



## OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO PROCESSO OXIDATIVO FENTON NA REMOÇÃO DE CORANTES AZO E ANTRAQUINÔNICOS

Damille Gondim Leite<sup>1</sup>, Francisco Bruno Monte Gomes<sup>1</sup>, Francisco Steferson Portela Lima<sup>2</sup>, Paulo Igor Milen Firmino<sup>3</sup>, Germário Marcos Araújo<sup>4</sup>, Marcos Erick Rodrigues da Silva<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Graduandos do curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental – IFCE-Campus Sobral. e-mail: damillegondim@hotmail.com

<sup>2</sup>Técnico em Laboratório do IFCE – Campus Sobral. e-mail: steferson@ifce.edu.br

<sup>3</sup>Doutorando em Saneamento Ambiental pela UFC. e-mail: igorfirmينو@yahoo.com.br

<sup>4</sup>Prof. IFCE – Campus Sobral, Doutorando em Saneamento Ambiental pela UFC. e-mail: germariomarcos@gmail.com

<sup>5</sup>Prof. IFCE – Campus Sobral, Doutor em Saneamento Ambiental pela UFC. e-mail: marcoserick@ifce.edu.br

**Resumo:** A eficiência da oxidação do processo Fenton depende de várias variáveis, a citar: pH do meio, a temperatura, o tempo de reação (sistema em batelada), a concentração do peróxido de hidrogênio e do catalizador ( $\text{Fe}^{2+}$ ), e, a concentração dos poluentes presentes no efluente. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a influência de alguns parâmetros operacionais importantes na descoloração de uma solução contendo o corante azo *Congo red* (50mg/L) e outra contendo o corante antraquinônico *Reactive Blue 4* (50mg/L) utilizando o processo fenton. Os experimentos foram realizados em reatores com volume útil de 250mL operados em batelada. Os estudos de otimização mostraram que para a remoção de 99% do corante azo CR (50mg/L), as condições ótimas do processo fenton nos limites estudadas foram: pH = 2,2,  $\text{Fe}^{2+}$  = 7,1 mM e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  = 14. Já para os experimentos realizados com o corante antraquinônico RB4 as condições ótimas foram: pH = 3,  $\text{Fe}^{2+}$  = 7,1 mM e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  = 31. Embora os requisitos do íon ferroso tenham sido semelhantes, destaca-se a maior concentração de peróxido de hidrogênio requerida para a remoção do corante antraquinônico RB4, atentando, assim, para a maior recalcitrância desse corante.

**Palavras-chave:** processo fenton, planejamento fatorial, remoção de cor, otimização

### 1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um importante setor econômico no mundo, tendo sido responsável por 1,7% das exportações mundiais em 2007, o que correspondeu ao montante de US\$ 238,1 bilhões (WTO, 2008). No Brasil, essa indústria tem sido bastante relevante no desenvolvimento do país, sendo o Ceará o Estado nordestino que mais tem atraído empresas têxteis (VIANA, 2005).

Assim, com a crescente demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, observou-se um crescimento proporcional na geração de efluentes, por meio dos quais grandes quantidades de corantes e outros produtos químicos são descartados nas águas superficiais.

O descarte de efluentes coloridos no meio ambiente é indesejável não somente por afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases dos corpos hídricos, mas também por muitos corantes e seus subprodutos serem tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (WEISBURGER, 2002).

Os corantes azo representam a maior fração dos corantes produzidos atualmente no mundo, representando cerca de 60 a 70% de todos os corantes produzidos. Nos últimos anos tem sido muito investigado os Processos Oxidativos Avançados (POAs), onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que se sabe como tratá-los). Entre os POAs, o reagente Fenton tem sido considerado uma tecnologia de tratamento atraente para descoloração e mineralização de corantes têxteis. Além disso, o reagente Fenton vem sendo aplicado em uma grande faixa de poluentes orgânicos, devido a sua simplicidade e fácil implantação (VANDERVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

A oxidação com o reagente Fenton pode ser descrito como um processo de catálise homogênea (embora ocorra também de forma heterogênea) que é baseado na geração de radicais hidroxila a partir da dissociação de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em meio ácido, catalisada por íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ). O



processo é bastante complexo, entretanto pode ser representada de forma resumida pela reação mostrada abaixo.



A eficiência da oxidação do processo Fenton depende de várias variáveis, a citar: pH do meio, a temperatura, o tempo de reação (sistema em batelada), a concentração do peróxido de hidrogênio e do catalizador ( $\text{Fe}^{+2}$ ), e, a concentração dos poluentes presentes no efluente. Assim, o objetivo desse trabalho é avaliar a influência de alguns parâmetros operacionais importantes na descoloração da solução contendo o corante azo *Congo red* (CR) utilizando o processo fenton.

A maioria dos estudos reportados na literatura avalia o efeito de cada variável independentemente, mantendo-se constante as outras variáveis. Entretanto, essa abordagem não é eficiente, uma vez os efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis não são levados em consideração.

Recentemente, os sistemas multivariados de otimização têm ganhado bastante força, demonstrando a sua utilidade nos mais variados campos do conhecimento. Dentro deste contexto, destaca-se os estudos envolvendo processos biotecnológicos, sínteses orgânicas, psicologia, processos químicos e, o que nos parece mais importante, otimização de processos industriais (PERALTA-ZAMORA; MORAIS; NAGATA, 2005).

O planejamento fatorial é uma técnica na qual as variáveis de interesse, que apresentam influências significativas na resposta do fenômeno estudado, são avaliadas conjunta e simultaneamente. Assim, é representado por um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Entre os benefícios do uso de planejamento fatorial destacam-se: redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade de informação; estudo simultâneo de diversas variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios e elaboração de conclusões através de resultados qualitativos (BUTTON, 2005).

Dessa forma, o objetivo geral desse trabalho foi realizar um estudo de otimização multivariada do processo oxidativo avançado do tipo fenton na remoção de corantes azo e antraquinônicos utilizando o planejamento fatorial.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

O efluente têxtil sintético utilizado nesse trabalho foi obtido a partir da dissolução do corante azo *Congo red* (Vetec) em água destilada com concentração de 50mg/L. Os reagentes utilizados no processo fenton foram  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% Dinâmica). O pH da solução era ajustado para o valor desejado usando uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5M) ou uma solução de NaOH (5M). Para interromper a reação nas amostras coletadas ao longo do tempo elevava-se o pH para próximo de 10 e adicionava-se  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (Vetec) para remover o residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 2.2 Procedimento Experimental

Os ensaios de oxidação química das soluções de corante CR (50mg/L) foram realizados em bateladas utilizando béqueres com capacidade de 600 mL. Os béqueres eram acoplados a hastes com paletas que eram responsáveis pela agitação da solução. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, em torno de 26°C.

Antes de cada batelada, 250mL da solução de corante era adicionada aos béqueres, após a correção do pH para o valor desejado, adicionava-se o catalisador ( $\text{Fe}^{+2}$ ) e o peróxido de hidrogênio, a partir de soluções estoques. Depois da adição do peróxido de hidrogênio, iniciava-se a contagem do tempo de reação. Ao final do tempo de cada ciclo, cerca de 20mL de amostra era coletada e a reação era interrompida pela elevação do pH e adição, em excesso, da solução de sulfito de sódio para garantir o consumo instantâneo do peróxido de hidrogênio residual. Esperava-se a decantação do lodo



gerado e o sobrenadante era coletado e filtrado antes de ser feito a leitura da absorbância para o comprimento de onda igual a 496nm.

### 2.3 Análises

Para avaliar da remoção do corante (cor) ao longo do processo oxidativo a cor era determinada fotometricamente (Thermo – Nicolet Evolution 100). As amostras eram previamente filtradas e as absorbâncias eram lidas no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 496 nm, ou seja, no comprimento de onda de máxima absorbância. Construiu-se uma curva de concentração do corante em função da absorbância lida em 496nm, a partir da qual era obtida a concentração inicial ( $C_0$ ) e final ( $C$ ) do corante na solução. A eficiência remoção do corante foi obtida através da Equação 1.

$$E(\%) = 100 \cdot \frac{(C_0 - C)}{C_0} \quad \text{Equação 1}$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Otimização multivariada do processo oxidativo avançado do tipo fenton na descoloração do corante azo congo (CR).

A descrição dos experimentos, para o corante azo *Congo red*, e a relação entre os seus valores experimentais reais e codificados podem ser observados nas Tabelas 1 e 2. Os ensaios foram realizados de forma aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos. Os valores utilizados no programa STATGRAPHICS foram codificados para que todas as variáveis tivessem a mesma relevância (peso) no tratamento dos dados estatísticos.

Na oxidação com o processo Fenton quatro variáveis foram consideradas. As variáveis independentes utilizadas foram o pH (A), a concentração de íon ferroso  $Fe^{2+}$  (B) e a razão  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  (C), sendo que a variável dependente ou variável-resposta foi a porcentagem da remoção de cor do corante.

Tabela 1. Níveis dos fatores estudados no Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Fatores	Níveis				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
pH	2,3	3	4	5	5,7
$Fe^{2+}$ (mM)	0,3	2,0	4,5	7,0	8,7
$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	6	20	40	60	74

Tabela 2. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) na otimização do processo fenton para a remoção do corante Congo Red (50mg/L)

Ensaio	Fatores			Resposta
	(A) pH	(B) $Fe^{2+}$ (mM)	(C) $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	Remoção de Cor (%)
1	3,0	7,0	60	97,2
2	4,0	8,7	40	96,4
3	3,0	2,0	60	85,3
4	2,3	4,5	40	86,3
5	3,0	2,0	20	82,9

6	4,0	4,5	40	88,4
7	4,0	4,5	74	97,8
8	5,0	7,0	60	98,4
9	4,0	4,5	6	92,8
10	5,7	4,5	40	93,9
11	4,0	0,3	40	64,8
12	3,0	7,0	20	92,7
13	5,0	7,0	20	87,6
14	4,0	4,5	40	85,6
15	4,0	4,5	40	85,4
16	5,0	2,0	20	75,9
17	5,0	2,0	60	82,9

Na Figura 1 é apresentado o diagrama de pareto, no qual é possível verificar os fatores que são relevantes na remoção do corante CR.

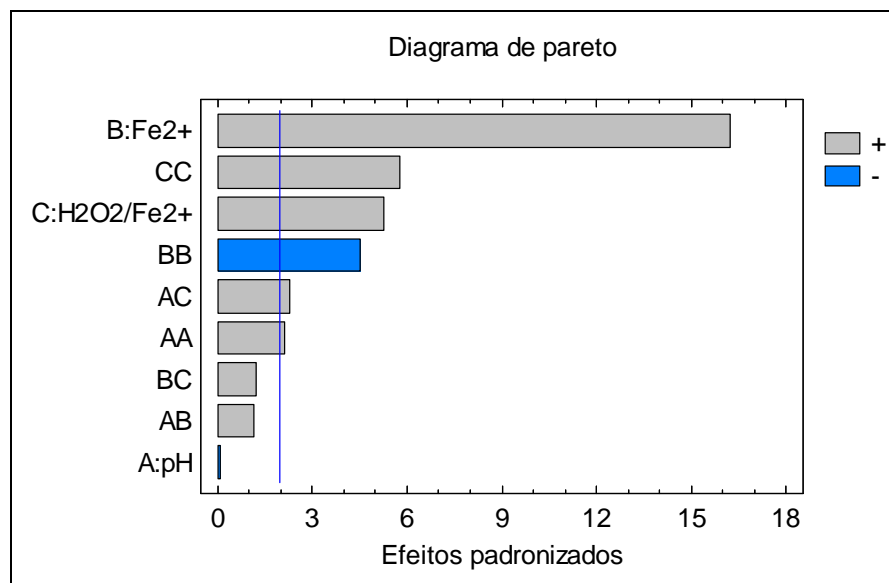


Figura 1. Diagrama de pareto para DCCR do processo fenton com o corante azo *Congo Red*

De acordo com o diagrama de pareto, verifica-se que dentre as variáveis independentes estudadas apenas o pH não se mostrou relevante na variável-resposta (descoloração do corante congo red). Dentre os efeitos secundários, despreza-se também os efeitos AB e BC. Destaca-se que a concentração do íon ferroso foi a variável de maior relevância na descoloração no processo fenton a 5% de significância.

Na Equação 2 é mostrado o modelo de segunda ordem para a descoloração do corante *Congo red* durante o processo de oxidação com o reagente fenton. Os parâmetros estatisticamente não significativos foram eliminados do modelo.

$$\text{Remoção de Cor (\%)} = 108,373 + 4,58538*B - 0,800636*C + 1,07642*A^2 + 0,068125*A*C - 0,365174*B^2 + 0,00728723*C^2$$

Equação 2

Na Tabela 3 são apresentadas as condições ótimas de operação do processo fenton para manter a eficiência de remoção do corante azo *Congo red* (CR) em 99%. Ressalta-se que essas condições otimizadas foram obtidas pelo programa estatístico STATGRAPHICS, sendo permitida a otimização para qualquer valor estimado para a variável resposta.

Tabela 3. Condições ótimas das variáveis do processo fenton para remoção de 99% do corante azo *Congo red*

<i>Fatores</i>	<i>Baixo</i>	<i>Alto</i>	<i>Ótimo</i>
pH	2,0	6,0	2,2
Fe <sup>2+</sup> (mM)	0,2	8,0	7,1
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]	5,0	75,0	13,9

Na Figura 2 é mostrado a superfície de resposta, na qual é possível verificar a influência da concentração do íon ferroso e da relação [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] na remoção do corante CR para o pH inicial de 2,2.

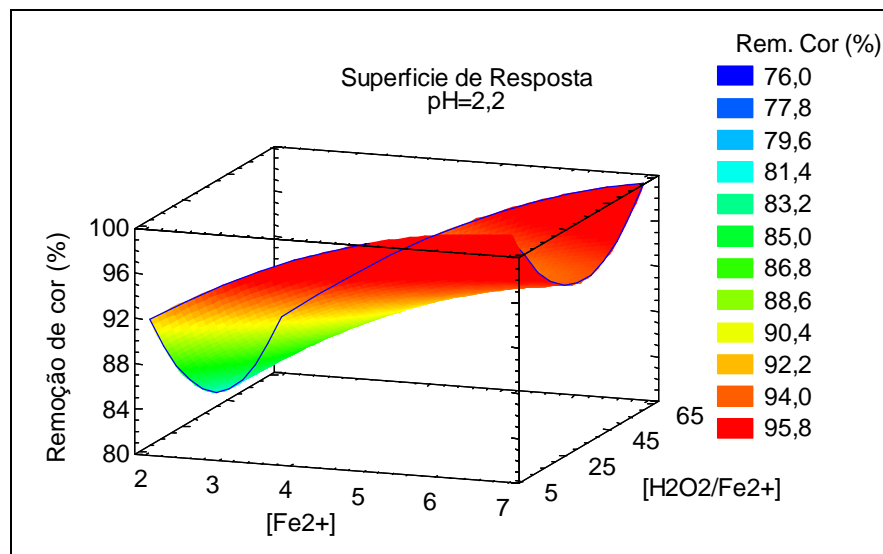


Figura 2. Variação da remoção do corante *Congo red* (CR) com a concentração do íon ferroso e da relação [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>]

### 3.2. Otimização multivariada do processo oxidativo avançado do tipo fenton na descoloração do corante antraquinônico *Reactive Blue 4* (RB4).

Os ensaios foram realizados de forma aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos. Os valores utilizados no programa STATGRAPHICS foram codificados para que todas as variáveis tivessem a mesma relevância (peso) no tratamento dos dados estatísticos.

Na oxidação com o processo Fenton quatro variáveis foram consideradas. As variáveis independentes utilizadas foram o pH (A), a concentração de íon ferroso Fe<sup>2+</sup> (B) e a razão [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] (C), sendo que a variável dependente foi a porcentagem da remoção de cor do corante. As



condições dos experimentos com o corante antraquinônico RB4 foram semelhantes às adotadas nos experimentos realizados com o corante azo CR, como mostrado nas Tabelas 1 e 2. Na Tabela 4 são mostrados os resultados dos ensaios do DCCR para o corante antraquinônico RB4.

Tabela 4. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) na otimização do processo fenton para a remoção do corante antraquinônico *Reactive Blue 4* (50mg/L)

Ensaio	Fatores			Resposta
	(A) pH	(B) Fe <sup>2+</sup> (mM)	(C) [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]	Remoção de Cor (%)
1	3,0	7,0	60	97,9
2	4,0	8,7	40	99,5
3	3,0	2,0	60	86,4
4	2,3	4,5	40	98,1
5	3,0	2,0	20	74,6
6	4,0	4,5	40	95,4
7	4,0	4,5	74	96,5
8	5,0	7,0	60	98,4
9	4,0	4,5	6	88,8
10	5,7	4,5	40	93,8
11	4,0	0,3	40	74,3
12	3,0	7,0	20	95,2
13	5,0	7,0	20	96,5
14	4,0	4,5	40	95,2
15	4,0	4,5	40	94,3
16	5,0	2,0	20	62,9
17	5,0	2,0	60	81,2

Na Figura 3 é apresentado o diagrama de pareto, no qual é possível verificar os fatores que são relevantes na remoção do corante antraquinônico RB4.

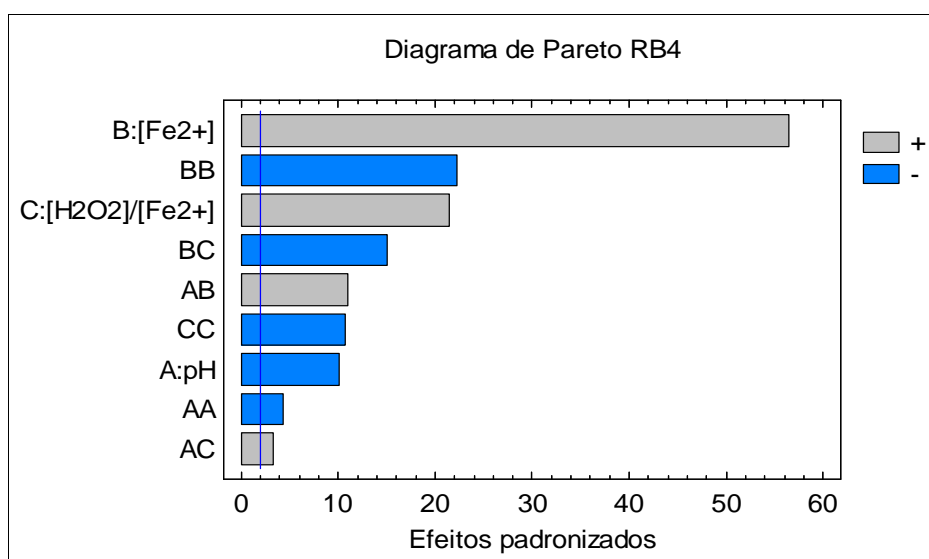




Figura 3. Diagrama de pareto para DCCR do processo fenton com o corante antraquinônico *Reactive Blue 4* (RB4)

De acordo com o diagrama de pareto, verifica-se que dentre as variáveis independentes estudadas todas se mostraram relevantes na variável-resposta (descoloração do corante RB4). Destaca-se que, assim como ocorreu para o corante azo CR, a concentração do íon ferroso foi a variável de maior relevância na descoloração do RB4 no processo fenton a 5% de significância.

Na Equação 5 é mostrado o modelo de segunda ordem para a descoloração do corante RB4 durante o processo de oxidação com o reagente fenton. Como verificado pelo diagrama de pareto, todos os parâmetros foram estatisticamente significativos.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = 56,6137 - 1,1585 * A + 8,18656 * B + 0,704903 * C - 0,763651 * A^2 + 0,935 * A * B + 0,035625 * A * C - 0,634129 * B^2 - 0,06375 * B * C - 0,00482592 * C^2 \quad \text{Equação 3}$$

Na Tabela 5 são apresentadas as condições ótimas de operação do processo fenton para manter a eficiência de remoção do corante antraquinônico *Reactive Blue 4* (RB4) em 99%. Ressalta-se que essas condições otimizadas foram obtidas pelo programa estatístico STATGRAPHICS, sendo permitida a otimização para qualquer valor estimado para a variável resposta.

Tabela 5. Condições ótimas das variáveis do processo fenton para remoção de 99% do corante antraquinônico *Reactive Blue 4* (RB4)

<i>Fatores</i>	<i>Baixo</i>	<i>Alto</i>	<i>Ótimo</i>
pH	2,0	6,0	3,0
Fe <sup>2+</sup> (mM)	0,2	8,0	7,1
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]	5,0	75,0	31,1

Na Figura 4 é mostrada a superfície de resposta, na qual é possível verificar a influência da concentração do íon ferroso e da relação [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] na remoção do corante RB4 para o pH inicial de 3,0.

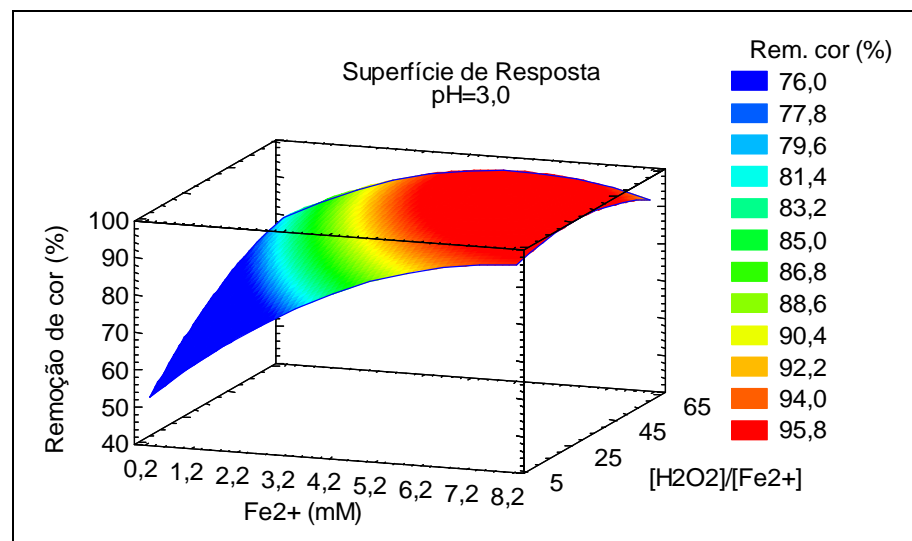


Figura 4. Variação da remoção do corante *Reactive Blue 4* (RB4) com a concentração do íon ferroso e da relação [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>]



Verifica-se que os resultados obtidos para o corante antraquinônico RB4 foram bastante semelhantes aos obtidos para o corante azo CR, com exceção da maior concentração de peróxido de hidrogênio requerida para o processo fenton na descoloração do RB4.

## 6. CONCLUSÕES

Verificou-se que dentre as variáveis independentes estudadas apenas o pH não se mostrou relevante na remoção do corante CR, e que a concentração do íon ferroso foi a variável de maior relevância na descoloração no processo fenton a 5% de significância.

Os estudos de otimização mostraram que para a remoção de 99% do corante azo CR (50mg/L), as condições ótimas do processo fenton nos limites estudadas foram: pH = 2,2,  $\text{Fe}^{2+} = 7,1 \text{ mM}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 14$ . Já para os experimentos realizados com o corante antraquinônico RB4 as condições ótimas foram: pH = 3,  $\text{Fe}^{2+} = 7,1 \text{ mM}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 31$ . Embora os requisitos do íon ferroso tenham sido semelhantes, destaca-se a maior concentração de peróxido de hidrogênio requerida para a remoção do corante antraquinônico RB4, atentando, assim, para a maior recalcitrância desse corante.

## REFERÊNCIAS

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.

SUN, S.; LI, C.; SUN, J.; SHI, S.; FAN, M.; ZHOU, Q. Decolorization of the azo dye orange G in aqueous solution by fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1052-1057, 2009.

WORLD TRADE ORGANIZATION. International Trade Statistics 2008. Geneva, 2008. 255 p.

WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research**, v. 506-507, p. 9-20, 2002.

VIANA, F. L. E. **A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005. 66p.

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