**  
**Fonte: DO AUTOR.**

A segunda etapa consistiu no processo de tratamento da solução de corante vermelho reativo BF- 4B ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) em pH 3,0, utilizando a palha de aço determinada na etapa anterior, adicionando-se peróxido de hidrogênio em diferentes proporções em relação ao  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  nas proporções de [1:5] e [1:10]. Nesta etapa, foram determinadas a cor, fenóis e demanda química de oxigênio (DQO) ao longo do tratamento.

Em ambas as etapas, foram coletados 30 mL de amostra nos intervalos de tempo de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Após a coleta, solução de NaOH foi adicionada imediatamente às amostras até atingir pH 7,0, levando à precipitação do íon ferro, cessando então a reação Fenton.

## 4.3 CONTROLE ANALÍTICO

### 4.3.1 Espectroscopia UV-Vis

As análises de espectroscopia foram realizadas na região do ultravioleta-visível (190- 700 nm), utilizando o espectrofotômetro Thermo Scientific modelo

Evolution 60S – UV – Visible Spectrophotometer em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, tendo água como referência.

#### 4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é uma análise realizada por meio da oxidação química da matéria orgânica pelo dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), sob elevadas temperaturas e em meio ácido utilizando um catalisador, conforme metodologia Apha (2005).

As análises foram realizadas em tubos de digestão contendo 2,5 mL da amostra, 1,5 mL de solução digestora (10,12 g de dicromato de potássio; 33,3 g de sulfato de mercúrio II; 167,0 mL de  $H_2SO_4$ , completado para 1000,0 mL com água destilada) e 3,5 mL de solução catalítica (preparada na proporção de 5,5 g de  $AgSO_4$ , por kg de  $H_2SO_4$  concentrado).

Em seguida, o conjunto foi colocado em bloco digestor, em temperatura de 150 °C por 2 horas. Após a digestão da amostra e posterior arrefecimento, foi realizada a leitura de absorvância da solução no comprimento de onda de 600 nm. A DQO, expressa em  $mg L^{-1}$ , foi obtido por interpolação da curva de calibração de biftalato de potássio.

#### 4.3.3 Determinação de $Fe^{2+}$

Durante o tratamento do efluente sintético com palha de aço, se fez necessária a avaliação da quantidade de  $Fe^{2+}$  na solução.

Para a determinação de  $Fe^{2+}$ , foram realizadas análises de espectrofotometria UV-Vis, que consiste na complexação do  $Fe^{2+}$  com o-fenantrolina (APHA, 2005).

#### 4.3.3.1 Curva Padrão de Fe<sup>2+</sup>

Inicialmente foi preparada solução estoque de ferro (Fe<sup>2+</sup>) de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Após foram realizadas diluições da solução estoque de modo a se obter as concentrações de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 50 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>. Para o preparo da curva padrão de (Fe<sup>2+</sup>), transferiu-se, para tubos de ensaio, 1,0 mL de cada solução padrão em pH 3,0 e 2,0 mL de solução de fenantrolina 0,1 % (m/v), Após 10 minutos, realizou-se a leitura das absorvâncias em 510 nm com cubeta de vidro de 1 cm de caminho óptico e então plotado gráfico para a curva padrão.

#### 4.3.3.2 Análise de Fe<sup>2+</sup>

Transferiu-se, para tubos de ensaio, 1,0 mL de amostra em pH 3,0 e 2,0 mL de solução de fenantrolina 0,1 % (m/v). Após 10 minutos, realizou-se a leitura da absorvância em 510 nm com cubeta de vidro de 1 cm. O branco foi realizado nas mesmas condições das amostras.

O cálculo da concentração de Fe<sup>2+</sup> foi realizado por meio da curva de calibração obtida com os padrões.

#### 4.3.4 Determinação de Fenóis Totais

A concentração de fenóis totais foi determinada colorimetricamente através do procedimento de Folin-Ciocalteu (APHA, 2005).

O método espectroscópico Folin-Ciocalteu é baseado na redução dos ácidos fosfomolibdico e fosfotungstico, originando óxidos azuis de tungstênio e molibdênio em meio alcalino, complexo com absorção em  $\lambda_{\text{máx}} = 740 \text{ nm}$ .

Em tubos de ensaio, foram acrescentados 0,5 mL do efluente sintético, 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu 10 % e 2,0 mL de carbonato de sódio 4%.

Após 2 horas de repouso ao abrigo da luz, foi realizada a leitura de absorção em espectrofotômetro a 740 nm utilizando como branco água. Os resultados foram calculados com base na equação da reta obtida a partir de curva

padrão obtida com ácido gálico. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico (EAG) por 100,0 mL de amostra.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

Inicialmente, a fim de se encontrar a fonte ideal de íons ferrosos para o sistema de tratamento, foi realizado teste com diferentes palhas de aço em meio ácido.

Por meio da Figura 3, é possível observar que a palha fina liberou íons ferrosos somente nos 15 minutos iniciais de reação, após esse tempo, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  decaiu expressivamente, enquanto que a palha de aço grossa liberou íons ferrosos até 30 minutos de reação, decaindo também após esse período.

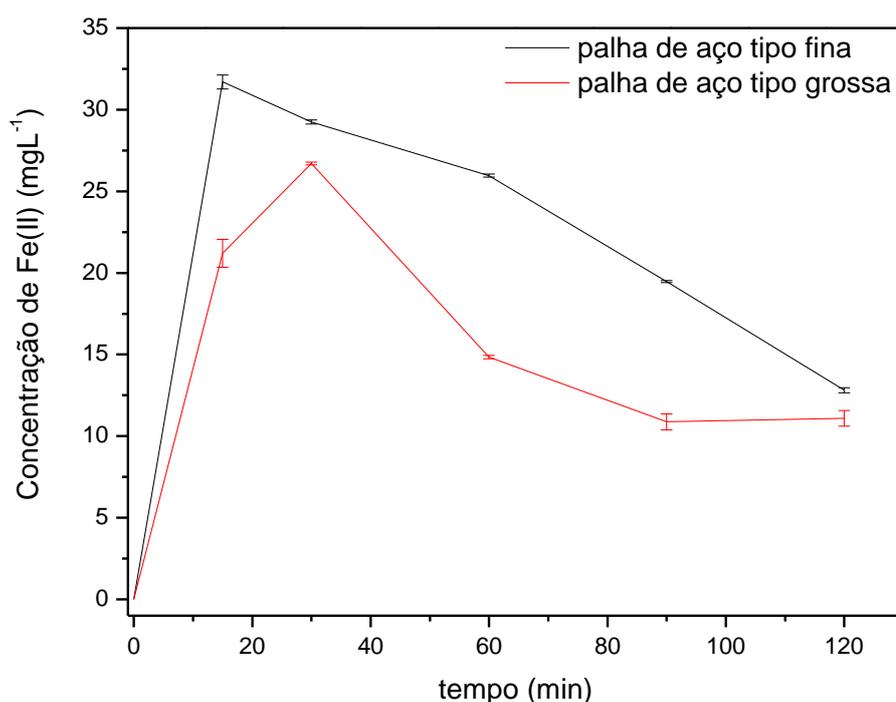


Figura 3 – Liberação de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio das diferentes palhas de aço utilizadas.

Durante o processo, foi observado aumento do pH, comportamento este que possivelmente se deve à reação entre o ferro metálico, a água e o oxigênio, levando conseqüentemente à oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ . Segundo Agrawal e Tratnyek (1996), isso se deve ao fato de que o principal aceptor de elétrons proveniente da oxidação do ferro é a água, elevando o pH do meio e favorecendo, conseqüentemente, a precipitação de íons férricos.

Por meio da análise da Figura 3, pode-se verificar que a palha de aço grossa liberou íons ferrosos em menor quantidade em relação à palha fina, o que se deve provavelmente à menor área superficial da palha de aço grossa em relação à palha de aço fina em contato com o meio ácido.

A partir desta análise, foi determinado que a palha de aço grossa será utilizada nos testes de tratamento do corante sintético vermelho reativo BF- 4B devido a à menor liberação de íons ferrosos, e este ocorrer por mais tempo (30 minutos), desde modo, foi considerado o valor médio da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 5.2 PROCESSO *LIKE* FENTON

O processo *Like* Fenton está baseado na geração de radicais hidroxila, por meio da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), oferecendo vantagens como simplicidade do processo e baixo custo.

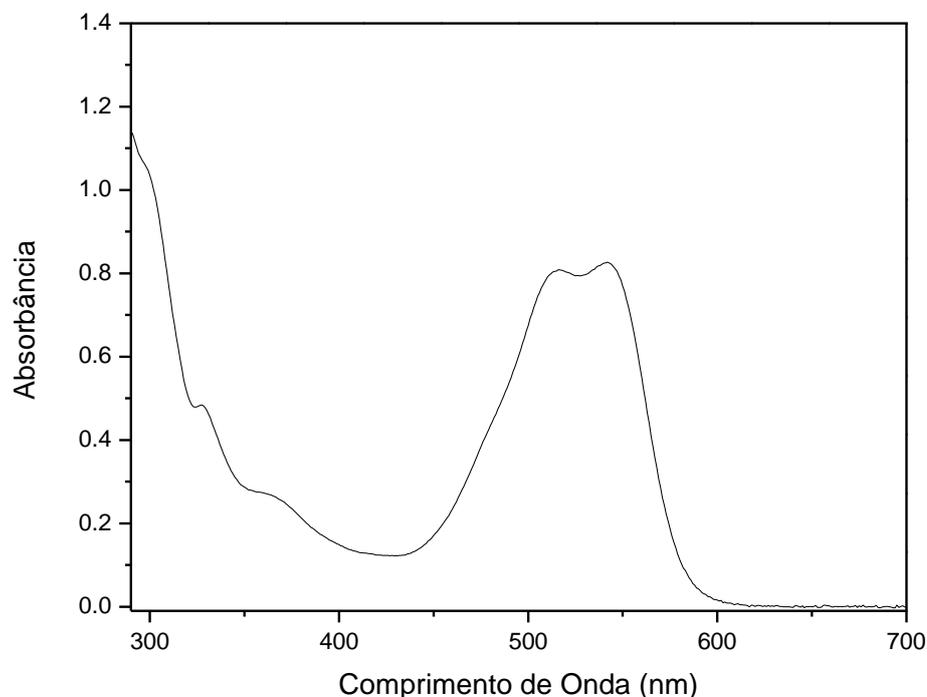
Após os estudos preliminares para a determinação do melhor tipo de palha de aço, foram utilizadas as proporções de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  de [1: 5] e [1:10], a fim de se verificar qual sistema é mais eficiente na degradação do corante.

O efluente sintético foi preparado na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de corante vermelho reativo BF- 4B em pH 3,0.

### 5.2.1 Determinação do Comprimento de Onda de máxima absorção $\lambda_{\text{máx}}$ do Corante vermelho reativo BF-4B

Com o objetivo de se encontrar o comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção pelo corante vermelho reativo BF- 4B, foi realizada uma varredura espectrofotométrica. A partir da Figura 4, é possível verificar que a banda de absorção máxima no visível para o corante vermelho reativo BF- 4B ocorreu em 542 nm. Também é possível observar que a solução de corante absorve na região do

ultravioleta em função do corante vermelho reativo BF - 4B possuir anéis aromáticos em sua estrutura.



**Figura 4 – Espectro de Varredura UV- Vis do corante vermelho reativo BF- 4B.**

### 5.2.2 Redução da Absorbância na região do UV-Visível

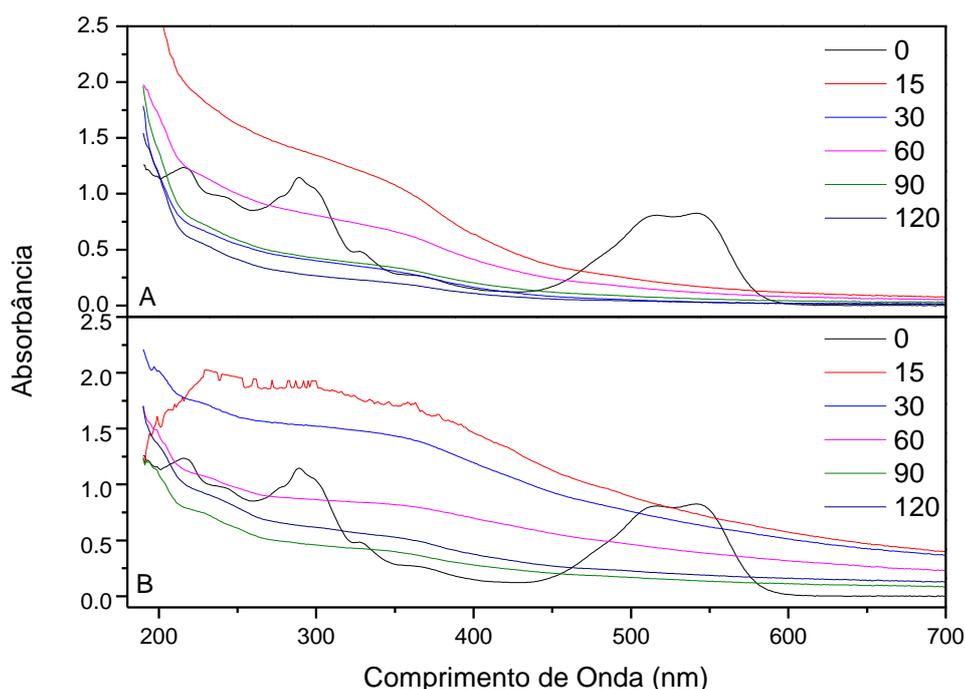
Foi realizado acompanhamento por meio espectrofotométrico UV-Vis visando observar o perfil de absorção do corante vermelho reativo BF- 4B ao decorrer do sistema de tratamento Fenton. A Figura 5 apresenta os espectros obtidos no sistema de tratamento nas proporções  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5] e [1:10]. É importante salientar que o comportamento apresentado pelo perfil espectral do tempo de 15 minutos do sistema de tratamento na proporção  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:10] ocorreu devido à presença de peróxido de hidrogênio. Segundo Salvador (2011), o excesso de peróxido de hidrogênio no meio provoca interferência no sinal espectral, que possui absorbância característica na região de 200 e 300 nm.

A banda localizada na região do visível em 540 nm corresponde ao grupo cromóforo do corante vermelho reativo BF - 4B, grupo responsável pela coloração

do mesmo, e as bandas localizadas na região UV entre 200 e 400 nm são referentes a grupos aromáticos.

Após o início do processo *Like Fenton*, é possível observar que em 15 minutos do tratamento utilizando condição  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5], houve diminuição significativa na absorção do corante na região do visível, obtendo 79,4% de redução na coloração.

Entretanto, o mesmo não foi observado na condição  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:10], em 15 minutos de tratamento a redução na coloração foi de 11,3%. Segundo Nogueira *et al.* (2007), isso se deve ao fato de haver excesso de peróxido de hidrogênio no meio, que pode atuar como sequestrante de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), que apresenta menor potencial de redução em relação ao radical  $^\bullet\text{OH}$ , prejudicando consequentemente o processo Fenton.



**Figura 5 – Espectro UV-Vis do corante vermelho reativo BF- 4B em razão da proporção  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  [1:5] (A) e [1:10] (B).**

As fortes absorções que ocorrem na região ultravioleta em ambos casos em tempos de reação da ordem de 15 minutos após o início do tratamento possivelmente são referentes a compostos aromáticos oriundos de modificações estruturais do corante, além da possível influência das altas concentrações iniciais

de peróxido de hidrogênio no meio. É possível observar significativa degradação de compostos aromáticos em ambos os casos em tempos de reação da ordem de 120 minutos.

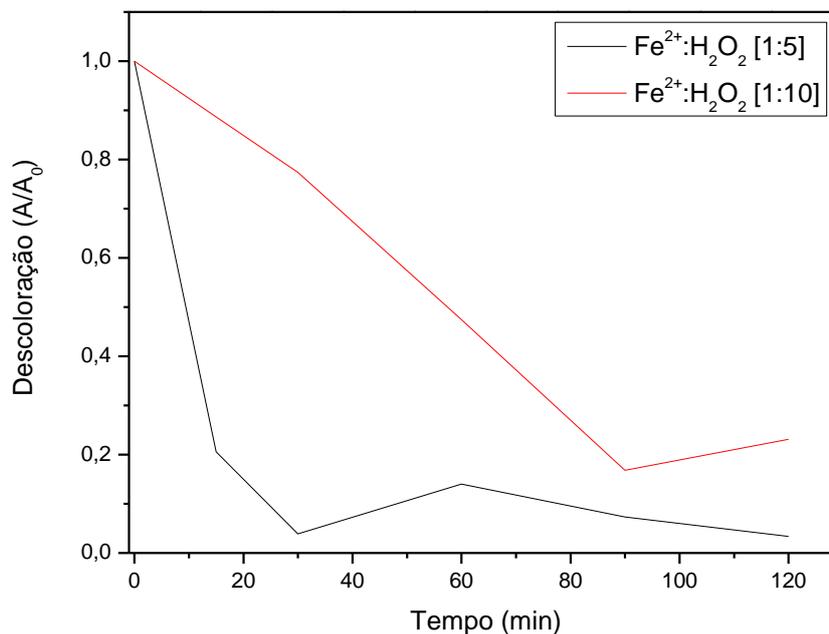
Ao final de 120 minutos, é possível observar a degradação total dos grupos cromóforos na condição  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5], obtendo a eficiência de 96,6% na remoção da cor, enquanto que, na condição na condição  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:10], a eficiência foi de 76,9%.

Salvador (2011), ao investigar a descoloração do corante azul reativo QR-19 e Alaranjado Reativo 16, observou a eliminação praticamente completa da cor em apenas 5 min de tratamento utilizando a proporção  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5], não havendo mudanças significativas na região ultravioleta, em razão da presença de peróxido residual no meio.

#### 5.2.2.1 Eficiência na Redução da Cor

Visando avaliar a eficiência do sistema de tratamento, foi realizada a avaliação cinética da descoloração do efluente vermelho reativo BF - 4B estudando o efeito de diferentes proporções de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ , onde os resultados são apresentados na Figura 6.

Na Figura 6, é possível observar que, utilizando a proporção de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5], em apenas 15 minutos de reação, a redução de cor foi de 79,4%, enquanto que, utilizando a proporção de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:10], a redução de cor ( $\lambda_{\text{máx}}$  de 540 nm) foi de apenas 11,3%.



**Figura 6 – Eficiência na descoloração do corante vermelho reativo BF- 4B utilizando as proporções de Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1:5] e [1:10].**

No tempo de 40 minutos de reação na proporção de Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1:5], observa-se uma pequena elevação na cor, provavelmente causada por algum composto intermediário cromóforo que absorve nesta região. Este mesmo comportamento de elevação de cor foi observado para a proporção de Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1:10] após 90 minutos de tratamento.

A baixa eficiência no processo *Like* Fenton utilizando a proporção Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1:10] se deve ao excesso de peróxido de hidrogênio no meio. Segundo Durigan, Vaz e Peralta-Zamora (2012), o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio pode favorecer a reação Fenton. No entanto, em excesso, o peróxido de hidrogênio pode tornar o processo Fenton ineficiente devido ao caráter sequestrante do mesmo.

Moita Neto; Silva; Lustosa, (2013) estudando o efluente de uma indústria têxtil de Teresina-PI, observaram que a razão Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1:5] teve uma maior eficiência na remoção de cor (85,12 %) em relação à razão [1:10], que obteve apenas 24,13 % de remoção de cor no meio em 60 minutos de tratamento.

Ao final do tratamento, os resultados demonstram que a proporção [1:5] de Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é capaz de reduzir a cor da solução sintética de corante vermelho

reativo BF - 4B em 96,6%, enquanto que a proporção [1:10] de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  atingiu a descoloração máxima de apenas 76,9%.

### 5.2.3 Fenóis Totais

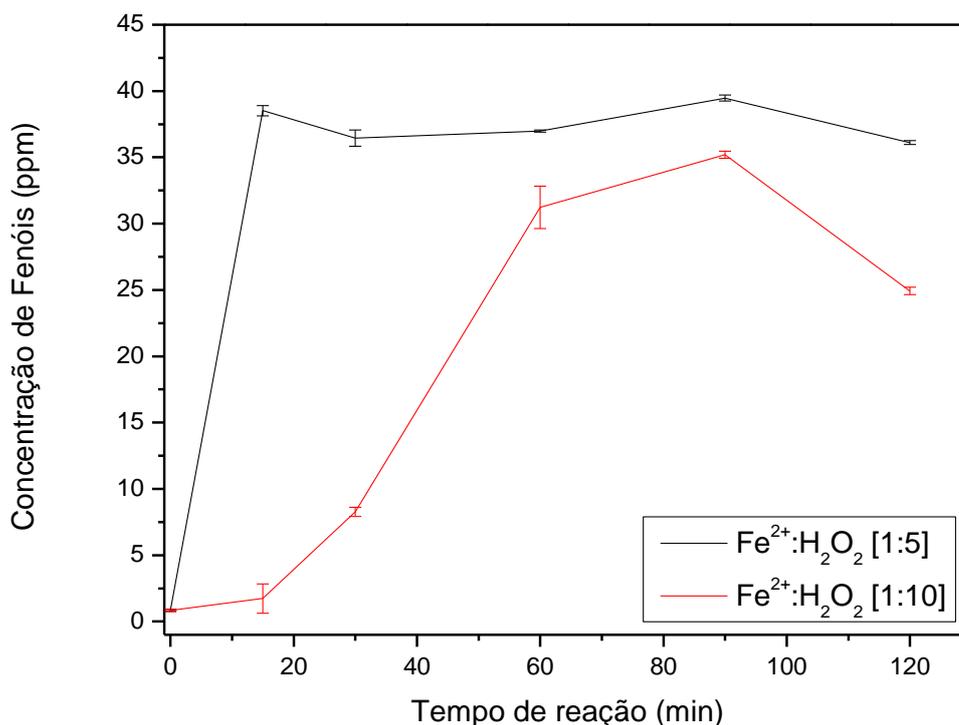
Os fenóis totais são considerados tóxicos devido à possibilidade de sofrerem substituição nucleofílica formando clorofenóis e nitrofenóis, substâncias que têm alto teor de toxicidade mesmo em baixas concentrações (RUSSELL, 1999).

Durante o processo Fenton, ocorre a quebra da molécula do corante vermelho reativo BF- 4B devido à reação dos íons ferrosos com o peróxido de hidrogênio formando radicais hidroxilas, que reagem com o efluente sintético, gerando, conseqüentemente, grupos aromáticos e fenólicos.

Por meio da Figura 7, é possível observar que houve geração de fenóis totais no efluente. Esta geração é proporcional à descoloração do efluente, pois nos primeiros 15 minutos de tratamento utilizando a proporção de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5] foi observada uma descoloração de 79,4% e a geração de 38,6 mg L<sup>-1</sup> de fenóis totais, enquanto que, utilizando-se a proporção de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:10], a redução de cor foi de apenas 11,3% e houve a geração de 1,7 mg L<sup>-1</sup> de fenóis totais.

A partir de 90 minutos de tratamento, foi observado pequeno decréscimo na concentração de fenóis totais, sendo esse mais significativo no processo utilizando a proporção de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  [1:10].

Ainda é possível observar que, se a reação *Like* Fenton continuasse em tempo superiores a 120 minutos, seria possível obter melhores resultados em relação à degradação de compostos fenólicos.



**Figura 7 – Comportamento dos fenóis totais ao longo do tratamento.**

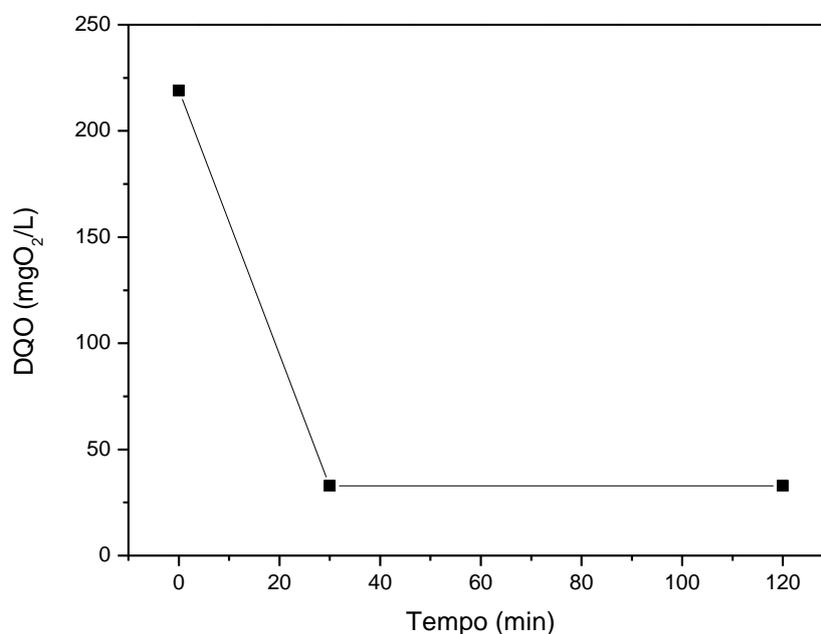
Maroneze et al., (2016) ressalta que, em alguns casos, os produtos derivados da degradação dos Processos Oxidativos avançados (POAs) podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os compostos que passaram pelo processo de tratamento.

#### 5.2.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Com o objetivo de se avaliar a remoção de matéria orgânica no efluente sintético do corante vermelho reativo BF - 4B durante o tratamento Fenton, foi realizada a análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO), onde os resultados indicam a quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica presente no efluente sintético.

A análise de DQO foi realizada em duplicada de três amostras do sistema de tratamento de proporção de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5], sendo eles dos tempos de 0, 30 e 120 minutos, onde os resultados são apresentados na Figura 8. Para essa análise,

foi escolhido somente o tratamento da proporção de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5] devido aos bons resultados alcançado na análise de remoção de cor.



**Figura 8 – Demanda Química de Oxigênio (DQO) do sistema de tratamento na proporção  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5], das amostras nos tempo; 0, 30 e 120 minutos.**

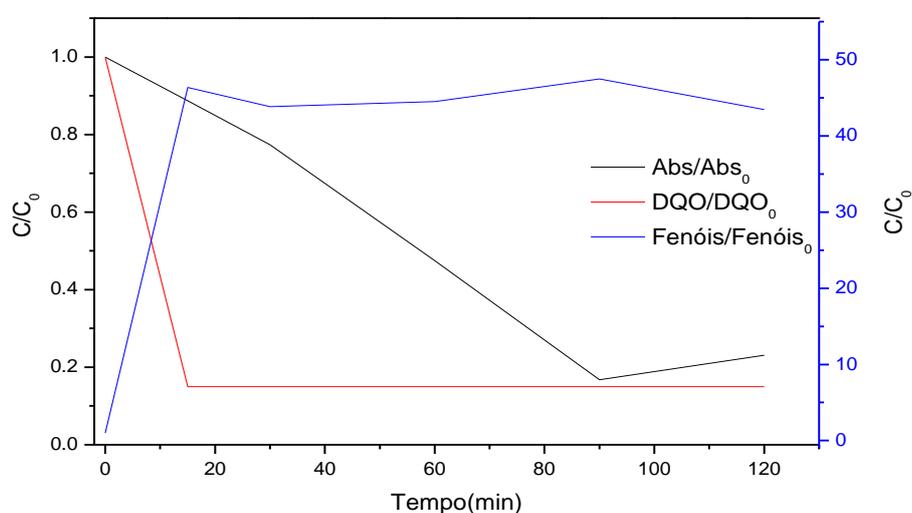
Pode-se observar que houve significativa mineralização do efluente sintético de corante durante o processo de tratamento (85,9%), utilizando a razão [1:5] de  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ .

Salienta-se que o residual de matéria orgânica (aproximadamente 14%), observado por meio da análise de DQO, tem relação com os compostos fenólicos totais, como apresentado anteriormente (Figura 7).

Vale ressaltar que a análise de DQO foi realizada alguns dias após o tratamento *Like-Fenton* ser realizado. Possivelmente, nesse intervalo de tempo, houve continuação do processo, levando então à significativa mineralização do corante presente no efluente sintético, não sendo, então, possível o acompanhamento do decaimento da DQO ao longo do processo.

### 5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO SISTEMA FENTON

Dentre as condições estudadas, foi observado que o processo utilizando a proporção  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  na razão [1:5] apresentou maior eficiência durante o tratamento, sendo observado uma redução de 96,6% de cor e 85,9 % de remoção de DQO no meio, porém, durante o tratamento, foi observado o aumento do conteúdo de fenóis totais.



**Figura 9 – Comportamento do sistema de tratamento  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  [1:5] para os parâmetros DQO, absorvância e Fenóis Totais durante o processo de degradação do efluente sintético.**

Salvador (2011) estudou a degradação de corantes reativos (Azul QR-19 e Laranja Reativo 16) por meio do processos Fenton, observando significativa remoção da cor em apenas 15 minutos de reação.

Yaman e Gündüz (2015) utilizaram o processo *Like* Fenton Heterogêneo na degradação do corante vermelho reativo 14, obtendo remoção completa da cor e redução de 81% na DQO.

Perante os resultados obtidos em relação ao conteúdo de fenóis totais, sugere-se complementação de tratamento, objetivando a mineralização dos mesmos.

## 6 CONCLUSÃO

Por meio das análises realizadas, foi possível observar que o processo de degradação *Like* Fenton utilizando a proporção  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  de [1:5] apresentou resultados eficientes em termos de remoção de cor e DQO, entretanto houve significativa geração de fenóis totais durante o tratamento.

Em função dos resultados obtidos, é possível concluir que a palha de aço é uma excelente fonte de íons ferrosos para o processo Fenton, sendo essa uma alternativa promissora devido ao baixo custo e simplicidade na utilização durante o tratamento.

## 7 REFERÊNCIAS

AGRAWAL, A.; G. TRATNYEK, P. Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 153–160, 1996.

AHMADI, M. et al. Removal of benzotriazole by Photo-Fenton like process using nano zero-valent iron: response surface methodology with a Box-Behnken design. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. Vol. 19, n. No. 1, p. 104–112, 2017.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examinations for Water and Wastewater. Whashington, D.C: **21th Centennial Edition**, 2005.

ARAÚJO, Renata N. de. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fenton e Foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis.** 2002. 155f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BAUTITZ, Ivonete R. **Degradação de fármacos por processo foto-Fenton e ferro metálico.** 2010.170f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

CUNHA, R. S.; SILVA, G. P.; LEITE, R. H. L. Eletrooxidação Dos Corantes Reativos Azul Bf-5g E Vermelho Bf-4b Utilizando Eletrodos De Titânio Platinado. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 1–7, 2014.

DE SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226–228, 2005.

DOLZAN, Neseli. **Tingimento de Fibras Sintéticas com Corantes Dispersos.** 2004. 118f. Dissertação ( Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de Poluentes Emergentes Por Processos Fenton e Foto-Fenton. **Quim. Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381–1387, 2012.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 777–787, 2012.

GOMES, Luciano. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 149f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. **Processos químicos têxteis**. Tingimento Têxtil. 2. ed. [s.l: s.n.]. v. III.

MARÍN, Sandra L. A. **Remoção dos corantes têxteis c.i. reactive blue 203 e c.i. reactive red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. 153f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2016.

MOITA NETO, J. M. M.; SILVA, D.; LUSTOSA, G. M. M. M. Degradation of Textile Effluente by Fenton Reaction Abstract: Advanced Oxidation Processes are widely used for the degradation of organic. **Rev. Virtual Quim**, v. XX, n. Xx, p. 8, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos processos Fenton e Foto- Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

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, n. 1, p. 130–136, 2005.

PERNG, YUAN -SHING; BUI, H.-M. Decolorization of Reactive Red 195

solution by electrocoagulation process. **Journal of Vietnamese Environment**, v. 5, n. 1, p. 22–26, 2014.

RIBEIRO, V. A. DOS S.; VEIBER, R. E. Foto-oxidação heterogênea aplicada na degradação de corantes reativos. **I Encontro Paranaense De Moda, Design E Negócios**, n. 44, p. 1–3, 2009.

RUSSELL, I. M.; BURTON, S. G.; **Anal. Chim. Acta** 1999, 389, 161.

SALVADOR, Terezinha. **Degradação de corantes têxteis por processos oxidativos avançados do tipo fenton**. 2011. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SILVA, Rene P. da. **Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como biossorvente em reatores contínuos**. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

SOUZA, Kely. V. DE. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**. 2009. 192f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SOUZA, K. V. DE; PERALTA-ZAMORA, P.; FARIA, S. Imobilização de Ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de Corantes Têxteis por Processo Fenton. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1145–1149, 2008.

SOUZA, Claudio R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 100f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Caderno Temático 3: Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. IQ/Unicamp, 2004.

MARTINS, Thyara C. **Aplicação do processo fenton-like em sistema batelada e em fluxo contínuo na degradação de efluente têxtil**. 2013. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química Universidade Estadual do Oeste do

Paraná, Toledo, 2013.

YAMAN, C.; GÜNDÜZ, G. A parametric study on the decolorization and mineralization of C . I . Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite. **Environmental Health Science & Engineering**, p. 1–12, 2015.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciencia Hoje**, v. 29, n. figura 1, p. 61–64, 2001.