

08 a 11 de Outubro de 2018  
Instituto Federal Fluminense  
Búzios - RJ

## AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO BLUE UTILIZANDO FENTON HOMOGÊNEO A PARTIR DO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

**Emanuelle Alves Campos Gonçalves**<sup>1</sup> – emanuelle.alves15@gmail.com

**Cláudia Aparecida Fernandes Pereira**<sup>1</sup> – claudiafernandeseq@hotmail.com

**Ramon Geraldo Campos Silva**<sup>1</sup> – ramonrgcs@yahoo.com.br

**Lorena Lopes Dias**<sup>1</sup> – lorenalopes.contato@gmail.com

**Vitor Hugo Endlich Fernandes**<sup>1</sup> – vitorh.fernandes@gmail.com

<sup>1</sup> Instituto Federal do Norte de Minas Gerais – Montes Claros, MG, Brasil

***Resumo.** No processo de produção dos tecidos, ocorrem operações de lavagem, tingimento e acabamento dos fios, o que faz o processo exigir grandes quantidades de água. Isso faz o processo produzir um volume muito alto de efluentes contendo quantidades significativas de corantes que não fixaram nos tecidos durante o processo de tingimento, o que justifica estudos para remoção da cor dos efluentes industriais. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do delineamento composto central rotacional (DCCR) ao processo Fenton usado na degradação de efluente sintético Índigo Blue. Ao analisar estatisticamente as variáveis pH, concentração de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio observou-se que as variáveis quadráticas obtiveram significância no processo. O ponto ótimo do experimento foi o ensaio em que, após os 10 min da reação obteve o menor valor de absorvância, o que comprova uma boa eficiência na remoção da cor. Foi gerada uma equação através dos dados, onde a equação que descreveu o processo foi:  $ABS = 1,4284 + 6,6453 \times 10^2 \times pH^2 + 6,84 \times 10^4 \times (Fe^{2+})^2 + 2,1 \times 10^5 \times (H_2O_2)^2$  onde validou-se a mesma através do cálculo do F. O processo foi representado em 73% de acordo com o coeficiente de regressão.*

***Palavras-chave:** Índigo Blue, efluentes industriais, Fenton, DCCR*

### 1. INTRODUÇÃO

No âmbito das atividades industriais, a indústria têxtil ocupa uma grande posição de destaque, devido à grande demanda da população e da disputa e rivalidade industrial de um mundo globalizado. Durante o processo de fabricação dos tecidos, ocorrem operações de lavagem, tingimento e acabamento dos fios, o que faz o mesmo exigir grandes quantidades de água. Isso faz com que este produza um volume muito alto de efluentes contendo quantidades

significativas de corantes que não fixaram nos tecidos durante o processo de tingimento, e alta carga orgânica.

Corantes de forma geral, independente se for em grandes ou pequenas quantidades, são altamente perceptíveis a olho nu, e esteticamente desagradáveis e indesejáveis quando descartados sem devido tratamento. Devido ao grande desenvolvimento industrial e a grande geração de efluentes, as leis ambientais se tornam cada vez mais rígidas, pois esses efluentes gerados possuem grande quantidade de contaminantes que quando espalhados em corpos de água sem devido tratamento podem gerar impactos ambientais gravíssimos ao meio ambiente, como por exemplo morte de seres aquáticos gerando desequilíbrio na cadeia alimentar e poluição nas águas que são utilizadas por seres humanos.

Pelos motivos apresentados, o efluente gerado pelas indústrias têxteis carece de passar por processos de tratamento para serem descartados de forma adequada ao meio ambiente, obedecendo toda a legislação ambiental e os órgãos reguladores.

Muitas alternativas estão sendo estudadas como propostas no tratamento de efluentes têxteis como processos Adsorptivos, Lodo Ativado, Eletrocoagulação, Processos Oxidativos Avançados (POAs) dentre outros. Dentre esses citados os POAs vem ganhando destaque devido a possibilidade de eliminarem componentes tóxicos e danosos por meio de algumas reações químicas que degradam as moléculas. Dentre os POAs pode-se citar o processo Fenton, que é classificado em homogêneo (quando o catalisador encontra-se dissolvido no meio), e heterogêneo (quando em fase sólida).

Nesse trabalho usou-se o processo Fenton Homogêneo, onde os íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) iniciam e catalisam a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando em radicais hidroxilas ( $HO\bullet$ ). Esses radicais são capazes de rapidamente atacar substratos orgânicos, causando a decomposição química por abstração de hidrogênio e adição em ligações insaturadas levando, conforme mencionado, à degradação total da matéria orgânica a  $CO_2$ ,  $H_2O$  e inorgânicos, ou, então, de maneira parcial, melhorando a biodegradabilidade do composto e reduzindo a toxicidade a níveis aceitáveis (LUCAS; PERES, 2006).

O processo Fenton Homogêneo tem sido grandemente estudado no tratamento de efluentes da indústria têxtil devido ao baixo custo, e à simplicidade do mesmo, à boa reatividade com compostos orgânicos e não geração de componentes tóxicos durante a oxidação dos efluentes (O'NEILL, 1995).

Para o tratamento dos efluentes têxteis utilizando o Fenton Homogêneo é mais interessante otimizar variáveis do próprio processo Fenton com objetivo de desenvolver uma característica desejável minimizando ao máximo o custo operacional. Com isso, o objetivo deste trabalho foi utilizar o tratamento Fenton Homogêneo para remoção do corante Índigo Blue e utilizar o planejamento experimental com a função de explorar os dados nas quantidades e condições adequadas para se obter maior precisão estatística com o menor custo.

## 2. METODOLOGIA

Para execução de cada experimento, foram utilizados:

- Soluções aquosas do corante na concentração de  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- Sulfato ferroso PA ( $FeSO_4\cdot 7H_2O$ , NEON);
- Peróxido de hidrogênio (ÊXODO CIENTÍFICA, 30%, m/V);
- Béquer de vidro (250 mL);
- Papel filtro ( $14\ \mu\text{m}$  QUALY);

- Agitador Magnético (NOVATÉCNICA);
- Espectrofotômetro (SPECTROPHOTOMETER SP 1105 – BEL PHOTONICS);
- PHmetro (MS TECNOPON INSTRUMENTAÇÃO);
- Funil
- Vidro relógio
- Balança analítica

As soluções do corante foram preparadas diariamente (efluente sintético). O sulfato ferroso foi armazenado em local seco à temperatura ambiente e o peróxido de hidrogênio em local escuro. Os pH das amostras foram ajustados com soluções de ácido sulfúrico 1 mol.L<sup>-1</sup> e/ou hidróxido de sódio 1 mol.L<sup>-1</sup>.

## 2.1 Planejamento experimental DCCR para o processo Fenton Homogêneo

Com o objetivo de otimizar a degradação do corante *Índigo Blue* através da influência das variáveis pH, concentração de Fe<sup>2+</sup> e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> através da eficiência na remoção de cor da solução corante, foi gerado um planejamento experimental DCCR (Delineamento composto central rotacional) com 19 ensaios no total. Sendo os oito primeiros ensaios as combinações de interações com todos os três fatores, dos ensaios 9 ao 14 com os pontos axiais, e dos ensaios 15 ao 19 cinco repetições no ponto central. Assim sendo foi realizado um fatorial completo 2<sup>3</sup>. O desenho do planejamento experimental e a análise dos resultados foram realizados por meio do software STATISTICA Versão 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa).

Os experimentos foram realizados em béquer de vidro de 250 mL onde foram adicionados o corante *Índigo Blue* (100 mg.L<sup>-1</sup>) (efluente sintético) e os reagentes sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio em concentrações definidas pelo planejamento experimental. Todos os ensaios foram realizados a 25°C, temperatura ambiente, no agitador magnético (NOVATÉCNICA) com agitação em 10%.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos da absorbância referente a cada ensaio realizado utilizando o planejamento experimental, se encontram na tabela a baixo:

Tabela 1: Resultados da absorbância pelo planejamento DCCR.

Ensaio	pH	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Absorbância
1	1,000000	15,000000	50,000000	0,580
2	1,000000	15,000000	150,000000	0,537
3	1,000000	35,000000	50,000000	0,560
4	1,000000	35,000000	150,000000	0,530
5	3,000000	15,000000	50,000000	0,490
6	3,000000	15,000000	150,000000	0,522
7	3,000000	35,000000	50,000000	0,475
8	3,000000	35,000000	150,000000	0,501
9	0,318207	25,000000	100,000000	0,517
10	3,681793	25,000000	100,000000	0,295
11	2,000000	8,182070	100,000000	0,497

<b>12</b>	2,000000	41,817930	100,000000	0,326
<b>13</b>	2,000000	25,000000	15,910400	0,405
<b>14</b>	2,000000	25,000000	184,089600	0,331
<b>15 (C)</b>	2,000000	25,000000	100,000000	0,290
<b>16 (C)</b>	2,000000	25,000000	100,000000	0,287
<b>17 (C)</b>	2,000000	25,000000	100,000000	0,299
<b>18 (C)</b>	2,000000	25,000000	100,000000	0,295
<b>19 (C)</b>	2,000000	25,000000	100,000000	0,290

Ao analisar os valores obtidos no ensaio pode-se observar que tanto o pH,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  tiveram uma influência significativa no processo. Através de estudos realizados pelos autores Pérez *et al.* (2002) e Gulkaya *et al.* (2006), sabe-se que o processo Fenton possui um limite, pequena faixa de pH e concentrações ótimas dos reagentes utilizados,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Quando os valores de pH são mais altos, maiores que quatro, a formação do radical hidroxila é mais lenta devido a precipitação de íons férricos, o que gera um decaimento na taxa de reação; o que justifica nesse experimento o maior valor de pH ser 3 já que um dos objetivos do trabalho é encontrar o ponto ótimo, ponto no qual após os 10 minutos de reação o valor de absorvância será o menor, o que comprovará a remoção da cor. Em valores de pH menores que dois a reação é retardada devido a formação de espécies complexas que reagem mais lentamente com o peróxido de hidrogênio. Nesse experimento pode-se observar exatamente isso, pois os valores de absorvância obtidos em valores de pH menores que dois, foram mais elevados quando comparados ao pH igual a 3.

Segundo Pérez *et al.* (2002) o excesso dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  é bastante prejudicial, pois eles podem reagir com alguns dos intermediários como o  $\text{OH}\cdot$ , que é responsável pela oxidação direta da carga orgânica. Nos ensaios realizados pode-se perceber exatamente isso, pois o valor de absorvância encontrado quando algum desses reagentes estavam em excesso não foram muito satisfatórios, como pode ser observado nos ensaios 4,6 e 8.

### 3.1 Curva padrão do efluente sintético

Realizou-se a curva padrão do experimento, a fim de se obter uma equação na qual é possível se obter o valor da concentração do corante presente no efluente após o tratamento Fenton Homogêneo possuindo apenas o valor da absorvância.

Tabela 2: Curva padrão do efluente sintético.

<b>C<sub>corante</sub> (mg/L)</b>	<b>Abs</b>
<b>0,0</b>	0,000
<b>2,5</b>	0,039
<b>5,0</b>	0,101
<b>7,5</b>	0,134
<b>10,0</b>	0,195
<b>15,0</b>	0,280
<b>20,0</b>	0,384
<b>30,0</b>	0,568

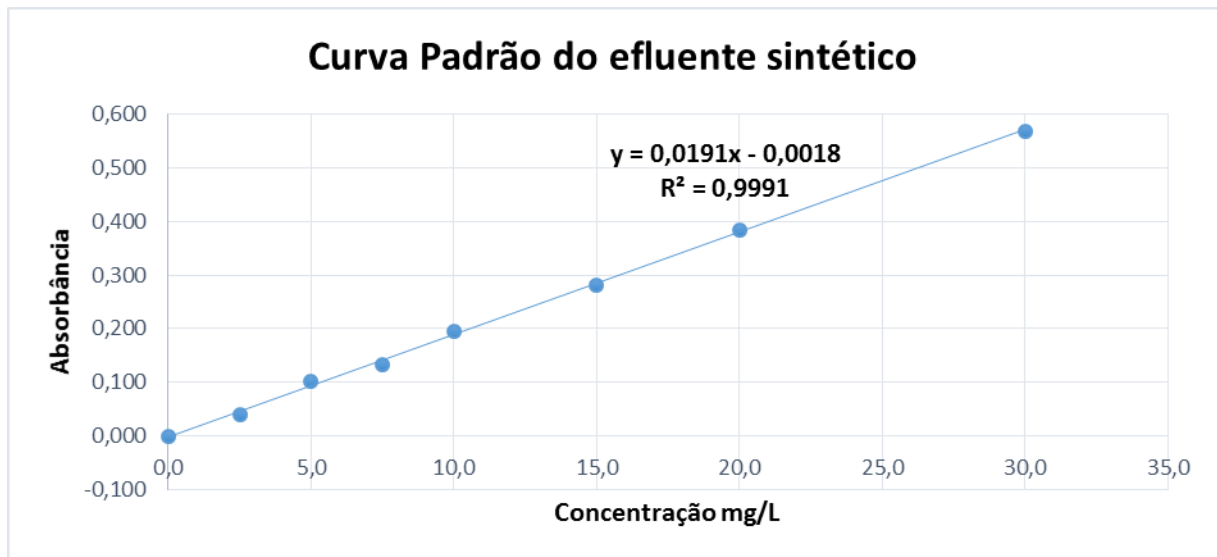


Figura 1: Curva padrão do efluente sintético

Tabela 3: Valores de concentração encontrados para cada ensaio após o processo Fenton

Ensaio	C <sub>corante</sub> (mg/L)
1	30,46073
2	28,20942
3	29,41361
4	27,84293
5	25,74869
6	27,42408
7	24,96335
8	26,32461
9	27,1623
10	15,53927
11	26,11518
12	17,1623
13	21,29843
14	17,42408
15 (C)	15,27749
16 (C)	15,12042
17 (C)	15,74869
18 (C)	15,53927
19 (C)	15,27749

Em que ABS é o valor da absorvância após o tratamento Fenton Homogêneo, e  $C_{\text{corante}}$  é a concentração do corante também após o tratamento do efluente. Pode-se observar valores muito baixos de concentração o que mostra muita eficácia com o tratamento.

### 3.2 REGRESSÃO

Através dos resultados obtidos foram calculados os coeficientes de regressão.

Tabela 4: Coeficientes de regressão.

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro	p - valor
Média	1,428403	0,3095	0,00126
pH (Q)	0,066453	0,022248	0,01528
Fe <sup>2+</sup> (Q)	0,000684	0,000222	0,01326
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	0,000021	0,000009	0,04102
1L por 2L	-0,000112	0,002906	0,96997
1L por 3L	0,000328	0,000581	0,58688
2L por 3L	0,000002	0,000058	0,97664

Onde quando os valores de p são menores que 0,05 significa que estatisticamente as variáveis foram significantes, significância de 5%. Somente os fatores com interações quadráticas tiveram significância no experimento. O valor de R<sup>2</sup> gerado através dos dados da tabela foi 0,7303.

### 3.3 MODELO GERADO ATRAVÉS DO EXPERIMENTO

O modelo que descreve a absorvância em função dos parâmetros, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, e pH, com o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,7303 é expresso pela Eq. 1.

$$ABS = 1,428403 + 0,066453 \times pH^2 + 0,000684 \times (Fe^{2+})^2 + 0,000021 \times (H_2O_2)^2 \quad (1)$$

Em que ABS é o valor da absorvância. O modelo foi encontrado através da tabela 7, com os valores significativos de cada parâmetro.

Na tabela a seguir, encontra-se a análise de variância, com os resultados dos testes estatísticos, que confirmam que os efeitos significativos com o nível de confiança de 95% foram os efeitos quadráticos dos parâmetros H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, e pH.

Tabela 5: Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante Índigo Blue referente ao planejamento experimental.

Fatores	SS	GL	MS	F calc	p
(1) pH (L)	0,0257	1,0000	0,0257	3,8028	0,0830
pH (Q)	0,0603 *	1,0000	0,0603	8,9217	0,0153
(2) Fe <sup>2+</sup> (L)	0,0090	1,0000	0,0090	1,3320	0,2782
Fe <sup>2+</sup> (Q)	0,0639 *	1,0000	0,0639	9,4515	0,0133
(3) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	0,0014	1,0000	0,0014	0,2108	0,6571

<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Q)</b>	0,0384 *	1,0000	0,0384	5,6789	0,0410
<b>1L por 2L</b>	0,0000	1,0000	0,0000	0,0015	0,9700
<b>1L por 3L</b>	0,0021	1,0000	0,0021	0,3175	0,5869
<b>2L por 3L</b>	0,0000	1,0000	0,0000	0,0009	0,9766
<b>Erro</b>	0,0608	9,0000	0,0068		
<b>Total SS</b>	0,2255	18,0000			

Em que, SS (Soma dos Quadrados), GL (Graus de Liberdade), MS (Quadrado médio), F (Fator F). Através dos valores encontrados na tabela acima, realizou-se o teste F para verificação da validade do modelo encontrado.

$$\frac{\sum \text{Valores SS significantes}}{\sum \text{Graus de liberdade de cada}} = 0,0542 \quad (2)$$

$$\frac{\sum \text{Valores SS insignificantes}}{\sum \text{Graus de liberdade de cada}} = 0,00638 \quad (3)$$

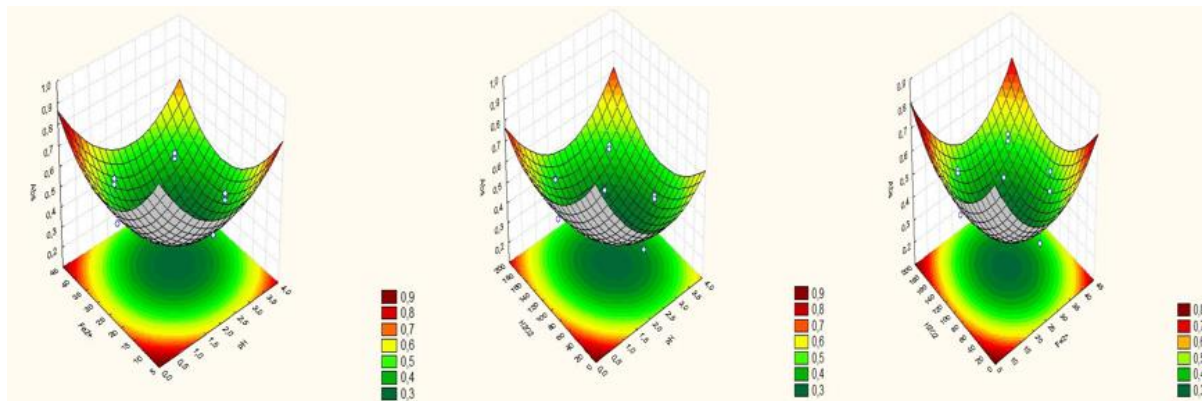
Para se obter o cálculo do F basta dividir a Eq. 2 pela Eq. 3:

$$F_{calc} = \frac{0,0542}{0,00638} = 8,49077 \quad (4)$$

De acordo com os autores Maria Isabel Rodrigues e Antonio Francisco Lemma, 2009, quando o Valor do F calculado é maior que o valor do F tabelado tem-se que o modelo gerado é válido. O valor de  $F_{tabelado}$  foi coletado na tabela 4 do apêndice do livro Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos dos autores Maria Isabel Rodrigues e Antonio Francisco Lemma, 2009. O valor do  $F_{tabelado} = 4,76$ , o que significa que o modelo gerado neste trabalho é um modelo válido.

### 3.4 GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Para se verificar a região em que há maior eficiência na remoção da cor nos ensaios realizados, plotou-se gráficos de superfície resposta, onde podem-se extrair as melhores condições das variáveis independentes na reação, isto é, aquelas que otimizam a remoção de corante.



De acordo com a legenda, pode-se observar maior remoção da cor nas áreas mais claras (áreas na cor verde). Pela análise dos três gráficos plotados, nota-se que a maior remoção de cor ocorre em concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  acima de 15 e menores que 35 mg/L. Além disso, o uso de qualquer valor de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se situe acima de 140 mg/L implica em não mudança da resposta estudada. Observa-se que maiores variações na remoção de cor são observadas em valores de pH baixos entre 1,5 e 2,5 para qualquer faixa de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada. Isso tudo mostra coerência com toda a estatística mostrada no presente trabalho.

#### 4. CONCLUSÕES

Foi possível determinar a absorbância de cada ensaio realizado obtendo valores de comprimento de onda muito baixos, mostrando que o processo Fenton foi satisfatório para remoção da cor do corante Índigo Blue.

Através da curva padrão plotada, determinou-se as concentrações de corante presente nas amostras após o tratamento Fenton homogêneo e comprovou mais uma vez a eficiência do tratamento Fenton.

Através dos dados da tabela de regressão foi possível criar um modelo no qual representou o processo em 73%.

A análise dos efeitos das variáveis pH, concentração de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio sobre a eficiência do processo Fenton indicaram que a um nível de confiança de 95%, elas influenciaram estatisticamente na remoção de cor de forma quadrática, já as mesmas variáveis de forma linear não influenciaram estatisticamente.

#### *Agradecimentos*

Agradeço aos meus professores Cláudia e Vitor pela orientação, ensinamentos e profissionalismo. Ao IFNMG pelo apoio.

#### REFERÊNCIAS

- GULKAYA, I; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. **Importance of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater.** *Journal of mHarzadous Materials*. v. B136, p. 763- 769, 2006
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. **Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation.** *Dye and Pigments*, v. 71, p. 236-244, 2006.
- O'NEILL, P.; *Environmental Chemistry*, 2nd. ed., Chapman & Hall: Londres, 1995.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, New York, v. 36, n. 11, p.2703-2710, 2002<sup>a</sup>



RODRIGUES, Maria Isabel; LEMMA, Antônio Francisco. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 2. ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

## APÊNDICE A

In the process of fabric production, operations of washing, dyeing and finishing of the yarns occur, which makes the process require large amounts of water. This causes the process to produce a very high volume of effluents containing significant amounts of dyes that did not bind to the fabrics during the dyeing process, which justifies studies for the removal of color from industrial effluents. Therefore, the present work had as objective to evaluate the application of the central rotational compound design (DCCR) to the Fenton process used in the degradation of Indigo Blue synthetic effluent. Statistical analysis of the variables pH, iron concentration and hydrogen peroxide concentration showed that the quadratic variables obtained significance in the process. The optimal point of the experiment was the one in which, after the 10 min of the reaction obtained the lowest value of absorbance, which proves a good efficiency in the removal of the color. An equation was generated through the data, where the equation that described the process was:  $ABS = 1,428403 + 0,066453 \times pH^2 + 0,000684 \times (Fe^{2+})^2 + 0,000021 \times (H_2O_2)^2$  where it was validated by the calculation of F. The process was represented in 73% according to the regression coefficient.

**Keywords:** Indigo Blue, industrial effluents, Fenton, DCCR.