UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ADAILTON ALVES

Estudo da Descoloração e Degradação de Corantes Azo Mediante

Processo Oxidativo Avançado :

UV/H₂O₂

Lorena

2009

ADAILTON ALVES

Estudo da Descoloração e Degradação de Corantes Azo Mediante

Processo Oxidativo Avançado :

UV / H₂O₂

**Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química**

**Área de Concentração: Processos Catalíticos
e Biocatalíticos**

Orientador: Prof. Dr. Messias Borges Silva

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Alves, Adailton

Estudo da descoloração e degradação de corantes azo mediante processo oxidativo avançado: UV/H₂O₂ / Adailton Alves; orientador Messias Borges Silva.—Lorena: 2009.

142 p: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Corantes Azo 2. Planejamento de Experimentos 3. Processos Oxidativos Avançados (POA) 4. Método Taguchi. I. Título.

547.556.33 - CDU

Agradecimentos

À DEUS que é fonte de Luz, Inspiração, Sabedoria, Amor e Proteção durante toda a minha vida.

A MINHA ESPOSA Fátima, pela ajuda, apoio e amor.

Aos MEUS PAIS, Eny e Airton pelo amor e pela vida.

Aos meus IRMÃOS : Ubiracy, Antonio Carlos, Fátima, Luiz Fernando e Silvana, e pela alma de Paulo Roberto.

Em especial aos queridos Luiz Fernando e Silvana pelo apoio e incentivo.

A minha cunhada Angélica e meu cunhado Cássio, pela ajuda solidária e sempre presente nos momentos difíceis.

Ao meu AMIGO Orientador Professor Dr.Messias, pela dedicação, incentivo, apoio e compreensão.

Ao meu AMIGO Co-orientador Professor Dr.Oswaldo, pela grande ajuda, apoio e compreensão.

Ao AMIGO e COMPANHEIRO Professor Dr. Luiz Cláudio pela ajuda, apoio, incentivo e orientação nos momentos em que mais precisei.

Ao AMIGO Professor Dr. Carlos Roberto (Carlão), pelos conselhos e caronas.

Ao AMIGO Professor Darcy pela ajuda e apoio.

Ao AMIGO Professor Dr. Hércio, pela ajuda técnica.

Aos AMIGOS do Laboratório Ivy, Dimas, Rafael, Carla, Caio, Diego, Luiz, André pela amizade, companheirismo e ajuda no laboratório.

Ao AMIGO Professor Dr.George Jackson, pela grande ajuda no Laboratório do Debiq e as funcionárias Cibele e Jussara pelo apoio nas análises.

Ao AMIGO Professor Dr. José Roberto (Betinho) pela ajuda e caronas.

Ao AMIGO Professor Dr. Humberto pela ajuda.

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro concedido à realização desta pesquisa.

RESUMO

ALVES, A. Estudo da descoloração e degradação de corantes azo mediante processo oxidativo avançado: UV/H₂O₂. 2009. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Este estudo teve como objetivo o uso de Processos Oxidativos Avançados (POA's), para a descoloração e degradação dos corantes azo (Congo Red) e (Acid Yellow 42) em solução aquosa, sendo realizado em escala de bancada (processo batelada), utilizando-se reator tubular. Utilizou-se o Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂, avaliando a influência dos seguintes fatores: concentração dos corantes, pH, temperatura, concentração do H₂O₂, concentração do NaCl e concentração do Na₂SO₄. Para a otimização dos parâmetros utilizados nas oxidações dos corantes, um planejamento estatístico (Método Taguchi) foi empregado para selecionar os de melhor eficiência para a efetivação do processo proposto. A forma de verificação dos resultados (fator de resposta) foi mediante a análise da redução do sinal de Absorbância dos corantes, após cada tratamento, pelo método espectrofotométrico, e da redução de TOC. Os resultados mostraram que o processo utilizando o POA contribuiu em uma redução de 96,0 % na Absorbância e 54 % no TOC para o Corante Congo Red e redução de 99,8 % na Absorbância e 85 % no TOC para o Corante Acid Yellow 42 .

Palavras – chave: Corantes Azo. Planejamento de Experimentos. Processos Oxidativos Avançados (POA). Método Taguchi.

ABSTRACT

ALVES, A. Study of decolorization and degradation of azo dyes by advanced oxidative process : UV/H₂O₂. 2009. 142f. Dissertation (Master of Science Chemical Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

The aiming of this study was the use of Advanced Oxidation Processes (AOP's) to decoloration and degradation of azo dye Congo Red and Acid Yellow 42 (solution aqueous). This process was realized in laboratory scale employing a tubular reactor. The influence of the factors: H₂O₂, NaCl, and Na₂SO₄ concentrations, temperature and pH was evaluated. The statistical tool employed to optimize the process was the Taguchi Method. The response factor of this analysis was the reduction of dye absorbance by spectrophotometric. The results showed that AOP's contributed to dye reductions of respectively 96% reduction of absorbance and 54 % reduction of TOC to Congo Red ; 99,8% reduction of absorbance and 85% reduction of TOC to Acid Yellow 42.

Key-words : Azo Dye. Planning of experiments. Advanced Oxidative Processes (POA). Method Taguchi.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág.
Figura 1 - Layout do processo de tratamento com POA	26
Figura 2 - Espectro de Varredura do Corante Congo Red	37
Figura 3 - Espectro de Varredura do Corante Acid Yellow 42	38
Figura 4 - Gráfico linear Taguchi L ₁₆	41
Figura 5 - Histograma dos Valores de GRA para Congo Red	45
Figura 6 - Histograma dos Valores de Redução de GRCOT – Corante Congo Red	47
Figura 7 - Graus de Descoloração e Degradação para Corante Congo Red	47
Figura 8 – Efeitos Principais do Processo de Descoloração - Congo Red	50
Figura 9 - Efeitos Principais do Processo de Degradação (% Red. COT) – Congo Red	50
Figura 10 -Efeitos de Interação do Processo de Descoloração – Congo Red	51
Figura 11 -Efeitos de Interação do Processo de Degradação (% Red. COT) – Congo Red	51
Figura 12 -Efeitos Principais para Médias – Grau de Redução da Abs.- Congo Red	52
Figura 13 -Efeitos Principais para Médias – Grau de Redução do COT - Congo Red	52
Figura 14 -Efeitos de Interação para Médias – Grau de Redução da Abs – Congo Red	53
Figura 15 -Efeitos de Interação para Médias – Grau de Redução do COT – Congo Red	53
Figura 16 -Gráfico dos Resíduos para Razão S/N (Processo de Descoloração) – Congo Red	62
Figura 17 -Gráfico dos Resíduos para Razão S/N (Processo de Degradação) – Congo Red	62
Figura 18 -Histograma do Grau de Redução da Absorbância do Corante Congo Red	63
Figura 19 -Dendograma da Redução de Absorbância em função do pH (Corante Congo Red)	63
Figura 20 -Espectro de varredura do corante Congo Red	64
Figura 21 -Histograma do Grau de Redução de COT do Corante Congo Red	65
Figura 22 -Dendograma da Redução de COT em função do pH – Congo Red	66
Figura 23 -Gráfico de Dispersão para Redução da Abs – Congo Red	66
Figura 24 -Gráfico de Dispersão para Redução de COT – Congo Red	67
Figura 25 -Graus de Descoloração de Degradação – Acid Yellow 42	72
Figura 26 -Histograma do GRA – Acid Yellow 42	72
Figura 27 - Histograma do GRCOT – Acid Yellow 42	73
Figura 28 – Gráfico de Efeitos dos fatores sobre a S/N (descoloração) - Acid Yellow 42	76

Figura 29 – Gráfico de Efeitos dos fatores sobre S/N (degradação) - Acid Yellow 42	76
Figura 30 - Gráfico de Efeitos de Interação sobre S/N (descoloração) - Acid Yellow 42	77
Figura 31 – Gráfico de Efeitos de Interação sobre S/N (degradação) - Acid Yellow 42	77
Figura 32 - Gráfico de Efeitos Principais para Médias (descoloração) - Acid Yellow 42	78
Figura 33 –Gráfico de Efeitos Principais para Médias (degradação) - Acid Yellow 42	78
Figura 34 - Gráfico de Efeitos de Interação para Médias (descoloração) - Acid Yellow 42	79
Figura 35 - Gráfico de Efeitos de Interação para Médias (degradação) - Acid Yellow 42	79
Figura 36 - Gráfico de Resíduos – Descoloração do Corante Acid Yellow 42	85
Figura 37 - Histograma do Grau de Descoloração do Corante Acid Yellow 42	86
Figura 38 - Diagrama de Dispersão dos Valores obtidos para processo de Descoloração do Corante Acid Yellow 42	86
Figura 39 – Dendograma dos Resultados do Processo de Descoloração do Corante Acid Yellow 42	87
Figura 40 - Espectro de Varredura para Corante Acid Yellow 42	87
Figura 41 - Diagrama de Dispersão do Grau de Redução do COT do Corante Acid Yellow 42	88
Figura 42 - Histograma do Grau de Redução de COT para corante Acid Yellow 42	89
Figura 43 – Dendograma dos Resultados Obtidos para redução COT corante Acid Yellow 42	89
Figura 44 - Efeitos Principais Razão S/N – Resposta Relação F - Acid Yellow 42	91
Figura 45 - Efeitos Principais para GRCOT – Acid Yellow 42	93
Figura 46 - Efeitos Principais para GRA – Acid Yellow 42	93
Figura 47 - Gráfico de Ajuste Quadrático – GRA para Acid Yellow 42	95
Figura 48 - Gráfico de Ajuste Quadrático – GRCOT para Acid Yellow 42	96
Figura 49 - Gráfico de Ajuste Quadrático – GRA vs. pH para Acid Yellow 42	96
Figura 50 - Gráfico de Ajuste Quadrático – GRA vs. V (mL) H ₂ O ₂ para Acid Yellow 42	97
Figura 51 - Descoloração Acid Yellow 42	99
Figura 52 - Efeitos Principais para GRA- Congo Red	101
Figura 53 - Efeitos Principais para GRCOT – Congo Red	101
Figura 54 - Gráfico de Ajuste Parabólico para GRA vs. pH – Congo Red	102
Figura 55 - Gráfico de Ajuste Parabólico para GRA vs. V (mL) H ₂ O ₂ – Congo	103
Figura 56 - Gráfico de Ajuste Parabólico para GRCOT vs. pH – Congo Red	103
Figura 57 - Gráfico de Ajuste Parabólico para GRCOT vs. V (mL) H ₂ O ₂ – Congo Red	104

Figura 58 - Descoloração Congo Red	105
Figura 59 - Gráfico de Intervalo para GRA e GRCOT do corante Congo Red	107
Figura 60 - Histograma para GRA – Congo Red	107
Figura 61 - Histograma para GRCOT – Congo Red	108
Figura 62 - Gráfico de Intervalo para Corante Acid Yellow 42	108
Figura 63 - Histograma de GRA – Acid Yellow	109
Figura 64 - Histograma para GRCOT – Acid Yellow 42	109
Figura 65 – Experimento 1 : pH 2, T 25 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 2 mL, [NaCl] 0 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 0 mg/L – Corante Congo Red	119
Figura 66 – Experimento 2 : pH 2, T 25 °C, [Corante] 30mg/L, V H ₂ O ₂ 20 mL, [NaCl] 167 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 167 mg/L - Corante Congo Red	119
Figura 67 – Experimento 3 : pH 2, T 25 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 2 mL, [NaCl] 0 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 167 mg/L – Corante Congo Red	119
Figura 68 – Experimento 4 : pH 2, T 25 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 20 mL, [NaCl] 167 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 0 mg/L – Corante Congo Red	119
Figura 69 – Experimento 5 : pH 2, T 45 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 2 mL, [NaCl] 167 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 0 mg/L – Corante Congo Red	120
Figura 70 - Experimento 6 : pH 2, T 45 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 20 mL, [NaCl] 0 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 167 mg/L – Corante Congo Red	120
Figura 71 – Experimento 7 : pH 2, T 45 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 2 mL, [NaCl] 167 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 167 mg/L – Corante Congo Red	120
Figura 72 – Experimento 8 : pH 2, T 45 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 20 mL, [NaCl] 0 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 0 mg/L – Corante Congo Red	120
Figura 73 – Experimento 9 : pH 12, T 25 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 2 mL, [NaCl] 0 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 0 mg/L – Corante Congo Red	120
Figura 74 – Experimento 10 : pH 12, T 25 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 20 mL, [NaCl] 167 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 167 mg/L – Corante Congo Red	120
Figura 75 – Experimento 11 : pH 12, T 25 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 2 mL, [NaCl] 0 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 167 mg/L – Corante Congo Red	121
Figura 76 – Experimento 12 : pH 12, T 25 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 20 mL, [NaCl] 167 mg/L,	

[Na ₂ SO ₄] 0 mg/L – Corante Congo Red	121
Figura 77 – Experimento 13 : pH 12, T 45 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 2 mL, [NaCl] 167 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 0 mg/L – Corante Congo Red	121
Figura 78 – Experimento 14 : pH 12, T 45 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 20 mL, [NaCl] 0 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 167 mg/L – Corante Congo Red	121
Figura 79 – Experimento 15 : pH 12, T 45 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 2 mL, [NaCl] 167 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 167 mg/L – Corante Congo Red	121
Figura 80 – Experimento 16 : pH 12, T 45 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 20 mL, [NaCl] 0 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 0 mg/L – Corante Congo Red	121
Figura 81 – Experimento 1 : pH 2, T 25 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 1 mL, [NaCl] 3,34 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 3,34 mg/L – Corante Acid Yellow 42	122
Figura 82 – Experimento 2 : pH 2, T 25 °C, [Corante] 30mg/L, V H ₂ O ₂ 8 mL, [NaCl] 6,67 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 6,67 mg/L - Corante Acid Yellow 42	122
Figura 83 – Experimento 3 : pH 2, T 25 °C, [Corante] 60 mg/L, V H ₂ O ₂ 2 mL, [NaCl] 3,34 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 6,67 mg/L - Corante Acid Yellow 42	122
Figura 84 – Experimento 4 : pH 2, T 25 °C, [Corante] 60 mg/L, V H ₂ O ₂ 8 mL, [NaCl] 6,67 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 3,34 mg/L - Corante Acid Yellow 42	122
Figura 85 – Experimento 5 : pH 2, T 35 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 1 mL, [NaCl] 6,67 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 3,34 mg/L - Corante Acid Yellow 42	123
Figura 86 – Experimento 6 : pH 2, T 35 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 8 mL, [NaCl] 3,34 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 6,67 mg/L - Corante Acid Yellow 42	123
Figura 87 – Experimento 7 : pH 2, T 35 °C, [Corante] 60 mg/L, V H ₂ O ₂ 1 mL, [NaCl] 6,67 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 6,67 mg/L - Corante Acid Yellow 42	123
Figura 88 – Experimento 8 : pH 2, T 35 °C, [Corante] 60 mg/L, V H ₂ O ₂ 8 mL, [NaCl] 3,34 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 3,34 mg/L - Corante Acid Yellow 42	123
Figura 89 – Experimento 9 : pH 12, T 25 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 1 mL, [NaCl] 3,34 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 3,34 mg/L - Corante Acid Yellow 42	123
Figura 90 – Experimento 10 : pH 12, T 25 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 8 mL, [NaCl] 6,67 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 6,67 mg/L - Corante Acid Yellow 42	123

Figura 91 – Experimento 11 : pH 12, T 35 °C, [Corante] 60 mg/L, V H ₂ O ₂ 1 mL, [NaCl] 3,34 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 6,67 mg/L - Corante Acid Yellow 42	124
Figura 92 – Experimento 12 : pH 12, T 25 °C, [Corante] 60 mg/L, V H ₂ O ₂ 8 mL, [NaCl] 6,67 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 3,34 mg/L - Corante Acid Yellow 42	124
Figura 93 – Experimento 13 : pH 12, T 35 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 1 mL, [NaCl] 6,67 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 3,34 mg/L - Corante Acid Yellow 42	124
Figura 94 – Experimento 14 : pH 12, T 35 °C, [Corante] 30 mg/L, V H ₂ O ₂ 8 mL, [NaCl] 3,34 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 6,67 mg/L - Corante Acid Yellow 42	124
Figura 95 – Experimento 15 : pH 12, T 35 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 1 mL, [NaCl] 6,67 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 6,67 mg/L - Corante Acid Yellow 42	124
Figura 96 – Experimento 16 : pH 12, T 35 °C, [Corante] 90 mg/L, V H ₂ O ₂ 8 mL, [NaCl] 3,34 mg/L, [Na ₂ SO ₄] 3,34 mg/L - Corante Acid Yellow 42	124
Figura 97 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. pH, T para Acid Yellow 42	125
Figura 98 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. pH, Vol. H ₂ O ₂ para Acid Yellow 42	125
Figura 99 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. pH, [NaCl] para Acid Yellow 42	126
Figura 100 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. pH, [Na ₂ SO ₄] para Acid Yellow 42	126
Figura 101 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. Vol H ₂ O ₂ , T para Acid Yellow 42	127
Figura 102 -Gráfico de Contorno– Planejamento Generalizado – GRA vs. T, [NaCl] para Acid Yellow 42	127
Figura 103 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. T, [Na ₂ SO ₄] para Acid Yellow 42	128
Figura 104 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs.vol.H ₂ O ₂ , [NaCl] para Acid Yellow 42	128
Figura 105 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs.vol.H ₂ O ₂ , [Na ₂ SO ₄] para Acid Yellow 42	129
Figura 106 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs.[NaCl], [Na ₂ SO ₄] para Acid Yellow 42	129

Figura 107 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. pH, Vol. H ₂ O ₂ para Acid Yellow 42	130
Figura 108 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. pH, T para Acid Yellow 42	130
Figura 109 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. pH, [NaCl] para Acid Yellow 42	131
Figura 110 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. pH, [Na ₂ SO ₄] para Acid Yellow 42	131
Figura 111 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs.T, Vol H ₂ O ₂ para Acid Yellow 42	132
Figura 112 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs.T, [NaCl] para Acid Yellow 42	132
Figura 113 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs.T, [Na ₂ SO ₄] para Acid Yellow 42	133
Figura 114 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs.[NaCl], Vol H ₂ O ₂ para Acid Yellow 42	133
Figura 115 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs.[Na ₂ SO ₄], Vol H ₂ O ₂ para Acid Yellow 42	134
Figura 116 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs.[NaCl], [Na ₂ SO ₄] para Acid Yellow 42	134
Figura 117 - Gráfico de Contorno GRA vs. pH, T – Congo Red	135
Figura 118 - Gráfico de Contorno GRA vs. pH, Vol. H ₂ O ₂ – Congo Red	135
Figura 119 - Gráfico de Contorno GRA vs. pH, [NaCl] – Congo Red	136
Figura 120 - Gráfico de Contorno GRA vs. pH, [Na ₂ SO ₄] – Congo Red	136
Figura 121 - Gráfico de Contorno GRA vs. T, vol H ₂ O ₂ – Congo Red	137
Figura 122 - Gráfico de Contorno GRA vs. T, [NaCl] – Congo Red	137
Figura 123 - Gráfico de Contorno GRA vs. T, [Na ₂ SO ₄] – Congo Red	138
Figura 124 - Gráfico de Contorno GRA vs [NaCl], Vol. H ₂ O ₂ – Congo Red	138
Figura 125 - Gráfico de Contorno GRA vs. Vol. H ₂ O ₂ , [Na ₂ SO ₄] – Congo Red	139
Figura 126 - Gráfico de Contorno GRA vs. [NaCl], [Na ₂ SO ₄] – Congo Red	139
Figura 127 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. pH, T – Congo Red	140

Figura 128 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. pH, Vol. H ₂ O ₂ – Congo Red	140
Figura 129 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. pH, [NaCl] – Congo Red	141
Figura 130 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. pH, [Na ₂ SO ₄] – Congo Red	141
Figura 131 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. T, Vol. H ₂ O ₂ – Congo Red	142
Figura 132 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. T, [NaCl] – Congo Red	142
Figura 133 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. T, [Na ₂ SO ₄] – Congo Red	143
Figura 134 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. [NaCl], Vol. H ₂ O ₂ – Congo Red	143
Figura 135 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. Vol. H ₂ O ₂ , [Na ₂ SO ₄] – Congo Red	144
Figura 136 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. [NaCl], [Na ₂ SO ₄] – Congo Red	144

Lista de Tabelas

	página
Tabela 1 - Características de um efluente têxtil (valores médios)	19
Tabela 2 - Métodos físico-químicos	21
Tabela 3 - Características Estruturais do Corante Congo Red e Acid Yellow 42	26
Tabela 4 - Potenciais de Oxidação	35
Tabela 5 - Fatores e interações codificados do arranjo ortogonal de Taguchi L_{16}	41
Tabela 6 - Níveis dos Fatores da matriz fatorial L_{16} do Corante Congo Red	43
Tabela 7 - Resultados Abs – Congo Red	44
Tabela 8 - Resultados COT - Congo Red	46
Tabela 9 - Cinética de Descoloração do Corante Congo Red	49
Tabela 10 -Resumo de Variação dos Efeitos para respostas S/N e Média para processo de Descoloração e Degradação – Congo Red	54
Tabela 11 - Análise de Variância para Média (GRA) – Congo Red	55
Tabela 12 - Análise de Variância para Média (GRCOT) – Congo Red	55
Tabela 13 - Respostas Obtidas para Médias (GRA) – Congo Red	56
Tabela 14 - Respostas Obtidas para Médias (GRCOT) – Congo Red	56
Tabela 15 - Coeficientes DFZ – Congo Red	67
Tabela 16 - Níveis dos Fatores da matriz fatorial L_{16} (2^{15}) do Corante Acid Yellow 42	69
Tabela 17 - Resultados Abs Acid Yellow 42	70
Tabela 18 - Resultados COT- Acid Yellow 42	71
Tabela 19 -Cinética de Descoloração do Acid Yellow 42	74
Tabela 20 – Coeficientes DFZ para Acid Yellow 42	75
Tabela 21 - Resumo de Variação dos Efeitos para respostas S/N e Média para processo de Descoloração e Degradação- Acid Yellow 42	80
Tabela 22 - Análise de Variância para Médias (GRA) - Acid Yellow 42	81

Tabela 23 - Análise de Variância para Médias (GRCOT) - Acid Yellow 42	81
Tabela 24 - Respostas Obtidas para Médias (GRA) - Acid Yellow 42	82
Tabela 25 - Respostas Obtidas para Médias (GRCOT) - Acid Yellow 42	82
Tabela 26 - Razão GRA/GRCOT - Acid Yellow 42	91
Tabela 27- Planejamento Fatorial Generalizado - Acid Yellow 42	93
Tabela 28 - Análise de Regressão para Processo de Degradação - Acid Yellow 42	97
Tabela 29 - Análise de Variância - Acid Yellow 42	98
Tabela 30 - Análise de Regressão para Processo de Descoloração - Acid Yellow 42	98
Tabela 31 - Graus de Descoloração e Degradação – Acid Yellow 42 - Acid Yellow 42	99
Tabela 32 - Planejamento Fatorial Fracionado 2^{5-2} com 3 pontos centrais – Congo Red	100
Tabela 33 - Graus de Descoloração e Degradação- Corante Congo Red	105
Tabela 34 - Teste de Normalidade para Congo Red	145
Tabela 35 - Teste de Normalidade para Acid Yellow	146

SUMÁRIO

	Página
1- INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	18
1.1 – OBJETIVOS	23
1.1.1 – Geral	23
1.1.2 – Específicos	23
1.2 - MATERIAIS E MÉTODOS	24
1.3 – DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS	28
2 - ESTADO DA ARTE	29
2.1 - ASPECTOS RELEVANTES SOBRE OS CORANTES	29
2.2 - TIPOS DE CORANTES	30
2.3 - EFLUENTES PROVENIENTES DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS	32
2.3.1- Métodos convencionais de tratamento de efluentes	33
2.3.2 – Processos oxidativos avançados	34
3 - RESULTADOS E ANÁLISES	37
3.1 – OS CORANTES EM ESTUDO	37
3.2 – PROCESSO DE TRATAMENTO FOTOQUÍMICO	38
3.2.1- Seleção dos fatores mais relevantes dos poas para o tratamento do corante azo e considerações sobre técnicas de planejamento de experimentos	39
3.3 – RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL	43
3.3.1 - Corante Congo Red	43
3.3.2 - Corante Acid Yellow 42	69
3.4 – RAZÃO ENTRE GRAU DE REDUÇÃO DE COT E GRAU DE DESCOLORAÇÃO	90
3.4.1- Congo Red	90
3.5 - AJUSTE DO DOMÍNIO DOS FATORES E OTIMIZAÇÃO DOS RESULTADOS DOS PROCESSOS DE DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO CORANTE CONGO RED E ACID YELLOW 42	92
3.5.1-Acid Yellow 42	92

3.5.2 – Congo Red	100
3.6– CONTROLE ESTATÍSTICO DOS PROCESSOS DE DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS CORANTES CONGO RED E ACID YELLOW 42	106
3.6.1 – Corante Congo Red	106
3.6.2 – Corante Acid Yellow 42	108
4. - CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS	113
Apêndice A - Gráficos de Redução de Absorbância versus tempo para Corante Congo Red – Matriz Ortogonal de Taguchi L₁₆	119
Apêndice B - Gráficos de Redução de Absorbância versus tempo para Corante Acid Yellow 42 – Matriz Ortogonal de Taguchi L₁₆	122
Apêndice C - Regiões de Maximização dos resultados para o processo de degradação do corante Acid Yellow 42	125
Apêndice D - Regiões de Maximização dos resultados para o processo de degradação do corante Congo Red	135
APÊNDICE E – TESTES DE NORMALIDADE	145

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A indústria têxtil gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que reveste de complexidade o tratamento de suas águas residuárias.

Os efluentes têxteis se caracterizam por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento.

Segundo Cisneros et al. (2002), esses efluentes apresentam uma forte coloração, uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, grandes concentrações de DQO, considerável quantidade de metais pesados (ex. Cr, Ni ou Cu), compostos orgânicos clorados e surfactantes.

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial.

Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado, gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

Em relação ao uso de corantes, salienta-se a sua utilização não somente na indústria têxtil, podendo-se citar outros usos como em indústrias de alimentos, couros, farmacêuticas, de combustíveis, dentre outras.

Dallago e Smaniotto (2005) afirmam que, com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas.

Segundo Shu; Chang e Fan (2004), águas residuárias provenientes de indústrias de tingimento são altamente coloridas e difíceis de serem descolorizadas, resultando em grandes problemas ambientais.

Silva e Faria (2002) afirmam que, águas coloridas causam um forte impacto na população e na questão do reuso de águas industriais.

De um modo geral, as águas residuais provenientes de uma indústria têxtil podem ser classificadas de acordo com alguns parâmetros referidos anteriormente, como se indica na Tabela 1.

Tabela 1- Características de um efluente têxtil (valores médios)

Tipo	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	pH	Condutividade (μS cm ⁻¹)
Forte	1500	250	10	2900
Médio	970	137	9	2500
Fraco	460	91	10	2100

Fonte Hi e Peng, 1999

Diferentes métodos podem ser usados no tratamento de efluentes têxteis, principalmente com o objetivo de remoção de cor : métodos químicos, físicos e biológicos. Conforme Kuns e Zamora (2002), estes últimos são, geralmente, de reduzido custo e de aplicação simples, quando comparados com outros métodos de tratamento. Mas muitos dos poluentes existentes nas águas residuais originárias das indústrias têxteis não são degradáveis por processos biológicos, permanecendo no efluente. Por exemplo, muitos dos corantes usados são tóxicos para as bactérias utilizadas. Conseqüentemente, um método físico-químico deve ser utilizado, em semelhantes casos, antes do processo biológico.

A maior parte dos efluentes da indústria têxtil é proveniente dos processos de tingimento (KUNS; ZAMORA, 2001).

As técnicas de tratamento tradicionais aplicadas em efluentes têxteis, como coagulação/floculação, separação por membrana (ultrafiltração, osmose reversa) ou eliminação por adsorção em carvão ativado, apenas fazem uma mudança de fase do poluente, e, portanto, tratamentos biológicos não são uma solução completa para o problema devido à resistência biológica de alguns corantes (MERIÇ et al., 2005).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), os POAs são apontados como tecnologia emergente de alto potencial para o tratamento e remediação de efluentes ou de espécies químicas de interesse ambiental, incluindo-se aquelas recalcitrantes não remediadas pelos sistemas convencionais. Atualmente, as maiores dificuldades que os POAs enfrentam para atingir os níveis de comercialização estão representados pela ampliação de escala, pois sair da escala de bancada, chegar à fase piloto e finalmente industrial, parece ser ainda um grande desafio.

Na Tabela 2, indicam-se alguns dos métodos físico-químicos mais freqüentemente utilizados na remoção da cor de efluentes têxteis.

Tabela 2 – Métodos físico-químicos

Métodos físico-químicos	Vantagens	Desvantagens
Reagente de Fenton	Remoção de cor efetiva	Formação de lamas
Método fotoquímico	Não há formação de lamas	Formação de sub-produtos
Tratamento eletroquímico	Produtos finais de baixa toxicidade	Custo da energia elétrica
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Muito dispendioso
Aparas de madeira	Boa adsorção de corantes ácidos	Longos tempos de retenção
Filtração por membrana	Remoção efetiva de todos os tipos de corantes	Formação de lamas muito concentradas
Troca iônica	Regeneração do adsorvente	Ineficaz para alguns corantes
Sílica gel	Remoção efetiva de corantes básicos	Reações secundárias
Ozônio	Aplicação no estado gasoso	Tempo de $\frac{1}{2}$ vida reduzido (20 min.)
Eletrocoagulação	Economicamente viável	Considerável formação de lamas

Fonte: Robinson e McMullan (2001)

Conforme Suzuki et al. (2001), a biodegradabilidade de alguns corantes azo em relação a sua estrutura química, indica a possibilidade de possível relacionamento da foto-descoloração de corantes azo e aspectos preponderantes de sua estrutura química.

Segundo Jardim et al. (2004), os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se apresentam como solução viável para tratamento de compostos mais complexos, pois não possuem seletividade aos compostos possivelmente presentes em uma solução, atacando de forma igual as substâncias que se encontram no efluente, podendo degradá-las até a total mineralização.

O processo de mineralização se finaliza após o tratamento das amostras, quando íons inorgânicos são produzidos, bem como CO_2 , H_2O , átomos de nitrogênio, enxofre, além de nitratos e sulfatos que se encontram no estado mais oxidado, resultantes da degradação (OLIVEIRA, 2006).

Entretanto, como esse ataque à estrutura do corante ocorre de forma indiscriminada, o problema apresenta significativo número de variáveis. Além do grande número de variáveis, torna-se necessário avaliar quão significativa é a interação entre essas variáveis.

Além das variáveis naturais do processo de descoloração, existem nos processos de fixação do corante à fibra têxtil, ou ao substrato ao qual o corante se fixa, muitas vezes a necessidade da adição de sais inorgânicos, além de outras impurezas naturais do processo de adesão da cor ao substrato. Logo, mostra-se necessária a análise de como esses sais afetam o processo de descoloração do efluente, adicionando ainda mais variáveis ao processo.

Hoje, praticamente todos os corantes são substâncias sintéticas com numerosas estruturas químicas. A classificação detalhada é feita no Color Index (CI), uma publicação que divide os corantes em 25 classes, sendo a principal (60 %) os azo corantes. A versatilidade desta classe deve-se a sua facilidade de sintetização e ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível (KAMMRADT, 2004).

A grande preocupação ambiental, além do aspecto de cor das águas residuárias coloridas, está no fato que corantes azo podem possuir características carcinogênicas e mutagênicas, além de elevada resistência à degradação natural (GONÇALVES et al., 1999).

1.1 – OBJETIVOS

1.1.1 – Geral

Analisar os processos de descoloração e degradação de corantes azo (em solução aquosa) através de processos oxidativos avançados, em particular processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

1.1.2 - Específicos

- Verificar a influência das variáveis de entrada (parâmetros operacionais) do processo (temperatura, concentração de H_2O_2 , concentração de corante, pH, concentração de NaCl e concentração de Na_2SO_4) nos graus de descoloração e redução do Carbono Orgânico Total, através do planejamento de experimentos baseados em arranjo ortogonal de Taguchi.
- Estudar as condições de otimização dos processos de descoloração e degradação dos azo corantes Congo Red e Acid Yellow 42.

1.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e os corantes em sua forma comercial, sem qualquer purificação.

O reagente oxidante (Peróxido de Hidrogênio) a 30 % em massa foi utilizado em todos os procedimentos foto-oxidativos e soluções de NaOH e H₂SO₄, ambos em concentração 0,5 eq / L , foram utilizados para os ajustes dos valores de pH do meio reacional.

As soluções aquosas dos corantes foram preparadas momentos antes do processamento fotocatalítico.

A descoloração foi avaliada em função da absorbância, medida a cada 10 minutos pela retirada de 2 mL de amostra, através de espectrofotômetro BEL PHOTONICS 1105, em cubetas de quartzo de 10 mm de caminho óptico, nos comprimentos de onda de absorvidade máximo dos corantes em solução aquosa, sendo que as alíquotas das amostras foram retornadas imediatamente ao meio reacional após a medida espectrofotométrica.

Entre diversos métodos para mensurar a cor dos efluentes podem ser destacados os métodos visuais e espectrofotométricos. A determinação de cor em águas é tradicionalmente realizada através de comparações com padrões de platina-cobalto, metodologia válida para águas de coloração provenientes de decomposições de compostos húmicos e fúlvicos (SOUZA, 2006). Entretanto, efluentes provenientes de processo de tingimento podem apresentar grande variedade de colorações que dependem do corante utilizado, o que torna a metodologia tradicional de platina-cobalto inapropriada (APHA, 1995).

A descoloração também foi avaliada em função do fator DFZ para os comprimentos de onda de 436 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul). Este procedimento segue a norma alemã DIN 7887/1994 (KAMMRADT, 2004).

O Coeficiente de absorção DFZ é determinado como se segue:

$$DFZ = \frac{A}{m} [m^{-1}], \text{ onde } A \text{ é a absorbância, } m \text{ é o caminho óptico em metros. São}$$

estabelecidos como ambientalmente corretos para descarte efluentes que possuam Coeficiente DFZ que obedecem às restrições $DFZ \lambda = 436nm \leq 7$, $DFZ \lambda = 525nm \leq 5$, $DFZ \lambda = 620nm \leq 3$ (NOVAK et al., 2009).

Este procedimento foi adotado em função da simplicidade de execução. Dados na literatura (NOVAK et al., 2009) apontam os máximos valores de absorbância a 436, 525 e 620 nm como parâmetros de controle, além de serem parâmetros de qualidade que podem ser adotados no controle de reuso do efluente no próprio processo industrial.

A temperatura e pH foram monitorados via pHmêtro pG2000 Gehaka, com sensor de temperatura e previamente calibrado com solução tampão pH 4,0 e 7,0. O processo foto-oxidativo foi efetuado em reator *plug-flow* Germetec GPJ 463-1, emitindo em 254 nm, com fonte de radiação de baixa pressão de 15 W (lâmpada de vapor de mercúrio, revestida em tubo de quartzo), e ao final de cada experimento, o sistema era esgotado e limpo com circulação de solução de ácido nítrico 10 % V / V. Durante os processos de descarte foram gerados aproximadamente 384 litros de resíduos, armazenados em bombonas, para incineração. Foi utilizada para recirculação uma bomba recalque ($1,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$). A temperatura em cada experimento foi mantida constante através de banho termostático Optherm DC1, em $T_i \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, onde T_i é a temperatura de cada experimento, numa faixa de $22 \text{ }^\circ\text{C}$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 1 apresenta o esquema laboratorial utilizado para o processo fotocatalítico dos corantes.

Figura 1 - Layout do processo de tratamento com POA

A Tabela 3 apresenta a fórmula estrutural dos corantes, realçando algumas características funcionais.

Tabela 3 – Características Estruturais do Corante Congo Red e Acid Yellow 42

Nome	λ_{max}	Estrutura	Estrutura Química
Congo Red 498 (Direct Red 28)			di-azo, bi-sulfonato, dois anéis benzênicos, 2 grupos naftalênicos
Acid Yellow 42 411			diazo, bi-sulfônico, 4 anéis benzênicos

A etapa de avaliação estatística foi implementada através dos softwares Minitab R15, Statistica 8.0, Matlab R6.5 e BioStat 2008.

As variáveis de entrada ou fatores foram: pH, Temperatura, Concentração dos Corantes, Volume de Peróxido de Hidrogênio, e Concentrações de sais inorgânicos, normalmente presentes em águas de tingimento.

As variáveis de saída foram Absorbância espectral e Carbono Orgânico Total.

O teor de Carbono Orgânico Total (COT) foi analisado em equipamento Shimadzu modelo VCPN. Neste equipamento, a amostra é injetada e conduzida para um tubo de combustão que opera a 680 °C contendo platina suportada em alumina, onde sofre oxidação catalítica a CO₂. O Carbono inorgânico não foi quantificado pois optou-se por acidificar o meio com ácido clorídrico 2 mol L⁻¹ ($2 < \text{pH}_{\text{amostra}} < 3$) e, desta forma, o carbono presente em função de compostos inorgânicos é volatilizado, determinando-se o chamado NPOC (carbono orgânico não purgável). Nas amostras analisadas o teor de carbono inorgânico foi inferior a 5 % do valor total do carbono presente. Desta forma, o carbono determinado foi o NPOC, que nestas condições é o carbono orgânico total. O CO₂ produzido na oxidação catalítica é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. A curva padrão para a determinação do NPOC, ou nas condições citadas, COT, foi elaborada em função de padrão de biftalato de potássio, na faixa compreendida entre 0 e 100 mg L⁻¹. O coeficiente de variação máximo estabelecido nas análises foi de 2 %.

1.3 – DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS

O Capítulo I apresenta o problema dos azo corantes, bem como, os objetivos e métodos utilizados no processo de degradação/descoloração por processo oxidativo avançado (UV/H₂O₂).

O Capítulo II aborda uma revisão bibliográfica relativa ao tema azo corantes, apresentando alguns trabalhos relativos ao tratamento dos mesmos via POAs e tratamentos convencionais.

O Capítulo III apresenta os resultados e análises do tratamento proposto às soluções aquosas dos corantes.

Em seguida, são apresentadas as conclusões do trabalho, propostas para futuros trabalhos e as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

ESTADO DA ARTE

2.1 - ASPECTOS RELEVANTES SOBRE OS CORANTES

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme.

A tecnologia moderna no tingimento consiste de várias etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras.

Marechal, Slokar e Taufer, (1997) afirmam que a presença de pequenas quantidades de corantes, abaixo de 1 ppm é claramente visível e influencia o ambiente aquático, além de ser fonte de poluição visual .

Corantes são compostos aromáticos orgânicos, os quais são fundamentalmente baseados na estrutura do benzeno, que para nós parece ser um fluido sem cor, visto que absorve radiação eletromagnética ao redor de 200 nm, de forma que não podem ser vistos na faixa de comprimento do visível de 400 a 700 nm.

Todos os corantes são projetados para serem quimicamente e fotoquimicamente estáveis e, desta forma, são altamente persistentes em condições naturais.

Os corantes presentes em águas industriais, em particular têxteis, são comumente os corantes azo (60 % a 70 % da produção mundial).

Segundo Santos (2005), corantes azo são definidos como compostos que possuem em sua estrutura uma ou mais ligações $-N=N-$, conhecidas como estrutura cromófora, que propiciam cor pela absorção de energia radiante. Estes corantes possuem uma grande variedade de cores, extensivamente usados em indústrias têxteis, de coloração de papéis, dentre outras.

Conforme Suzuki et al. (2001), a estrutura química dos corantes azo é baseada em derivados de azo benzenos e azo naftol.

Segundo Jardim (2004), a resistência dos corantes azo a tratamentos biológicos, deve-se sobretudo, a complexidade e tamanho da estrutura desses compostos. A presença de substituintes às cadeias aromáticas dificulta um ataque biológico, seja aeróbico ou anaeróbico, a esses compostos.

É importante salientar, também, que as bactérias geralmente possuem limitações quanto à natureza dos compostos que são capazes de mineralizar, e também que muitas vezes elas são sensíveis a alguns compostos, ou famílias de compostos, presentes no efluente.

Segundo Chun e Yizhong (1999), alguns corantes azo possuem tempo de meia-vida na luz solar maior que 2000 horas e que a cor e toxicidade influenciam a qualidade das águas e eficiência de alguns processos de tratamento.

2.2 - TIPOS DE CORANTES

Os corantes são caracterizados por dois grupamentos principais: um grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (DURÁN ; ESPÓSITO, 2000).

Conforme Zanoni e Carneiro (2001), os corantes são classificados quanto ao tipo de interação com as fibras do tecido, nas seguintes categorias :

- Corantes básicos

Estes corantes são empregados em fibras sintéticas como: seda e lã e em menor quantidade em fibras naturais como o algodão. Apresentam baixa fixação e possuem cores brilhantes e seus despejos são de caráter alcalino.

- Corantes ácidos

São conhecidos como corantes ácidos ou aniônicos devido à presença de grupos ácidos, como o ácido sulfônico, em suas moléculas e contribuem com a diminuição do pH do efluente.

- Corantes diretos

São corantes aniônicos solúveis em água e apresentam alta afinidade por fibras celulósicas, diferentemente dos corantes ácidos e básicos.

São usados sobre fibras celulósicas e conhecidos como corantes substitutivos. São aplicados em banhos neutros ou alcalinos.

- Mordentes

Neste grupo de corantes estão presentes muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica.

- Corantes ao enxofre

É caracterizado pela presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, porém solúveis em uma solução de sulfito de sódio, o qual atua como agente redutor.

- Corantes azo

São caracterizados pelas duplas ligações ($-N=N-$) presentes na estrutura molecular do corante. A cor do corante é determinada pelas ligações tipo azo e estão associados aos grupos cromóforos. Podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda e viscose.

Aproximadamente 50 % dos corantes comerciais (têxtil, papel, alimentos e cosméticos) são do tipo azo. Eles são de difícil biodegradabilidade, porém constituem a classe mais importante de corantes usados na indústria têxtil.

- Corantes reativos

São caracterizados pela presença de grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com grupos hidroxila e amino. São usados principalmente na etapa de tingimento e estamparia de fibras celulósicas. Reagem quimicamente com o algodão, viscose, linho, lã e seda. Estes corantes são os mais utilizados na manufatura têxtil devido à rapidez na reação de tingimento, facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação. Existem espécies de corantes altamente solúveis em água que processos de tratamento não são capazes de remover a cor presente nos efluentes. Desse modo surge a necessidade de se implantar novas tecnologias capazes de minimizar ou até mesmo remover o problema.

2.3 - EFLUENTES PROVENIENTES DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Conforme Jardim (2004), os efluentes provenientes da indústria têxtil possuem como principal característica a presença de diversos tipos de corantes em sua composição, além de uma alta concentração de produtos químicos adicionados e uma elevada DQO.

Segundo Cisneros et al. (2002), o descarte destes efluentes no meio ambiente, oferecem sérios riscos de impacto ambiental, principalmente em função da interferência nos processos fotossintéticos naturais, além de contribuírem com a toxicidade no meio aquático, diminuem o oxigênio dissolvido e modificam todas as propriedades e características dos corpos d'água.

Slokar e Marechal (1997) realçam que a cor das águas poluídas com corantes orgânicos é reduzida quando ocorre a quebra de ligações $-C=C-$, $-N=N-$ e anéis heterocíclicos e aromáticos e que, desta forma, a absorção da luz por essas moléculas muda do visível para a região ultravioleta ou infravermelho.

2.3.1- Métodos convencionais de tratamento de efluentes

Os métodos convencionais empregados para o tratamento de efluentes podem ser classificados genericamente como primários ou mecânicos, secundários ou biológicos e terciários ou físico-químicos.

Os métodos de tratamento de efluentes industriais mais utilizados se constituem de métodos baseados na transferência de fase e processos de incineração que se fundamentam na destruição dos poluentes.

A incineração é um processo clássico cuja eficiência é bastante discutida. Segundo Teixeira (2004), esses métodos são eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação e redução dos contaminantes. No entanto, apresentam também desvantagens como o alto custo da incineração e a possível formação de traços de dioxinas e furanos como sub-produtos de oxidação incompleta.

Em relação à coloração, o tratamento, via biodegradação, com a ação de microorganismo se reveste de muita complexidade em função das condições de toxidez suportadas pelos microorganismos e, em muitas situações, a cor permanece, devido à natureza não-biodegradável dos corantes.

Neste sentido Shu et al. (2004), Muraganandham e Swaminathan (2006) realçam que, muitos corantes possuem estruturas aromáticas complicadas e são resistentes à sistemas de tratamento biológicos convencionais.

Processos físico-químicos como floculação, coagulação, adsorção por carbono ativado e osmose reversa têm sido aplicados, entretanto, estes métodos apenas transferem

os contaminantes de uma fase para outra e o problema da cor em muitas situações ainda permanece.

Segundo Georgiou et al. (2002), atenção especial deve ser dada em relação à métodos que conduzam à completa destruição destas moléculas componentes de estruturas azo.

A modelagem do processo de descoloração, devido à natureza complexa dos corantes e sua dependência de muitos fatores, reveste o problema com um alto grau de dificuldade, caracterizando-se como um sistema de análise múltipla. Portanto, é de vital importância o estudo de métodos de pesquisa que possibilitem a otimização do processo de tratamento ambiental destes corantes, como por exemplo o Planejamento Taguchi.

2.3.2 – Processos oxidativos avançados

Devido às limitações das tecnologias convencionais para descoloração de efluentes têxteis com corantes reativos, tem se buscado desenvolvimento de tecnologias efetivas, técnica e economicamente, para resolução do impasse ambiental.

Cisneros et al. (2002) afirmam que, os POAs são perfeitamente aplicáveis à remoção de cor e degradação de corantes, particularmente em relação a corantes azo, amplamente utilizados em indústrias têxteis .

Conforme Raj e Quen (2005), a utilização de Processos Oxidativos Avançados tem se tornado uma alternativa potencial para reduzir a cor desses efluentes, que geralmente está relacionada à presença de substâncias recalcitrantes.

Baird (2002) afirma que os POAs são tecnologias que geralmente utilizam um forte agente oxidante (O_3 , H_2O_2) e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO_2) na presença ou não de fonte de irradiação, para gerar radicais livres $\bullet OH$, onde esses radicais têm potencial de oxidação de 2,8V, menor apenas do que o flúor, que é de 3,03V, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4- Potenciais de Oxidação

ESPÉCIE	E^0 (V, 25 °C)
Flúor (F_2)	3,03
Radical Hidroxila ($\bullet OH$)	2,80
Oxigênio Atômico (O_2)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Radical Hidroperoxila ($HO_2 \bullet$)	1,70
Permanganato de Potássio ($KMnO_4$)	1,68
Ácido Hipobromoso ($HBrO$)	1,59
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,57
Ácido Hipocloroso ($HClO$)	1,49
Ácido Hipoiódoso (HIO)	1,45
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09

Fonte: Jardim (2001)

Um método direto para geração de $\bullet OH$ é a fotoclivagem do peróxido de hidrogênio por meio de irradiação UV.

Segundo Herrmann et al. (2004), a tecnologia dos processos oxidativos avançados utiliza o radical hidroxila $\bullet OH$ para oxidar contaminantes ambientais.

O processo H_2O_2 pode levar à degradação completa e à conversão a CO_2 e H_2O e sais inorgânicos da maioria dos contaminantes orgânicos.

Segundo Schrank et al. (2005), a fotólise do H_2O_2 pela radiação UV gera dois radicais hidroxila (Equação 1), que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples (Equação 2). Quando H_2O_2 está em excesso pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica (Equação 3). Isso ocorre porque o H_2O_2 em excesso age capturando radicais hidroxilas.

Processos oxidativos avançados podem, em algumas situações, ser considerados como tecnologias “limpas”, gerando apenas como produtos finais gás carbônico, água e íons inorgânicos oriundos dos substituintes de cadeia, e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Podem ser também usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E ANÁLISES

3.1 – OS CORANTES EM ESTUDO

No presente trabalho, estudou-se a tratabilidade dos corantes azo *Congo Red* e *Acid Yellow 42*.

O Corante Congo Red (Tabela 3) estudado é um diazo, contendo dois grupamentos azo, como agente cromóforo, baseado na estrutura do naftaleno. Apresenta 2 grupamentos amina e 2 grupamentos sulfonatos ligados ao grupamento naftaleno, podendo estes últimos estarem na forma de um sal dissódico ou protonados dependendo do pH do meio, tendo sido comercialmente adquirido na forma de um sal sólido. Este possui o ponto de máxima absorvência na faixa de 498 nm, como verificado pelo espectro de varredura (Figura 2).

Figura 2- Espectro de Varredura do Corante Congo Red

O Corante Acid Yellow 42 (Tabela 3) estudado é diazo, contendo dois grupamentos azo, como agente cromóforo, baseado na estrutura do benzeno. Apresenta dois grupamentos etoxi e dois grupamentos sulfonatos ligados ao grupamento benzeno, podendo estes últimos estarem na forma de um sal dissódico ou protonados dependendo do pH do meio, tendo sido comercialmente adquirido na forma de um sal sólido. O corante Acid Yellow 42 possui o ponto de máxima absorbância na faixa de 411 nm, como verificado pelo espectro de varredura na Figura 3.

Figura 3 - Espectro de Varredura do Corante Acid Yellow 42

3.2 – PROCESSO DE TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

O processo de tratamento foi realizado em um reator *plug-flow* Germetec GPJ 463-1. A temperatura do meio reacional foi controlada através de banho termostático e o peróxido de hidrogênio foi inserido de uma única vez na solução através de uma bureta. O sistema permitiu a retirada de alíquotas para análises em tempos convenientes.

O reator é do tipo tubular, contendo no seu interior um tubo de quartzo e internamente a este uma lâmpada de mercúrio de 15 W, sendo caracterizado como um sistema energético de baixa pressão. O reator é revestido com uma camisa de aço inoxidável. Possui volume interno de 1,1 litros, constituindo-se no campo de radiação ultravioleta.

3.2.1 - SELEÇÃO DOS FATORES MAIS RELEVANTES DOS POAS PARA O TRATAMENTO DO CORANTE AZO E CONSIDERAÇÕES SOBRE TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para a otimização dos parâmetros avaliados foi realizado um planejamento experimental utilizando-se o método estatístico de Taguchi, em que as variáveis resposta COT e redução da absorbância no comprimento de onda de máxima absorção, foram consideradas como forma de verificação da eficiência de descoloração e degradação do corante. Também foi considerada como variável resposta o fator DFZ, complementando a análise do processo de descoloração das soluções aquosas dos azo corantes Congo Red e Acid Yellow 42.

Os fatores ou variáveis (parâmetros) estudados no planejamento inicial foram pH, temperatura, e concentrações de corante, de NaCl, de Na₂SO₄ e volume de H₂O₂.

Os níveis dos fatores são referentes a concentração utilizada para cada variável no tratamento do corante, sendo que o número 1 representa o nível baixo e o número 2 o nível alto. Utilizou-se um planejamento fatorial representado pelo arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆. Os níveis dos fatores foram reajustados ou corrigidos nos experimentos adicionais.

O efluente a ser analisado consiste no denominado efluente sintético composto de soluções aquosas de azo corantes, objetivando a simulação de comportamentos industriais têxteis. Efluentes têxteis sofrem a ação de tratamento denominado Equalização, que consiste em um aumento de temperatura a 85 °C, a fim de obtenção de homogeneização da solução de tingimento do tecido. Também sofrem dosagem álcali (mercerização) com adição de barrilha, a qual eleva a solução do corante a pH 12. Ocorrem processos de lavagem a 95 °C e após a lavagem um resfriamento e neutralização do pH, além de outros processos (OLIVEIRA, 2006).

Estas características do processo de tingimento conduziram à definição do domínio dos fatores ou parâmetros (variáveis de controle) do processo UV/H₂O₂. Desta forma, o fator industrial dosagem de sal foi definido com valores entre 0 e 500 mg/L, de forma global para os dois corantes em estudo, representando um domínio puramente aleatório. A Temperatura foi definida entre temperatura ambiente de 25 °C e 45 °C, representando no limite superior as altas temperaturas a que são submetidos os corantes e seu descarte industrial. O pH foi definido entre 2 e 12, representando no limite inferior possível valor a ser estabelecido como maximização do processo oxidativo, e pH=12 como situação industrial ou possível valor a ser estabelecido como ponto de maximização do processo de tratamento fotocatalítico. Em relação aos limites de volume de peróxido de hidrogênio, foram estabelecidos limites entre 1 mL e 20 mL para os dois corantes em estudo, com objetivos da determinação de pontos críticos do processo. Na Tabela 5, os fatores são codificados como : A – pH ; B- Temperatura; C- Concentração de corante ; D- Volume de H₂O₂; E- Concentração de NaCl e F- Concentração de Na₂SO₄. A alocação de cada fator nas respectivas colunas do Arranjo Ortogonal foi feita utilizando-se os gráficos lineares conforme pode-se verificar na Figura 4 (PADKE, 1989). Cada ponto na figura representa um fator e cada linha representa uma interação. Os números representam as colunas onde os fatores e interações estão alocados.

Figura 4 - Gráfico linear Taguchi L_{16}

(Fonte: PADKE, 1989)

Tabela 5 - Fatores e interações codificados do arranjo ortogonal de Taguchi L_{16} (2^{15})

Expt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
No.	A	B	AB	C	AC	BC		D	AD	E	AE	F	AF		
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

A redução da variabilidade em processos industriais é ponto-chave para a melhoria da qualidade e esta percepção deve-se a Genichi Taguchi, engenheiro japonês e um dos grandes responsáveis pelo renascimento da indústria do Japão, após a segunda guerra mundial (DE ANDRADE, 2003). A filosofia de Taguchi procura o ajuste dos fatores de que se tem controle, de forma que o processo ou produto se torne mais robusto em relação às variações impostas por fatores não controláveis. Desta forma, ao se reduzir ou minimizar a variabilidade do processo indica que o processo estará imune aos efeitos dos fatores não controláveis. Taguchi utiliza uma estatística denominada razão sinal/ruído para medir a variabilidade do processo, utilizada na identificação dos efeitos de dispersão.

No presente trabalho, objetiva-se a redução da variabilidade do grau de descoloração e degradação de solução aquosas de corante azo Congo Red e Acid Yellow 42, quando de seu tratamento por processo oxidativo avançado, UV/H₂O₂. Desta forma, objetiva-se a determinação dos níveis dos fatores que tendam a minimizar a variabilidade do processo de redução dos graus de descoloração e degradação, produzindo a menor dispersão dos valores. Também objetiva-se a maximização da performance dos processos de descoloração e degradação como resultados finais do estudo. A característica de qualidade de um produto podem ser estáticas ou dinâmicas. Características estáticas possuem valor alvo fixo e as dinâmicas dependem de valores de entrada, resultando em diferentes valores conforme estas entradas. A busca do presente trabalho envolve a característica de qualidade máxima do grau de descoloração que depende de valores de entrada do processo como pH ou temperatura do meio reacional.

As características de qualidade estáticas são apresentadas de três formas: nominal é melhor, quanto menor é melhor e quanto maior é melhor (interesse em aumentar o grau de descoloração, por exemplo). O conceito da razão S/N tem sua origem na engenharia elétrica e na área de comunicações. Na área de comunicações, procura-se fazer a melhoria da distinção entre a mensagem transmitida (sinal) e a variação aleatória própria do sistema (ruído). Desta forma, o sistema é tanto melhor quanto maior for sua razão sinal ruído (DE

ANDRADE, 2003). A razão sinal ruído utilizada neste trabalho é quanto maior, melhor, de forma a aumentar o grau de descoloração das soluções aquosas azo e utiliza a medida de performance dada pela Equação (4):

$$S / N = -10 \log \left(\frac{\sum \frac{1}{y^2}}{n} \right) \quad (4)$$

Na Equação (4) y representa os valores das observações e n é o número de subexperimentos disponíveis.

3.3 – RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL

3.3.1 Corante Congo Red

A Tabela 6 apresenta os níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial, para o Corante Congo Red.

Tabela 6 – Níveis dos Fatores da matriz fatorial L_{16} do Corante Congo Red.

Fatores	Simbologia	Níveis	
		1	2
pH	A	2	12
Temperatura (°C)	B	25	45
Concentração do Corante (mg/L)	C	30	90
Volume de H ₂ O ₂ (mL)	D	2	20
Concentração de NaCl (mg/L)	E	0	167
Concentração de Na ₂ SO ₄ (mg/L)	F	0	167

Na Tabela 7 são apresentados os resultados do processo de descoloração, onde o $\%red\ Abs = \frac{A_{inicial} - A_f}{A_{inicial}} \times 100$, bem como na Figura 5 apresenta-se o histograma dos valores de redução de absorbância e duplicata, com médias e desvio-padrão.

Os conjuntos da Tabela 7 apresentam Coeficiente de Correlação linear de 0,997 e p-valor igual a zero, ou seja, não existem diferenças significativas entre os dois conjuntos.

Tabela 7 – Resultados Abs – Congo Red

Experimentos	%red.Abs	%red Abs duplicata
1	9,7	5,64
2	7,1	5,15
3	1,7	0,94
4	8,5	9,04
5	8,9	8,3
6	24,2	20
7	7,4	7,8
8	8,9	8,8
9	95,9	91,14
10	35,9	31,39
11	35,6	37,8
12	8,9	11,5
13	95,4	93,39
14	95	99,54
15	87,3	92,11
16	81,5	83,46

A Figura 5 apresenta o histograma dos valores obtidos no processo de descoloração do corante Congo Red, com médias e desvio padrão.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos para o carbono orgânico total baseados na fórmula
$$= \frac{COT_{inicial} - COT_{final}}{COT_{inicial}} \times 100$$
, bem como na Figura 6 apresenta-se o histograma dos valores de redução de COT e duplicata, com médias e desvio-padrão. No presente trabalho, % red. Abs será representada por GRA (Grau de Redução de Absorbância) e % red. COT por GRCOT (Grau de redução de Carbono Orgânico Total).

Figura 5 – Histograma dos Valores de GRA para o Congo Red

Tabela 8 – Resultados COT - Congo Red

Experimento	%red.COT	%red COT duplicata
1	25	28,5
2	23,7	22,8
3	54,7	52,6
4	51,3	50,7
5	12,6	12,3
6	37,4	37,1
7	18,4	19,6
8	30,6	32,4
9	20,5	22,6
10	23,2	25,6
11	4,9	5,6
12	14,5	15,4
13	9,6	12,5
14	10,6	11,7
15	6,8	7,6
16	9,7	10,2

Os conjuntos da Tabela 8 apresentam Coeficiente de Correlação linear de 0,996 e p-valor igual a zero, ou seja, não existem diferenças significativas entre os dois conjuntos. A Figura 6 apresenta o histograma dos valores obtidos no processo de degradação, bem como média e desvio-padrão.

Figura 6- Histograma dos Valores de Redução de GRCOT – Corante Congo Red

Os valores dos processos de descoloração e degradação também podem ser visualizados na Figura 7.

Figura 7 – Graus de Descoloração e Degradação para Corante Congo Red

Observa-se por análise das Tabelas 7 e 8 e Figura 7, que os índices obtidos para a redução de Carbono Orgânico Total, para o corante Congo Red, são menores que os obtidos para a redução da absorbância em pH 12. Desta forma, a velocidade de decaimento

do carbono orgânico total em solução alcalina, parece ser menor que a descoloração do corante Congo Red. Uma possível explicação para este fato pode estar na preferência do ataque à ligação azo da molécula, onde há maior oferta de elétrons. A quebra das ligações – N=N- pode levar à formação de anéis aromáticos, que por sua vez, ao serem oxidados, geram ácidos carboxílicos e outros compostos orgânicos, menores, e mais difíceis de serem degradados. (KAMMRADT, 2004) Desta forma, podem ser encontradas substâncias orgânicas que não possuem mais coloração, mas que precisam de mais tempo para ser degradadas.

Realça-se que o corante Congo Red possui dois anéis naftalênicos, o que pode dificultar a velocidade de degradação deste corante.

Relacionando à carga orgânica, pode-se citar trabalho de Muthukumar et al. (2004) que relatam interessante aspecto ocorrido com a demanda química de oxigênio em seu trabalho de tratamento da cor de corante ácido com ozonização. No trabalho, os autores analisaram a questão de adição de sal sulfato de sódio em soluções aquosas do corante acid red 88. Em um dado tempo, pelo aumento de adição do sal, o percentual de remoção de COD (Demanda Química de Oxigênio) começa a diminuir. Contudo, em uma determinada concentração de sal, o percentual de remoção de COD aumenta com o tempo de reação para um nível particular e depois decresce. A provável razão parece ser a estrutura polimérica do corante e que sua oxidação por ozônio resulta na produção de pequenas moléculas tais como ácido acético, aldeídos e cetonas ao invés de CO₂ e água. Estas pequenas moléculas tendem a reduzir o grau de degradação do corante, reduzindo, portanto, o grau de variação do COT.

Os resultados do processo de descoloração e degradação, em relação aos efeitos principais para razão S/N, em relação ao processo de descoloração do corante Congo Red, podem ser visualizados nas Figuras 8 e 9. Os efeitos provocados pelas interações dos fatores são apresentados nas Figuras 10 e 11. Os resultados obtidos utilizando como resposta a Média dos valores são apresentados nas Figuras de 12 a 13. Os efeitos provocados pelas interações para médias são apresentadas nas figuras 14 e 15.

A Tabela 9 apresenta a constante de velocidade de reação para o processo de descoloração do corante, bem como, os coeficientes de correlação para os ajuste de pseudo-primeira ordem proposto.

Tabela 9 – Cinética de Descoloração do Corante Congo Red

exp	K (min ⁻¹)	corr
1	-0.0010	0,7892
2	-0.0017	0,9601
3	0.0004	0,9705
4	-0.0015	0,9607
5	-0.0017	0,9589
6	-0.0043	0,9795
7	-0.0001	0,2647
8	-0.0009	0,9068
9	-0.0461	0,9988
10	-0.0062	0,9893
11	-0.0075	0,9848
12	-0.0018	0,9812
13	-0.0471	0,9897
14	-0.0546	0,9736
15	-0.0373	0,9972
16	-0.0288	0,9977

Figura 8 – Efeitos Principais do Processo de Descoloração-Congo Red

Figura 9 – Efeitos Principais do Processo de Degradação (% Red. COT) –Congo Red

Figura 10 – Efeitos de Interação do Processo de Descoloração – Congo Red

Figura 11 – Efeitos de Interação do Processo de Degradação (% Red. COT) – Congo Red

Figura 12- Efeitos Principais para Médias – Grau de Redução da Abs. - Congo Red

Figura 13- Efeitos Principais para Médias – Grau de Redução do COT- Congo Red

Figura 14- Efeitos de Interação para Médias – Grau de Redução da Abs. – Congo Red

Figura 15- Efeitos de Interação para Médias – Grau de Redução do COT – Congo Red

A Tabela 10 sumariza os resultados obtidos para as respostas Razão S/N e Média para os valores de GRA e GRTOC.

Tabela 10 - Resumo de Variação dos Efeitos para respostas S/N e Média para processo de Descoloração e Degradação – Congo Red

Mudança de Níveis dos Fatores (Menor para maior Nível)				
Efeitos Principais nas Respostas GRA e GRTOC				
FATOR	GRA		GRTOC	
	Razão	Média	Razão	Média
	S/N		S/N	
A	+	+	-	-
B	+	+	-	-
C	-	-	-	+
D	+	-	+	+
E	-	-	-	-
F	-	-	-	+

Em relação aos resultados apresentados na Tabela (10) realça-se que Média é uma medida que caracteriza a tendência central de um conjunto de dados informando sobre os valores do grupo como um todo, enquanto as medidas de variabilidade informam sobre a dispersão dos valores do conjunto. A razão S/N é o fator de controle que contribui na redução da variabilidade. Desta forma, representam estatísticas diferentes a serem buscadas no Planejamento Experimental como variáveis resposta e para a verificação da melhor condição de ajuste pode-se definir a resposta S/N ou Média dos Valores Obtidos. Esta decisão deve ser feita em relação ao que se deseja obter do processo: redução da variabilidade ou aumento de performance (aumento de GRA ou GRCOT). No presente trabalho, a confirmação e otimização de ajuste serão feitas em função da Média dos Valores obtidos. Mas, deve-se também estar atento a tal estatística (Razão S/N) que apresenta informações importantes quanto à variabilidade dos resultados obtidos, sendo importante característica a ser buscada quando da implementação industrial do método de descoloração/degradação proposto. As Tabelas 11 e 12 apresentam a análise de variância dos resultados obtidos para GRA e GRCOT para análise da razão Sinal/Ruído.

Tabela 11 – Análise de Variância para Média (GRA) – Congo Red

Análise de Variância para Médias						
Fator	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	1	13623,6	13623,6	13623,6	66,93	0,004
B	1	2836,9	2836,9	2836,9	13,94	0,034
C	1	865,8	865,8	865,8	4,25	0,131
D	1	306,9	306,9	306,9	1,51	0,307
E	1	516,1	516,1	516,1	2,54	0,210
F	1	25,1	25,1	25,1	0,12	0,749
A*B	1	1733,1	1733,1	1733,1	8,51	0,062
A*C	1	418,1	418,1	418,1	2,05	0,247
A*D	1	775,3	775,3	775,3	3,81	0,146
A*E	1	334,7	334,7	334,7	1,64	0,290
A*F	1	44,0	44,0	44,0	0,22	0,674
B*C	1	157,8	157,8	157,8	0,77	
					0,444	
Erro Residual	3	610,7	610,7	203,6		
Total	15	22247,9				

Tabela 12 – Análise de Variância para Média (GRCOT) – Congo Red

Análise de Variância para Médias						
Fator	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	1	1394,09	1394,09	1394,09	11,27	0,044
B	1	412,60	412,60	412,60	3,33	0,165
C	1	37,98	37,98	37,98	0,31	0,618
D	1	135,43	135,43	135,43	1,09	0,372
E	1	71,19	71,19	71,19	0,58	0,503
F	1	0,24	0,24	0,24	0,00	0,968
A*B	1	47,78	47,78	47,78	0,39	0,578
A*C	1	464,94	464,94	464,94	3,76	0,148
A*D	1	15,50	15,50	15,50	0,13	0,747
A*E	1	176,56	176,56	176,56	1,43	0,318
A*F	1	27,43	27,43	27,43	0,22	0,670
B*C	1	68,68	68,68	68,68	0,56	0,510
Erro Residual	3	371,18	371,18	123,73		
Total	15	3223,60				

Na análise da resposta Média do GRA, foram significativos os fatores A e B, respectivamente pH e temperatura, com intervalo de confiança de 95% (p-valor=0,05). Realça-se que todas as análises do trabalho utilizaram o mesmo intervalo de confiança.

Na análise da resposta Média do GRCOT, foi significativo o fator A representando a variável de controle pH.

Demais fatores e interações não influenciam de modo significativo os valores de GRA e GRCOT do corante Congo Red.

As Tabelas 13 e 14 apresentam a ordem de importância na variável resposta para GRA e Redução de COT.

Tabela 13 – Respostas Obtidas para Médias (GRA) – Congo Red

Respostas para Razão S/N						
Maior é melhor						
Level	A	B	C	D	E	F
1	17,11	22,02	28,53	25,71	26,84	26,45
2	34,76	29,85	23,33	26,15	25,02	25,41
Delta	17,65	7,83	5,19	0,44	1,82	1,04
Ordem	1	2	3	6	4	5

Tabela 14 – Respostas Obtidas para Médias (GRCOT) – Congo Red

Respostas para Razão S/N						
Maior é melhor						
Level	A	B	C	D	E	F
1	29,17	27,09	25,63	23,66	25,79	25,65
2	21,35	23,43	24,89	26,86	24,74	24,87
Delta	7,83	3,66	0,74	3,20	1,05	0,78
Ordem	1	2	6	3	4	5

Verifica-se que para as duas variáveis resposta, Grau de Descoloração e Redução de COT ou degradação, os fatores mais importantes foram os fatores A e B (pH e Temperatura, respectivamente). Ocorreu uma inversão na ordem de importância entre os fatores C e D, concentração do corante e volume de peróxido de hidrogênio, porém não significativas. A relevância dos sais para os dois processos foi similar.

Para o processo de descoloração algumas considerações:

- O gráfico dos efeitos principais para médias (Figura 12) revela em que nível os fatores devem ser ajustados para promover o aumento da qualidade do GRÃ. O pH deve estar em pH=12, a temperatura em 45 °C, a concentração em 30 mg/L. O Volume de peróxido de hidrogênio deve estar em 2 mL. O aumento da concentração dos sais cloreto de sódio e sulfato de sódio provocou a redução da resposta obtida para do GRA do corante Congo Red. Os resultados apresentados na (Figura 12) também podem ser discutidos em alguns aspectos químicos. Abdullah et al. (2007) informa que o aumento da descoloração do corante em condições de pH básico pode estar ligado ao fato que, em condições alcalinas, anions peróxido HO_2^- são produzidos em solução por radiação ultravioleta, os quais podem gerar mais radicais hidroxila pela reação dada pela Equação (5).

- A redução (não significativa) do GRA (Figura 12) quando a concentração de NaCl passa do menor para o maior nível revela a influência dos ânions cloreto sobre o radical hidroxila. Uma possível razão para este resultado pode ser obtida se levar-se em conta as seguintes reações dadas pelas Equações (6) e (7).

- Segundo as Equações (6) e (7), o íon cloreto atua como sequestrador de radicais hidroxila com constante de reação da ordem de $(4.3 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (JAYSON ; PARSONS, 1973), com a conseqüente queda de performance em função do potencial de oxidação menor do radical $Cl^\bullet$.
- Em relação ao sulfato de sódio, pode se observar que o mesmo pode se dissociar segundo a reação dada pela Equação (8).

- Muthukumar e Selvakumar (2004) informam que as seguintes reações (Equações 9 e 10) podem ocorrer:

- Desta forma, o anion SO_4^{2-} pode estar agindo também como sequestrador de radical hidroxila e reduzindo a possibilidade deste radical de ataque às moléculas do corante e, conseqüentemente, reduzindo o grau de descoloração. Entretanto, Muthukumar e Selvakumar (2004) também informam que o radical sulfato $SO_4^{\bullet-}$ possui a natureza de ataque as moléculas dos corantes em várias posições, resultando em rápida fragmentação dos corantes, o que poderia ter como conseqüência ação positiva no processo de descoloração.
- No presente estudo, observou-se redução do grau de descoloração quando a concentração passou do menor para o maior nível. A relação entre concentração dos corantes e o grau de descoloração obtido pode ser explicada pelo fato de que os coeficientes de extinção molar dos compostos orgânicos são elevados a 253,7 nm, de forma que a aumento na concentração dos corantes induz ao aumento da densidade óptica, e pode-se considerar que corantes atuam como filtros e de forma que quão mais a solução se concentre, mais impermeável fica à radiação UV.
- Em relação à redução do grau de descoloração, quando o volume de peróxido de hidrogênio passou do menor para o maior nível (Figura 12), pode ser observado que altas concentrações de peróxido não necessariamente favorecem a cinética, visto que após o passo inicial os passos de propagação podem ser impedidos pelo excesso

de peróxido agindo como um auto consumidor de radicais hidroxila (MOHEY et al., 2003), reação dada pela Equação (11).

- Desta forma, o peróxido de hidrogênio em excesso pode reagir com o radical hidroxila e competir com o ataque deste radical ao corante na solução no tempo de ocorrência da fotólise, visto que as reações de recombinação podem ocorrer consumindo o radical hidroxila e diminuindo a probabilidade que a oxidação dos compostos orgânicos ocorra e, desta forma, passa a ocorrer uma competição pela luz ultravioleta. Interessante observar que para este fator “D” (volume de H₂O₂) os comportamentos das variáveis resposta Razão S/N e Efeitos Principais para médias tiveram comportamentos inversos. Observando-se a Figura (12) observamos maior GRA quando o volume de peróxido de hidrogênio encontra-se no menor volume. Portanto, o fator volume peróxido de hidrogênio deve ser um fator a ser mais bem investigado em seus níveis, efetuando-se um Planejamento Experimental Posterior.
- Já o aumento de temperatura provocou o aumento do grau de descoloração. Este fato pode ser explicado em função de que a solubilidade dos corantes em água é maior em temperaturas mais elevadas e nestas condições a menor quantidade de partículas sólidas proporciona uma maior reação com os radicais hidroxilas, responsáveis pela descoloração dos corantes azo. Radicais hidroxila, fundamentais no processo de descoloração foto-oxidativo, possuem um curto tempo de vida, de forma que eles podem reagir somente onde são formados, numa distância média de 180 Å, reação esta que ocorre com maior probabilidade em meios homogêneos. Conseqüentemente, qualquer grupo ou fator que tenda a aumentar a solubilidade das moléculas em água, favorece a razão de descoloração (GALINDO; KALT, 1999).
- Kimura et al. (1999) realçam que a molécula de um corante pode ser definida por um sistema estrutural composto de um grupo cromóforo, responsável pelo fenômeno da cor, um grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante. Aspland (1991) realça que substituintes vitais dos corantes azo são os grupos sulfonatos ligados aos anéis benzênicos e naftalênicos, e que corantes que possuem estes grupos, quando são colocados na presença de água se ionizam

em cátions sódio e ânions sulfonatos coloridos, que se tornam fortemente hidratados e que o número de grupos sulfonatos é fator determinante na solubilidade. De forma conclusiva às relações entre estrutura molecular e descoloração de corantes azo, Galindo e Kalt (1999) informam que a cor de um corante azo resulta da interação entre uma função azo ($-N=N-$) e espécies aromáticas presentes nas moléculas dos corantes, e que o decréscimo na intensidade da banda no comprimento de onda de máxima absorção durante a irradiação expressa a perda de conjugação, especialmente o rompimento próximo às ligações azo das moléculas dos corantes. Também, observaram que numa série de corantes estudados, a constante de reação dependeu, numa razão linear de decrescimento, do número de átomos de hidrogênio presentes nas cadeias laterais dos compostos, ou seja, a velocidade de reação diminuiu com o aumento do número destes átomos. Desta forma, este aspecto compete com a destruição da estrutura cromófora dos corantes, sem conduzir a um decréscimo na absorbância da solução. Os autores também informam que o caminho geral das reações do radical hidroxila com produtos saturados alifáticos envolve a abstração de um átomo de hidrogênio, e que esta reação sofre a competição pela adição do radical hidroxila às ligações insaturadas. É evidente que a competição inversa também ocorre e, quão maior é o número de átomos de hidrogênio a serem abstraídos, menor é a taxa de rompimento das ligações azo. Esta observação pode ser explicada pelos possíveis mecanismos de oxidação do radical hidroxila no ataque a compostos orgânicos. O radical hidroxila pode agir pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição eletrofílica do radical ao sistemas π dos compostos orgânicos (ALEBOYEH et al., 2003).

Para a redução de COT, verificou-se que ocorreram resultados inversos em relação aos fatores A e B (pH e Temperatura, respectivamente). Já os outros fatores apresentaram comportamentos similares aos da redução da absorbância, como descrito a seguir :

- O maior grau de redução encontra-se no fator pH em nível baixo, pH=2 e a temperatura no nível mais baixo (25 °C). Trabalhos futuros devem ser realizados envolvendo análises de cromatografia de forma a verificar os possíveis

intermediários que estão sendo formados no processo de degradação, e seu comportamento em função de pH e temperatura. Ou seja, um intermediário mais estável em pH básico pode estar sendo formado e que não tenha sua solubilidade aumentada com o aumento da temperatura. Pode estar envolvido neste comportamento a questão da estrutura do corante e de possíveis intermediários formados em cada um dos processos de degradação.

- Os resultados encontrados para redução de absorbância parecem mostrar que as ligações azo, responsáveis principais pela coloração do corante Congo Red foram quebradas, mas intermediários ainda com carga orgânica foram formados. Estes intermediários parecem apresentar comportamentos diferentes em relação ao pH e Temperatura. Visto que as ligações azo foram em princípio inicialmente atacadas é de se esperar que o peróxido de hidrogênio necessário à quebra das ligações azo foi consumido e tenha ocorrido o processo de descoloração. O peróxido de hidrogênio residual ao processo de descoloração e, posteriormente necessário à degradação da carga orgânica, pode ter sido desestabilizado pelo aumento de temperatura, e, desta forma, reduzindo a produção de radical hidroxila ao final de 60 minutos do processo fotocatalítico.

Os resultados experimentais apontam para importante metodologia possível de ser utilizada no processo de descoloração – degradação de soluções aquosas de azo corantes. No presente caso, os resultados apontam para um processo efetuado em duas fases. Obtida a descoloração, com medida de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção do corante, devem-se reposicionar os valores dos fatores pH e Temperatura em seus menores níveis. É claro que isto é um indicativo de procedimento que deve ser mais bem estudado em função de análises químicas mais complexas e de análises para um número maior de azo corantes.

Realça-se neste ponto que a análise de Planejamento de Experimentos baseia-se em uma distribuição normal dos dados experimentais e que tal distribuição deve ser verificada nos fenômenos estudados. As Figuras 16 e 17 apresentam resultados significativos em relação a este aspecto, para as análises estatísticas dos resultados obtidos para o processo de

descoloração e degradação, respectivamente. O gráfico de Probabilidades Normal versus resíduos mostra que os pontos situam-se em torno de uma reta, indicando o comportamento normal do fenômeno estudado e do ajuste proposto. Os gráficos de dispersão dos resíduos e ordem indicam também a normalidade quando os pontos plotados situam no intervalo de -2 a 2.

Figura 16- Gráfico dos Resíduos para Razão S/N (Processo de Descoloração) – Congo Red

Figura 17- Gráfico dos Resíduos para Razão S/N (Processo de Degradação) – Congo Red

A Figura 18 apresenta um histograma do grau de descoloração obtido. Os valores médios obtidos de % redução Abs= 38,06 indicam que fatores do domínio podem ser

ajustados para obtenção de resultados melhores no tocante ao grau de redução da Absorbância.

Figura 18- Histograma do Grau de Redução da Absorbância do Corante Congo Red

Os valores obtidos para o grau de descoloração do corante Congo Red podem ser classificados em grupos pelo dendrograma dos resultados obtidos em função do fator pH (Figura 19).

Figura 19 – Dendrograma da Redução de Absorbância em função do pH (Corante Congo Red)

Observa-se nitidamente na Figura 19, que os experimentos 9,13,14,15,16 constituem-se um cluster ou grupo de observações com similaridades. Na verdade, são experimentos onde o grau de redução da absorbância esteve acima de 90 % e todos eles em pH=12, indicando o maior rendimento do processo nestas condições. Desta forma, o valor médio obtido do grau de descoloração ou redução da absorbância (38,06%) foi baixo em função dos baixos valores obtidos em meio ácido. Os dendogramas apresentados neste trabalho são baseados em distâncias Euclidianas.

Verificou-se que a média das observações tenderá a valores mais altos para este corante quando do estabelecimento do pH inicial em condições de pH básico.

A Figura 20 apresenta a influência do pH na absorbância do corante Congo Red para uma concentração de 60 mg/L. Verifica-se em função das curvas uma absorbância mais pronunciada para pH in natura. Mas, observam-se em análise das curvas de pH 2 e pH 12, absorbâncias mais pronunciadas em pH alcalino. Não se observam alterações significativas nas bandas de absorção da região visível do espectro quando se altera o pH de 2 para pH 12.

Figura 20- Espectro de varredura do corante Congo Red

A Figura 21 apresenta um histograma do grau de degradação obtido. Os valores médios obtidos de % redução de COT= 22,56 indicam novamente que fatores do domínio

podem ser ajustados para obtenção de resultados melhores no tocante à degradação da solução aquosa do corante Congo Red.

Figura 21- Histograma do Grau de Redução de COT do Corante Congo Red

Os valores obtidos para o grau de redução de COT podem ser classificados em grupos pelo dendograma dos resultados obtidos em função do fator pH (Figura 22). Dendogramas se constituem em tipos de “árvores”, na qual os nós pais agrupam os exemplos representados pelos nós filhos, com objetivo de representação de agrupamentos. Para proceder a esta classificação é necessária a definição matemática de algum conceito de proximidade entre os exemplos. Entre as medidas mais usuais, destaca-se a Distância Euclidiana, definida conforme Equação (12), baseada na distância entre os objetos n e m , em função de I variáveis.

$$D_{nm} = \sqrt{\sum_{i=1}^I (x_{in} - x_{im})^2} \quad (12)$$

Visto que os objetos são ligados no dendograma por ordem de proximidade, é necessário definir igualmente a noção de distância entre grupos de objetos, ou particularizando entre um objeto e um grupo. No presente trabalho, o procedimento utilizado foi pela “Inserção do Vizinho mais Próximo”, onde a distância entre o grupo formado e outro é igual à menor das distâncias entre os elementos dos dois grupos.

Os experimentos 3 e 4 constituem um grupo pequeno com valores de redução de COT acima de 50% em pH ácido. O segundo grupo em vermelho, constitui-se predominantemente em experimentos em pH ácido, com graus de descoloração entre 18% e 50%.

Figura 22– Dendrograma da Redução de COT em função do pH – Congo Red

Os resultados obtidos para o grau de descoloração e degradação em função dos fatores podem também ser visualizados nos gráficos de dispersão conforme Figura 23 e 24.

Figura 23 – Gráfico de Dispersão para Redução de Abs – Congo Red

Figura 24 – Gráfico de Dispersão para Redução de COT – Congo Red

A Tabela 15 apresenta os resultados para os Coeficientes DFZ encontrados para o processo de Descoloração do corante Congo Red, após tratamento via UV/H₂O₂.

Tabela 15 – Coeficientes DFZ – Congo Red

Experimentos	comprimentos de onda		
	436	525	620
1	28,3	39,5	36,9
2	30,7	41,1	28,8
3	85	113,58	116,3
4	85	120,4	92
5	29,2	40,2	25,8
6	22,1	30,2	21,9
7	91,5	133,4	95,1
8	83,5	113,8	77,5
9	6,5	2,5	0,6
10	40,4	39,3	0,7
11	110,5	88,7	5,8
12	159,8	127,3	3
13	7,1	1,7	0,5
14	5	2	0,3
15	19,2	17,6	1,6
16	27,5	23,8	1,7

Os valores em azul (experimentos 9 e 14) da tabela 15, representam os experimentos nos quais a solução aquosa do corante Congo Red, em termos de coloração, não constituiria risco ambiental conforme restrições DFZ. Os valores em vermelho indicam índices ambientalmente corretos. Conforme verificado neste trabalho, em relação aos processos de descoloração e degradação, existe a possibilidade que os processos ocorram em velocidades diferentes e, desta forma, é interessante a investigação da cinética das reações estudadas.

Malik e Sanyal (2004) investigaram a cinética de descoloração de corante azo (Bordô Direto BW, vermelho congo e azul direto 2B) pelo processo UV/H₂O₂. Informa que os corantes são atacados pelo fóton de UV e pelo radical hidroxil, conforme Equações (13) e (14):

$$-\frac{dC_{cor}}{dt} = K_{UV} C_{cor}^a I^b + K_{UV/H_2O_2} C_{cor}^c C_h^d I^e \quad (13)$$

Onde C_{cor} = concentração do corante

K_{UV} = constante de velocidade de descoloração com radiação UV sozinha

I = intensidade da radiação (kW/m²)

K_{UV/H_2O_2} = constante de velocidade de reação com H₂O₂ e UV

C_h = concentração de H₂O₂ (M)

a, b, c, d, e = ordens de reação

Quando peróxido de hidrogênio é colocado em “excesso” de forma que a concentração do radical hidroxila permaneça constante, a taxa de reação pode ser simplificada para:

$$-\frac{dC_{cor}}{dt} = (K_{UV}^{\cdot} + K_{UV/H_2O_2}) C_{cor}^n \quad (14)$$

Onde $K_{UV}^{\cdot} = K_{UV}^{\cdot} I_b$

$K_{UV/H_2O_2} = C_h^d I^e$

n = ordem da reação

Os autores realçam que para $n=1$ a reação inicialmente descrita pode ser considerada como uma reação de pseudo-primeira ordem. As aproximações utilizadas neste trabalho seguirão cinéticas de pseudo-primeira ordem. Os gráficos de redução da absorbância em função do tempo (Figuras de 65 a 80) para o corante Congo Red são apresentados no Apêndice A.

3.3.2 - Corante Acid Yellow 42

O trabalho não pretende estabelecer uma relação entre os dois tipos de corantes em estudo de forma a se relacionar comportamentos estruturais com graus de descoloração e degradação. Desta forma, tomou-se a independência no domínio dos fatores do planejamento de Taguchi. Novos delineamentos serão estabelecidos conforme Tabela 16. A posterior, experimentos adicionais nos mesmos níveis do corante congo red serão estabelecidos de forma a se determinar a superfície de respostas dos corantes em estudo.

Tabela 16 – Níveis dos Fatores da matriz fatorial $L_{16} (2^{15})$
do Corante Acid Yellow 42

Fatores	Simbologia	Níveis	
		1	2
pH	A	2	12
Temperatura (°C)	B	25	35
Concentração do Corante (mg/L)	C	30	60
Volume de H_2O_2 (mL)	D	1	8
Concentração de NaCl (mg/L)	E	3,34	6,67
Concentração de Na_2SO_4 (mg/L)	F	3.34	6.67

Os resultados obtidos para a redução de absorbância, no comprimento de onda de máxima absorção do corante Acid Yellow 42 são apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados Abs Acid Yellow 42

Experimento	%red.Abs	%red Abs duplicata
1	99,4	98,6
2	99,8	98,4
3	98,3	99
4	99,6	97,3
5	99,8	100
6	100	99,4
7	98,8	98,9
8	99,6	98,7
9	97,3	96,8
10	95,4	94,7
11	96,5	93,8
12	94,9	95,2
13	90,0	90,7
14	92,7	94,2
15	98,7	94,4
16	98,2	98,3

Na Tabela 18, observamos os resultados da redução do carbono orgânico total, no comprimento de onda de máxima absorção do corante Acid Yellow 42.

Tabela 18 - Resultados COT- Acid Yellow 42

Experimento	%red.COT	%red COT duplicata
1	49,5	50,6
2	56,6	59,6
3	73,3	74,6
4	77,5	80,4
5	13,4	15,9
6	36,8	38,5
7	24,8	25,6
8	85,3	84,7
9	80,5	81,5
10	82,5	84,6
11	38,1	39,7
12	35,9	36,8
13	45,4	46,8
14	46,5	47,5
15	32,52	33,5
16	39,4	40,3

Os resultados obtidos nos processos de descoloração e degradação podem ser visualizados nas Figuras 25, 26 e 27.

Figura 25 –Graus de Descoloração e Degradação – Acid Yellow 42

Figura 26 – Histograma do GRA – Acid Yellow 42

Figura 27 – Histograma do GRCOT – Acid Yellow 42

Na Tabela 19, temos a Cinética de Descoloração do Acid Yellow 42

Tabela 19 -Cinética de Descoloração do Acid Yellow 42

Experimento	K (min ⁻¹)	Coefficiente de
		Correlação
1	-0,0874	0,9662
2	-0,0948	0,8911
3	-0,0739	0,9932
4	-0,0852	0,9498
5	-0,1063	0,9807
6	-0,0863	0,8157
7	-0,0802	0,9914
8	-0,0951	0,9270
9	-0,062	0,9567
10	-0,0518	0,9783
11	-0,0598	0,9913
12	-0,0513	0,9777
13	-0,0206	0,9566
14	-0,0479	0,9662
15	-0,0245	0,9474
16	-0,0305	0,9544

Observa-se na Tabela 19 que as maiores taxas de descoloração ocorreram em pH ácido. Este resultado é confirmado na Tabela 20 de valores DFZ, nos experimentos de 1 a 8, com menores valores de coeficientes DFZ, comparando-se com os DFZ das amostras in natura.

Tabela 20 – Coeficientes DFZ para Acid Yellow 42

Experimentos	comprimentos		
	de onda		
	436	525	620
1	0,2	0,1	0
2	0,1	0	0
3	1,3	0,6	0,3
4	0,4	0,3	0,4
5	0	0	0
6	0	0	0
7	1	0,4	0,4
8	0,1	0,2	0,4
9	0,7	0,3	0,1
10	1,4	0,6	0,4
11	2,2	0,5	0
12	3,1	0,5	0
13	7,6	0,1	0
14	2,2	0,5	0,1
15	15,2	1,6	0,4
16	10,8	1,1	0,4

Os valores em azul caracterizam valores ambientalmente corretos conforme restrições DFZ.

As Figuras 28 a 35 apresentam os Gráficos de Efeitos Principais e de Interação para as respostas razão S/N e Médias para os processos de Descoloração e Degradação.

Figura 28 – Gráfico de Efeitos dos fatores sobre a S/N (descoloração) - Acid Yellow 42

Figura 29 – Gráfico de Efeitos dos fatores sobre S/N (degradação) - Acid Yellow 42

Figura 30 - Gráfico de Efeitos de Interação sobre S/N (descoloração) - Acid Yellow 42

Figura 31 – Gráfico de Efeitos de Interação sobre S/N (degradação) - Acid Yellow 42

Figura 32 - Gráfico de Efeitos Principais para Médias (descoloração) - Acid Yellow 42

Figura 33 –Gráfico de Efeitos Principais para Médias (degradação) - Acid Yellow 42

Figura 34 - Gráfico de Efeitos de Interação para Médias (descoloração) - Acid Yellow 42

Figura 35 - Gráfico de Efeitos de Interação para Médias (degradação) - Acid Yellow 42

A Tabela 21 sumariza os resultados obtidos para as respostas Razão S/N e Média para os valores de GRA e GRTOC para o corante Acid Yellow 42.

Tabela 21 - Resumo de Variação dos Efeitos para respostas S/N e Média para processo de Descoloração e Degradação- Acid Yellow 42

Mudança de Níveis dos Fatores (Menor para maior Nível)				
Efeitos Principais nas Respostas GRA e GRTOC				
FATOR	GRA		GRTOC	
	Razão S/N	Média	Razão S/N	Média
A	+	+	-	-
B	+	+	-	-
C	+	-	+	+
D	-	-	-	+
E	-	-	-	-
F	-	-	-	+

Os resultados apresentados pela Tabela 21 novamente informam sobre a inexistência de relações para os processos estudados entre descoloração e degradação. Indica novamente uma tendência de um processo a ser realizado em dois estágios, devendo-se buscar-se a otimização do processo de descoloração e, em seguida, a do processo de degradação.

Novamente, por decisão já explicada quando da análise dos resultados obtidos para o corante Congo Red, as análises serão efetuadas em relação à Resposta Média dos Valores (Tabelas 22 e 23).

Tabela 22 – Análise de Variância para Médias (GRA) - Acid Yellow 42

Análise de Variância para Médias						
Fator	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	1	13623,6	13623,6	13623,6	70,92	0,001
B	1	2836,9	2836,9	2836,9	14,77	0,018
C	1	306,9	306,9	306,9	1,60	0,275
D	1	865,8	865,8	865,8	4,51	0,101
E	1	516,1	516,1	516,1	2,69	0,177
F	1	25,1	25,1	25,1	0,13	0,736
A*B	1	1733,1	1733,1	1733,1	9,02	0,040
A*C	1	775,3	775,3	775,3	4,04	0,115
A*D	1	418,1	418,1	418,1	2,18	0,214
A*E	1	334,7	334,7	334,7	1,74	0,257
A*F	1	44,0	44,0	44,0	0,23	0,657
Erro						
Residual	4	768,4	768,4	192,1		
Total	15	22247,9				

Tabela 23 – Análise de Variância para Médias (GRCOT) - Acid Yellow 42

Análise de Variância para Médias						
Fator	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	1	1394,09	1394,09	1394,09	12,68	0,024
B	1	412,60	412,60	412,60	3,75	0,125
C	1	135,43	135,43	135,43	1,23	0,329
D	1	37,98	37,98	37,98	0,35	0,588
E	1	71,19	71,19	71,19	0,65	0,466
F	1	0,24	0,24	0,24	0,00	0,965
A*B	1	47,78	47,78	47,78	0,43	0,546
A*C	1	15,50	15,50	15,50	0,14	0,726
A*D	1	464,94	464,94	464,94	4,23	0,109
A*E	1	176,56	176,56	176,56	1,61	0,274
A*F	1	27,43	27,43	27,43	0,25	0,644
Erro						
Residual	4	439,86	439,86	109,96		
Total	15	3223,60				

Na análise da resposta Média do GRA, foram significativos os fatores A e B, respectivamente pH e temperatura, e as interações entre estes dois fatores, com intervalo de confiança de 95% (p -valor=0,05). Realça-se que todas as análises do trabalho utilizaram o mesmo intervalo de confiança.

Na análise da resposta Média do GRCOT, foi significativo o fator A representando a variável de controle pH.

Demais fatores e interações não influenciam de modo significativo os valores de GRA e GRCOT do corante Acid Yellow 42.

As Tabelas 24 e 25 apresentam a ordem de importância na variável resposta para GRA e Redução de COT.

Tabela 24 – Respostas Obtidas para Médias (GRA) - Acid Yellow 42

Nível	A	B	C	D	E	F
1	8.879	24.744	45.416	42.439	43.739	39.311
2	67.239	51.375	30.703	33.680	32.380	36.808
Delta	58.360	26.631	14.713	8.759	11.359	2.502
Ordem	1	2	3	5	4	6

Tabela 25 – Respostas Obtidas para Médias (GRCOT) - Acid Yellow 42

Level	A	B	C	D	E	F
1	31,86	27,60	20,98	19,61	24,63	22,40
2	13,19	17,44	24,06	25,43	20,41	22,64
Delta	18,67	10,16	3,08	5,82	4,22	0,24
Rank	1	2	5	3	4	6

Para o processo de descoloração algumas considerações:

- Observa-se que para o corante Acid Yellow 42 o maior grau de descoloração ocorreu em pH básico (Figura 32).
- O maior grau de redução de COT ocorreu em pH ácido (Figura 33) e a análise de variância revelou que o fator A, pH, é o único fator significativo no processo de degradação do corante Acid Yellow 42. Novamente, a evidência de que os processos de descoloração e degradação possuem comportamentos diferentes, sendo processos a serem tratados de forma individual.

- Realça-se que em alguns efluentes, pequenas mudanças de pH, temperatura ou potencial redox podem acarretar a precipitação de compostos inorgânicos de cálcio, ferro ou manganês e estes precipitados podem cobrir o tubo de quartzo do sistema UV/H₂O₂, diminuindo a transmitância e a eficiência do sistema
- Embora não significantes, o fator sulfato de sódio apresentou comportamentos inversos em relação ao grau de descoloração e degradação (Figuras 32 e 33).
- Em relação ao grau de descoloração, Muruganandham e Swaminathan (2004) relatam a queda de performance em meio alcalino, visto que HO_2^- , a base conjugada do peróxido de hidrogênio, pode reagir com o radical hidroxila e, conseqüentemente, reduzir a razão de descoloração (Equação 15 e 16).

- No presente trabalho, em relação aos dois corantes, Congo Red e Acid Yellow 42, a influência dos sais, mesmo em extremos díspares, não influenciou de maneira significativa os processos de descoloração e degradação. Entretanto, Dong et al. (2007) indicam que a descoloração pode ser significativamente influenciada pela concentração de sais, dependendo da quantidade adicionada no meio reacional.

Em relação ao sulfato de sódio, pode se observar que o mesmo pode se dissociar segundo a Equação (17):

Muthukumar e Selvakumar (2004) informam que as seguintes reações podem ocorrer (Equações 18 e 19):

- Os autores também informam que o radical sulfato possui a natureza de ataque as moléculas dos corantes em várias posições resultando em rápida fragmentação dos corantes. Desta forma, aparentemente, mas de modo não significativo, o aumento de concentração de sulfato de sódio influenciou de forma positiva o grau de descoloração e de forma negativa a redução de COT, indicando a possível formação de intermediários mais resistentes ao processo de degradação.
- Observou-se também que para o corante Acid Yellow 42 ocorre o decréscimo na redução do grau de degradação, quando a temperatura passa do menor para o maior nível. Este parâmetro poderia conduzir a um aumento da velocidade de reação conforme Lei de Arrhenius¹. Entretanto, aumento de temperatura influencia a decomposição ineficiente do peróxido de hidrogênio gerando água e oxigênio e a formação de radicais com menor potencial de oxidação. Este aspecto também foi observado por Monteagudo et al. (2009) em seu estudo de degradação do corante Orange II. No trabalho, os autores verificaram que a razão de degradação aumentou no intervalo de 20 a 29 °C e que a partir de 32 °C, ocorreu o decréscimo da eficiência da fotodegradação.
- Ramirez et al. (2005) estudaram a degradação do corante Orange II utilizando reagente Fenton. O efeito causado pela temperatura foi analisada, e os autores verificaram que quando a reação foi realizada em baixas temperaturas (10 °C), as razões de descoloração e degradação decresceram, devido à lei de Arrhenius. Após 2 horas de oxidação, em alguns casos, a remoção de cor foi afetada negativamente pelo aumento de temperatura. Os autores realçam que boas condições para mineralização não necessariamente implicam em bons resultados para remoção de cor.
- O valor médio de redução de absorbância ou grau de descoloração foi de 95,04 % e de redução de COT igual a 51,83 % para 60 minutos de reação, indicando que a descoloração ocorre quase que totalmente, mas ainda se encontram presentes intermediários resistentes à degradação. Novamente, a presença de substância orgânicas que não possuem mais coloração, mas que ainda não foram degradadas.

¹ $k(T) = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$, onde T é a Temperatura e E_a a energia de ativação.

- Novamente, a mudança no comportamento dos fatores em relação aos processos de descoloração dos corantes Congo Red e Acid Yellow 42 indica um processo passível de ser realizado em duas fases. Na primeira fase, adota-se os níveis indicados na Figura 32 e depois os níveis indicados na Figura 33. Evidentemente, os níveis em cada processo podem ser otimizados em relação a tempo de reação e quantidades de reagentes. A Figura 36 apresenta os gráficos de resíduos indicando o comportamento de normalidade do processo de descoloração do corante Acid Yellow 42. A Figura 36 apresenta o gráfico de Resíduos e a Figura 37 o histograma para a média dos valores obtidos para o processo de descoloração, com desvio padrão e média dos graus de descoloração obtidos.

Figura 36 – Gráfico de Resíduos – Descoloração do Corante Acid Yellow 42

Figura 37- Histograma do Grau de Descoloração do Corante Acid Yellow 42

A Figura 38 apresenta o Gráfico de Dispersão dos valores obtidos para o processo de descoloração.

Figura 38 – Diagrama de Dispersão dos Valores obtidos para processo de Descoloração do Corante Acid Yellow 42

O dendograma dos resultados experimentais é apresentado na Figura 39. Analisando-se os resultados em relação ao pH, não se observa uma similaridade dos experimentos.

Figura 39 – Dendrograma dos Resultados do Processo de Descoloração do Corante Acid Yellow 42

Visto que o pH é importante fator a ser analisado, a Figura 40 apresenta a influência do pH na absorbância do corante Acid Yellow 42 para uma concentração de 60 mg/L. Verifica-se em função das curvas uma absorbância mais pronunciada para pH *in natura*. Mas, observam-se em análise das curvas de pH 2 e pH 12, absorbâncias mais pronunciadas em pH ácido. Não se observam alterações significativas nas bandas de absorção da região visível do espectro quando se altera o pH de 2 para pH 12.

Figura 40 – Espectro de Varredura para Corante Acid Yellow 42

A Figura 41 apresenta o diagrama de dispersão para o processo de degradação do corante Acid Yellow 42.

Figura 41– Diagrama de Dispersão do GRCOT do Corante Acid Yellow 42

O histograma dos resultados obtidos para a redução de COT pode ser visualizada na Figura 42, onde se verifica o valor médio de redução de 51,83 % e, desta forma, o resultado médio obtido aponta para uma melhoria nos resultados obtidos, em função de mudança no domínio das variáveis ou mudança de processo oxidativo avançado.

Figura 42 – Histograma do Grau de Redução de COT para corante Acid Yellow 42

A Figura 43 apresenta o dendrograma dos resultados obtidos para o processo de degradação do corante Acid Yellow 42. Verifica-se que os experimentos 8, 9 e 10, em pH básico, fazem parte do cluster com rendimentos de grau de redução de COT maiores que 80%.

Figura 43 – Dendrograma dos Resultados Obtidos para redução COT corante Acid Yellow 42

O Apêndice B apresenta os gráficos de redução da absorbância em função de tempo para o corante Acid Yellow 42 (Figuras de 81 a 96).

3.4 – RAZÃO ENTRE GRAU DE REDUÇÃO DE COT E GRAU DE DESCOLORAÇÃO

3.4.1- Acid Yellow 42

Embora os dois processos sejam de natureza química não semelhante, estudos estatísticos permitem que se relacionem as respostas GRA e GRCOT estabelecendo uma relação definida como $F = \frac{GRCOT}{GRA}$. Desta forma, dois cenários ou estratégias podem ser definidos:

- Cenário 1: Maximiza o grau de descoloração e depois o grau de degradação
- Cenário 2: Maximiza-se uma relação definida pelas respostas em estudo

No segundo cenário, quando se faz a opção pela maximização de um Fator F, os resultados experimentais são apresentados na Tabela 26, a título exemplificador, para o corante Acid Yellow 42. Quando o objetivo é maximizar a relação F, maximiza-se o numerador da fração, no caso o grau de redução do COT.

Observa-se neste ponto que descoloração não implica em degradação, mas degradação implica necessariamente em descoloração. Desta forma, uma possível linha de ação metodológica pode implicar na busca de uma função objetivo F a ser maximizada (Tabela 26). Estudos posteriores devem ser efetuados para a verificação deste cenário 1 e comparação com o cenário 2.

Tabela 26 – Razão GRA/GRCOT - Acid Yellow 42

Experimento	F
1	0,51
2	0,59
3	0,75
4	0,80
5	0,15
6	0,38
7	0,25
8	0,86
9	0,83
10	0,88
11	0,41
12	0,38
13	0,51
14	0,50
15	0,34
16	0,41

A Figura 44 apresenta os resultados dos efeitos principais para o cenário 2. Os resultados do cenário 1 já foram apresentados durante o presente trabalho.

Figura 44 – Efeitos Principais Razão S/N – Resposta Relação F - Acid Yellow 42

3.5 - AJUSTE DO DOMÍNIO DOS FATORES E OTIMIZAÇÃO DOS RESULTADOS DOS PROCESSOS DE DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO CORANTE CONGO RED E ACID YELLOW 42

3.5.1 – Acid Yellow 42

Para a otimização do processo de descoloração e degradação optou-se pela fixação da concentração dos corantes em 60 mg/L de forma a reduzir-se o número de fatores a cinco, e conseqüentemente, o número de experimentos adicionais.

Na implementação da superfície de respostas, a matriz de entrada foi formada pelos experimentos já realizados de Taguchi, com concentrações dos corantes em 60 mg/L na fase de delineamento, mais uma matriz experimental fracionada 2^{5-2} com três pontos centrais (Tabela 27). Os valores em azul representam os experimentos do arranjo ortogonal de Taguchi da fase de delineamento. Desta forma, optou-se por um Planejamento Generalizado para o estudo final dos corantes. O objetivo desta escolha foi uma padronização do domínio das variáveis de controle, ou dos fatores que influenciam ou que podem influenciar na performance e nos custos operacionais dos processos de descoloração e degradação.

Os resultados obtidos nas condições da Tabela 27 para o corante Acid Yellow 42 produziram o gráfico de Efeitos Principais para o processo de Degradação ou redução de COT. A Figura 45 apresenta o gráfico dos efeitos principais para a redução de COT, e a Figura 46 apresenta o gráfico de Efeitos Principais para a redução de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção ou (nomeada neste trabalho como grau de descoloração). Aspecto interessante relaciona-se ao consumo crítico de peróxido de hidrogênio próximo a 8 mL, enquanto o ponto crítico em relação ao COT encontra-se em 11 mL, indicando novamente que a descoloração ocorre antes da degradação e com um volume menor de H_2O_2 .

Tabela 27- Planejamento Fatorial Generalizado - Acid Yellow 42

Exp.			VH ₂ O ₂	[NaCl]	[Na ₂ SO ₄]
	pH	T(°C)	(mL)	(mg/L)	(mg/L)
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
1	12	25	20	0	167
2	12	45	2	167	0
3	7	35	11	84	84
4	7	35	11	84	84
5	2	25	2	167	167
6	2	45	2	0	167
7	2	25	20	167	0
8	12	25	2	0	0
9	12	45	20	167	167
10	2	45	20	0	0
11	7	35	11	84	84
12	2	25	1	3.34	3.34
13	2	25	8	6.68	6.68
14	2	35	1	6.68	3.34
15	2	35	8	3.34	6.68
16	12	25	1	3.34	3.34
17	12	25	8	6.68	6.68
18	12	35	1	6.68	3.34
19	12	35	8	3.34	6.68

Figura 45 - Efeitos Principais para GRCOT – Acid Yellow 42

Figura 46 – Efeitos Principais para GRA – Acid Yellow 42

Verifica-se que analisando os resultados do Planejamento Generalizado os pontos ótimos do processo ocorrem em regiões de pH=7, Temperatura = 35 °C, volume de peróxido de hidrogênio próximo a 11 mL e que, num intervalo de 0 a 500 mg dos sais NaCl e Na₂SO₄, os resultados ótimos do processo de descoloração encontram-se próximos a 250 mg para uma concentração de 60 mg/L. Desta forma, verifica-se que o volume de 20 mL de peróxido de hidrogênio deve sofrer um decréscimo de valor em relação aos extremos

superiores de seu domínio. Os gráficos de contorno indicam as regiões de maximização dos resultados para o processo de degradação do corante Acid Yellow 42 (Apêndice C, Figuras 97 a 116).

Estudos isolados das variáveis que sempre se revelaram significantes (pH, e também de fator ligado a custos operacionais, como o volume de peróxido de hidrogênio, ajudam a compreender o comportamento do processo de degradação ou redução do COT, levando-se em consideração a matriz composta por Taguchi L_{16} e pelo planejamento Fatorial Fracionado com 3 pontos centrais 2^{5-2} . Ressalta-se que são análises isoladas com objetivo apenas de tentar verificar possíveis mudanças de comportamento funcional.

Figura 47 – Gráfico de Ajuste Quadrático – GRA para Acid Yellow 42

Observa-se na Figura 47 em relação à curva de ajuste uma parábola com concavidade voltada para baixo, indicando a existência de um ponto crítico próximo a 15 mL. A análise da Figura 48 indica uma região que maximiza o processo de redução do COT entre 11 mL e 15 mL e a Figura 49 uma região de pH entre 4 e 7.

Figura 48 - Gráfico de Ajuste Quadrático – GRCOT para Acid Yellow 42

Novamente, verifica-se a mudança de comportamento da curva de ajuste indicando um ponto crítico em relação ao fator pH próximo da região entre $6 < \text{pH} < 8$, em relação ao processo de redução do sinal de absorvância (Figura 49).

Figura 49 - Gráfico de Ajuste Quadrático – GRA vs. pH para Acid Yellow 42

Já em relação à quantidade de peróxido de hidrogênio adionado, a Figura 50 apresenta um maior valor de redução da absorvância na região entre 2 e 5 mL.

Figura 50 – Gráfico de Ajuste Quadrático – GRA vs. V(mL) H₂O₂ para Acid Yellow 42

Já a implementação somente dos resultados do planejamento fatorial fracionado 2^{5-2} com três pontos centrais fornece alguns resultados interessantes. Efetuou-se o levantamento da superfície de respostas para o planejamento fatorial 2^{5-2} com três pontos centrais, de forma a se observar possíveis mudanças de curvaturas no processo de degradação do corante. As Tabelas 28 a 30 apresentam as estatísticas da superfície de resposta para os processos de degradação e descoloração.

Tabela 28 – Análise de Regressão para Processo de Degradação do Acid Yellow 42

Termo	Coef	SE Coef	T	P
Constante	30,4298	16,4829	1,846	0,206
pH	13,5909	2,4343	5,583	0,031
T(°C)	0,5112	0,4171	1,226	0,345
Vol de H ₂ O ₂	1,7528	0,9026	1,942	0,192
[NaCl]	-0,0172	0,0089	-1,931	0,193
[Na ₂ SO ₄]	-0,0631	0,0325	-1,942	0,192
pH*pH	-1,4431	0,1709	-8,442	0,014
T(°C)*Vol de H ₂ O ₂	-0,0401	0,0248	-1,618	0,247
T(°C)*[Na ₂ SO ₄]	0,0014	0,0009	1,618	0,247
S = 6,31205				
PRESS = *				
R-Sq = 99,35% R-			Sq(adj) = 96,77%	
Sq(pred) = *% R-				

Tabela 29 – Análise de Variância do Acid Yellow 42

Fonte	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regressão	8	12246,9	12246,89	1530,86	38,42	0,026
Linear	5	9198,7	1809,01	361,80	9,08	0,102
Quadr.	1	2839,7	2839,69	2839,69	71,27	0,014
Interação	2	208,5	208,51	104,26	2,62	0,276
Erro	2	79,7	79,68	39,84		
Residual						
Erro	2	79,7	79,68	39,84		
Total	10	12326,6				

Tabela 30 – Análise de Regressão para Descoloração do Acid Yellow 42

Termo	Coef	SE Coef	T	P
Constant	145,461	26,9225	5,403	0,033
pH	-0,391	3,9761	-0,098	0,931
T(°C)	-0,862	0,6813	-1,265	0,333
Vol de H ₂ O ₂	-2,494	1,4743	-1,692	0,233
[NaCl]	0,003	0,0146	0,200	0,860

Novamente o fator pH evidenciou-se como fator significativo no processo de degradação do corante acid Yellow 42. O modelo obtido consegue explicar 99,35 % da variabilidade do processo de degradação do corante. O modelo evidencia em seu fator quadrático (pH*pH) a mudança de inclinação do processo, mas nos níveis adotados para o domínio das variáveis e com o planejamento proposto não evidencia a curvatura em relação ao volume de peróxido de hidrogênio. Entretanto, o planejamento fatorial fracionado generalizado, em conjunto com a análise de superfície de respostas, indica o caminho ou tendência para a otimização do processo de degradação do corante acid yellow 42.

Para os processos de descoloração e degradação para o planejamento fatorial fracionado com 3 pontos centrais foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 31.

Novamente, observa-se pelos valores obtidos na Tabela 31 que a descoloração ocorre primeiro e depois o processo de degradação. Desta forma, as quantidades de peróxido de hidrogênio necessárias aos dois processos não são as mesmas e nem se relacionam. São processos independentes como já observado em todo o trabalho. Ressalta-se que os valores da Tabela nos quais GRCOT=0 ocorrem em pH 12, evidenciando que pH

básico não se constitui em condição experimental para degradação. No entanto, estes experimentos alcançaram graus de redução de absorbância acima de 53 %, evidenciando-se novamente a possível inexistência entre os processos de descoloração e degradação.

Tabela 31 – Graus de Descoloração e Degradação – Acid Yellow 42

Exp.	Grau de Descoloração	Grau de Degradação
	GRA	GRCOT
1	53,10	0,00
2	84,21	0,00
3	97,62	74,30
4	96,78	71,01
5	99,37	44,00
6	98,26	75,68
7	98,77	71,00
8	98,02	0,00
9	72,62	0,00
10	99,76	73,80
11	79,36	62,10

A Figura 51 apresenta apenas para efeitos demonstrativos visuais um exemplo do processo de tratamento do corante Acid Yellow 42 por UV/H₂O₂.

Figura 51 – Descoloração Acid Yellow 42

3.5.2- Congo Red

Para o corante Congo Red, na fase de otimização dos resultados, foi implementada a matriz formada pelo Planejamento Fatorial Fracionado 2^{5-2} (Tabela 32), com três pontos centrais mais os valores pertencentes à matriz inicial de Taguchi, nas condições de [corante]= 60 mg/L.

Tabela 32 – Planejamento Fatorial Generalizado – Congo Red

Exp.	pH	T(°C)	VH ₂ O ₂ (mL)	[NaCl] mg/L	[Na ₂ SO ₄] mg/L
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
1	12	25	20	0	167
2	12	45	2	167	0
3	7	35	11	84	84
4	7	35	11	84	84
5	2	25	2	167	167
6	2	45	2	0	167
7	2	25	20	167	0
8	12	25	2	0	0
9	12	45	20	167	167
10	2	45	20	0	0
11	7	35	11	84	84
12	2	25	1	3.34	3.34
13	2	25	8	6.68	6.68
14	2	35	1	6.68	3.34
15	2	35	8	3.34	6.68
16	12	25	1	3.34	3.34
17	12	25	8	6.68	6.68
18	12	35	1	6.68	3.34
19	12	35	8	3.34	6.68

As Figuras 52 e 53 apresentam os Gráficos dos efeitos principais para os processos de descoloração e degradação.

Figura 52 – Efeitos Principais para GRA- Congo Red

Figura 53 – Efeitos Principais para GRCOT – Congo Red

O Apêndice D (Figuras 117 a 136) apresentam os gráficos de contorno para os processos de descoloração e degradação do corante Congo Red, indicando as regiões de otimização dos processos. De forma a se verificar possíveis pontos de máximo para o

processo de descoloração do corante Congo Red, efetuou-se uma regressão polinomial ajustando uma função do segundo grau, indicando uma região de otimização entre $\text{pH} = 6$ e $\text{pH} = 9$ (Figura 54). A Figura 55 indica um ponto de maior redução da absorbância ou descoloração próximo a 11 mL de peróxido de hidrogênio.

Figura 54 – Gráfico de Ajuste Parabólico para GRA – Congo Red

Figura 55 – Gráfico de Ajuste Parabólico para GRA – Congo Red

A Figura 56 apresenta a região crítica entre os valores de pH = 6 e 8.

Figura 56 – Gráfico de Ajuste Parabólico para GRCOT – Congo Red

Figura 57 – Gráfico de Ajuste Parabólico para GRCOT – Congo Red

A Figura 57 indica uma região de maximização do processo de degradação posterior a 10 mL. Novamente pelas análises gráficas, visualiza-se a necessidade de uma quantidade maior de peróxido de hidrogênio para o processo de degradação comparado ao processo de descoloração.

A Tabela 33 apresenta os resultados para o processo de descoloração e degradação. Evidencia-se que em alguns experimentos não ocorreu a degradação enquanto foram obtidos certos graus de descoloração ou redução de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção para o corante Congo Red. Os resultados são provenientes do Planejamento fatorial Fracionado 2^{5-2} com triplicata no ponto central de forma a se poder determinar possíveis mudanças de curvatura.

Tabela 33- Graus de Descoloração e Degradação- Corante Congo Red

Exp.	Grau de Descoloração	Grau de Degradação
	GRA	GRCOT
1	41,9113	0,0000
2	92,0853	0,0000
3	99,3789	72,0076
4	99,4764	58,0331
5	30,6667	0,0000
6	26,2803	19,6704
7	9,3851	6,8449
8	81,7518	0,0000
9	66,0408	0,0000
10	30,7263	25,7046
11	99,2980	69,2218

Como exemplificação do processo de descoloração do corante congo red apresenta-se a Figura 58.

Figura 58 - Descoloração Congo Red

3.6 – CONTROLE ESTATÍSTICO DOS PROCESSOS DE DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS CORANTES CONGO RED E ACID YELLOW 42

3.6.1 – Corante Congo Red

Gráficos de Intervalo proporcionam excelente indicação à respeito do comportamento médio do processo estudado sob o aspecto estatístico.

A análise gráfica deve ser complementada com um Teste de Hipóteses, de forma a verificar se as diferenças entre os valores observados nos grupos são significativos ou não. Para verificar se existem diferenças significativas entre os dois grupos a serem analisados, aplicou-se o Teste T de Student. Um dos métodos mais comuns em decisão estatística é o teste de hipóteses, incluindo o teste-t. O Teste T de Student testa a diferença entre duas médias ou duas condições populacionais de determinado evento, informando se esta diferença é significativa ou não. Para aplicar este teste a distribuição deve ser normal ou o número de pontos amostrados maiores do que 30 para as amostras a serem analisadas.

Aplicados testes de normalidade para as amostras em questão (Apêndice E, Tabelas 34 e 35) verificou-se que para os resultados obtidos para o Planejamento Generalizado dos dois corantes eventualmente afastaram-se da normalidade. Porém, testes de normalidade são altamente rigorosos e optou-se pela aplicação de testes paramétricos como T de Student. Geralmente, um teste de hipóteses assume que uma proposição inicial é verdadeira e, em seguida, testa essa proposição usando dados de amostra. Os testes de hipóteses incluem duas hipóteses: a hipótese nula (caracterizada por H_0) e a hipótese alternativa (caracterizada por H_1). A hipótese nula é a proposição inicial e, em geral, é definida por meio de pesquisas prévias ou pelo senso comum. A hipótese alternativa é aquela que você acreditar ser verdadeira. Baseados nos gráficos de intervalos (Figuras 59 e 62) observa-se que os intervalos não se sobrepõem. Desta forma, a hipótese alternativa é que exista diferenças significativas entre os grupos e a Hipótese nula de que não existem diferenças significativas

Figura 59 – Gráfico de Intervalo para GRA e GRCOT do corante Congo Red

Aplicando-se o Teste T de Student para os dados de GRA e GRCOT encontrou-se T-Valor= 3,24 com P-valor igual a 0,003 <0,05, indicando que a hipótese nula deve ser rejeitada e existem diferenças significativas entre os processos. Os valores médios obtidos para os processos de descoloração e degradação podem ser visualizados nas Figuras 60 e 61.

Figura 60 – Histograma para GRA – Congo Red

Figura 61 – Histograma para GRCOT – Congo Red

3.6.2 – Corante Acid Yellow 42

A Figura 62 apresenta o gráfico de intervalos para os processos de GRA e GRCOT para o corante Acid Yellow 42, onde observam-se diferenças significativas para os processos de descoloração e degradação.

Figura 62 – Gráfico de Intervalo para Corante Acid Yellow 42

Aplicando-se o teste T de Student de forma a se verificar se existem diferenças significativas entre as médias dos processos GRA e GRCOT encontrou-se T-Valor = -7,85 e P-valor= $0 < 0,05$, de forma a novamente rejeitar-se a hipótese nula de que não existem diferenças significativas entre as médias dos dois processos. As Figuras 63 e 64 apresentam os resultados médios obtidos para os processos de descoloração e degradação do corante Acid Yellow 42.

Figura 63 – Histograma de GRA – Acid Yellow 42

Figura 64 – Histograma para GRCOT – Acid Yellow 42

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Processos oxidativos avançados são tecnologias promissoras no tratamento de efluentes provenientes de indústrias têxtil, e outras que produzem águas residuárias coloridas.

Com base nos experimentos realizados para verificação da descoloração e degradação dos corantes Congo Red e Acid Yellow 42 pelo processo UV/H₂O₂ pode-se concluir que:

- O processo UV/H₂O₂ mostrou-se ser uma técnica promissora para a redução de cor e mineralização destes azo corantes em estudo;
- A descoloração requer menos tempo de irradiação em relação à redução do parâmetro COT;
- Os valores obtidos indicam possível otimização, o que envolve um estudo mais aprofundado com relação aos domínios estabelecidos para os níveis dos fatores ou aplicação de outros métodos como ozonização, foto-fenton ou catálises heterogêneas. Como resultados médios foram obtidos para o corante Congo Red, respectivamente para os processos de descoloração e degradação, 54,75 % e 22,1 %. Para o corante Acid Yellow 42 foram obtidos 92,18 % e 35,54 % respectivamente para os graus de descoloração e degradação. Desta forma, observa-se que o corante Acid Yellow 42 apresenta maior facilidade no tocantes aos processos de degradação da cor e mineralização, comparado ao corante Congo Red. Esta diferença parece estar associada à estrutura química mais complexa do corante Congo Red.

No presente estudo determinou-se que as variáveis influentes nos processos de descoloração foram, de maneira geral, pH e Temperatura, sendo que as demais variáveis foram consideradas como não significantes no processo de descoloração.

A descoloração de dois corantes azo (Congo Red e Acid Yellow 42) utilizando o Processo Oxidativo Avançado através da ação de UV/H₂O₂ foi estudado, neste trabalho,

sendo observado que a descoloração ocorre mais rapidamente do que o processo de degradação.

A análise do Coeficiente DFZ mostrou que, sob certas condições, os corantes podem ser dispersados como águas residuárias sem causar problemas ambientais relacionados à cor.

De forma clara, evidenciou-se que descoloração não implica em degradação e que este aspecto deve ser realçado no tocante a muitos trabalhos que apresentam somente análises de descoloração. Águas cristalinas não necessariamente são livres de cargas orgânicas ou produtos tóxicos.

Aplicando-se análises gráficas (Gráficos de Intervalo) e testes estatísticos para os processos de descoloração e degradação para os dois corantes observou-se diferenças significativas entre os dois processos.

A tecnologia de UV/H₂O₂ pode, sob certas condições operacionais, ser aplicada para o tratamento efetivo da descoloração destes corantes, em curto período de tempo, bem como para a degradação destes azo corantes.

Não existe uma fórmula universal para tratamentos de azo corantes, sendo que cada método deve ser testado quanto a sua efetividade, visto que os processos de descoloração e degradação estão firmemente ligados às características estruturais dos corantes.

Na continuidade dos estudos algumas recomendações:

- Realização de estudos em escala maior;
- Identificação de intermediários durante o processo e avaliar interferências ou inibição por outros compostos presentes nos corantes;
- Aplicação de outros processos oxidativos avançados isolados ou em conjunto de forma a avaliar efeitos sinérgicos;

Realça-se que os processos de tratamento de águas residuárias devem não somente eliminar a cor dos efluentes mas diminuir parâmetros como DQO, pH, COT, dentre outros.

Trabalhos futuros devem envolver a análise de outros corantes, tentando estabelecer uma relação entre fatores estruturais das moléculas dos corantes e os graus de descoloração e mineralização. Também devem ser estudados outros métodos como Foto-Fenton, ozonização e catálise heterogênea, com uso de dióxido de titânio.

De forma conclusiva, o trabalho propõe dois cenários para resolver os problemas de descoloração e degradação dos azo corantes em estudo. No primeiro cenário, as condições após o primeiro ou mais rápido processo, o de descoloração, devem ser ajustadas e depois devem ser ajustadas as condições para o processo de degradação. Nesta linha de ação, trabalhos futuros devem ser efetuados dividindo-se a quantidade de peróxido de hidrogênio: uma parte destinada à descoloração “total” e outra parte objetivando a degradação total.

No segundo cenário, deve-se buscar uma função objetivo que relacione grau de degradação e grau de descoloração, buscando a otimização ou ponto de intersecção que maximize esta relação.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, Y.; AHMAD, N.; , KHAN, A. A. A.; YOUSAF, A. Decolorization of Blue CL-BR dye by AOPs using bleach wastewater as source of H₂O₂. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 10, p. 1183-1188, 2007.
- ALEBOYEH, A. Aleboyeh, H., Moussa, Y. “Critical” effect oh hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: acid orange 8, acid blue 74 e methyl orange. **Dyes and Pigments**, v. 57, p. 67-75, 2003.
- APHA. **Standart Methods for the examination of water and wastewater**. 19 ed., p.5220, 1995.
- ASPLAND. A series on Dyeing, School of Textiles, v. 23, No. 12, Clemson University, 1991.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2a ed. Porto Alegre : Editora Bookman, 2002.
- CHUN, H., YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere**, v. 39, p. 2107-2115, 1999.
- CHUN, H.; YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere**, v. 39, p. 2107-2115, 1999.
- CISNEROS, R.L.; ESPINOSA, A.G.; LITTER, M. I. Photodegradation of na azo dye of the textile industry. **CHESMOSPHERE**, v. 48, p.393-399, 2002.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corante em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DE ANDRADE, L . Estudo comparativo de técnicas para identificar fatores de ruído em experimentos fatoriais.2003. Dissertação (Mestrado).

DONG, Y., CHEN, J., LI, C., ZHU, H. Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe(III)-oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 261-268, 2007.

DURAN, N. ; ESPOSITO, E. **Química Nova.** , v.20, p.186-189, 2000.

GALINDO C.; JACQUES P., KALT A. Photooxidation of the phenylazonaptol AO20 on TiO₂ : Kkinetic amd mechanistic invetigations. **Chemosphere**, v. 45, p. 997, 1999.

GEORGIOU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v.52, p.69-78,2002.

GONÇALVES, M.S.T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; PINTO, E.M.M.S.; PLASÊNCIA, P.M.S.; QUEIROZ, M.J.R.P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. **Chemosphere**, v. 39, p. 781-786, 1999.

HERRMANN. TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyaceticacid (2,4-D)and of benzofuran. **Appied Catalysis B:Environmental**, v.17, p.15-23,2004.

HI, S. H.; PENG, C. F. **Wat. Res.**, v. 78, n.2, p. 277-282, 2004.

JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. A. B. Processos Oxidativos Avançados. Caderno Temático . v. 03, 2004.

JAYSON, G.G. , PARSONS, B.J. Some simple, highly reactive inorganic chlorine derivates in aqueous solution. **Journal Chemical Society Faraday Trans**, p.1597-1607,1973.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná.

KIMURA, I.Y.; Gonçalves, A.C.; Stolberg, J.; Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, Jul. / Set., 1999.

KUNS, A.; PERALTA-ZAMORA. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quím. Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.

MALIK, P. K., SANYAL, S.K. **Sep. Purif. Technol.** v.36, p. 167-175, 2004.

MARECHAL, A. M.; SLOKAR, Y. M. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 4, p. 335-356, 1998.

MARECHAL, A. M.; SLOKAR, Y. M.; TAUFER, T. Decoloration of Chlorotriazine Reactive azo dyes with H₂O₂/UV. **Dyes and Pigments**, v. 33, p. 281-298, 1997.

MERIC, S.; SELCUK, H.; GALLO, M.; BELGIORNO, V. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. **Desalination**, v. 173, n. 3, p. 239-248, 2005.

MOHEY, A.; LIBRA, J.A.; WIESMANN, U. Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. **Chemosphere**, v. 52, p. 1069-1077, 2003.

MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; MARTÍN, I. S.; AGUIRRE, M. Effect of continuous addition of H_2O_2 and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.89, p. 510-518, 2009.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Decolourization of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, 2004.

MUTHUKUMAR, M.; SARGUNAMANI, D.; SELVAKUMAR, N.; RAO, J. V. Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 127-134, 2004.

MUTHUKUMAR, M.; SELVAKUMAR, N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. **Dyes and Pigments**, v. 62, p. 221-228, 2004.

NOVAK, N.; LE MARECHAL, A. M.; BOGATAJ, M. Determination of cost optimal operating conditions for decoloration and mineralization of C.I. Reactive Blue 268 by UV/ H_2O_2 process. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 209-219, 2009.

OLIVEIRA, J. L. Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação de quitosana como tratamento terciário destes efluentes. 2006. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Maringá.

PADKE . Gráfico linear Taguchi L16 (1989)

RAJ, C. B.; QUEN, H. L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/ H_2O_2 process through a statistical technique. Singapore Utilities International Pte Ltd, Innovation Centre (NTU). **Chemical Engineering Science**, v. 60, p.5305 – 5311, 2005.

RAMIREZ, J.H.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L.M. Experimental design to optimize degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. **Catalysis Today**, p.107-108, 2005.

ROBINSON, T. ; McMULLAN, G. **Bioresourse Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. V. Impacto dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico por lodo granular anaeróbico sob condições mesofílicas e termofílicas,(2005).

SCHRANK, Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v. 60, p.644-655, 2005.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C.; FAN, H. J. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Blue 113 wastewater in the UV/H₂O₂ process, **Journal of Hazardous Materials**, v. B56, p.317-333, 2004.

SHU, H.Y.; CHANG, M.C.; FAN, H.J. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Blue 113 wastewater in the UV/H₂O₂ process, **Journal of Hazardous Materials**, v. B118, p.205-211, 2005.

SILVA , C. G.; FARIA, J. L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, p. 133-143, 2002.

SOUZA, C. R. L. Degradação de Corante Reativos e Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Avançados envolvendo Ferro Metálico. 2006. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná.

SUZUKI, T. Correlation of aerobic biodegradability of sulfonated azo dyes with the chemical structure. **Chemosphere**, v. 45, p. 1-9, 2001.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados**, Campinas :Laboratório de Química Ambiental,Unicamp, 2004. Caderno Temático , v.3.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v.29, p. 62-69, 2001.

Apêndice A

Gráficos de Redução de Absorbância versus tempo para Corante Congo Red – Matriz

Ortogonal de Taguchi L_{16}

Fig.69-Exp.5:pH2,T45 °C,[Cor.]30 mg/L, VH₂O₂ 2 mL,[NaCl]167mg/L,[Na₂SO₄] 0 mg/L

Fig.70-Exp.6:pH2,T45 °C,[Cor.]30 mg/L, VH₂O₂ 20 mL,[NaCl]0mg/L,[Na₂SO₄]167 mg/L

Fig.71-Exp.7:pH2,T45 °C,[Cor.]90mg/L, VH₂O₂ 2 mL,[NaCl]167mg/L,[Na₂SO₄]167 mg/L

Fig.72-Exp.8:pH2,T45 °C,[Cor.]90 mg/L, VH₂O₂ 20 mL,[NaCl]0mg/L,[Na₂SO₄] 0 mg/L

Fig.73-Exp.9:pH12,T 25 °C,[Cor.]30mg/L, VH₂O₂ 2 mL,[NaCl]0mg/L, [Na₂SO₄] 0 mg/L

Fig.74-Exp.10:pH12, T 25 °C, [Cor.] 30 mg/L, VH₂O₂20 mL,[NaCl]167mg/L, [Na₂SO₄] 167 mg/L

Apêndice B

Gráficos de Redução de Absorbância versus tempo para Corante Acid Yellow 42 – Matriz Ortogonal de Taguchi L₁₆

Fig.81- Exp.1: pH 2, T 25 °C, [Cor.]30 mg/L,
V H₂O₂ 1 mL, [NaCl] 3,34 mg/L,
[Na₂SO₄] 3,34 mg/L

Fig.82-Exp.2: pH 2, T 25 °C, [Cor.] 30mg/L,
V H₂O₂ 8 mL, [NaCl] 6,67 mg/L,
[Na₂SO₄] 6,67 mg/L

Fig.83-Exp.3: pH 2, T 25 °C, [Cor.]60 mg/L,
V H₂O₂ 2 mL, [NaCl] 3,34 mg/L,
[Na₂SO₄] 6,67 mg/L

Fig.84- Exp.4: pH 2, T 25 °C, [Cor.]60 mg/L,
V H₂O₂ 8 mL, [NaCl] 6,67 mg/L,
[Na₂SO₄] 3,34 mg/L

Fig.85-Exp.5: pH 2, T35 °C, [Cor.] 30 mg/L,
V H₂O₂ 1 mL, [NaCl] 6,67 mg/L,
[Na₂SO₄] 3,34 mg/L

Fig.86- Exp.6: pH 2, T35 °C, [Cor.]30 mg/L,
V H₂O₂ 8 mL, [NaCl] 3,34 mg/L,
[Na₂SO₄] 6,67 mg/L

Fig.87- Exp.7: pH 2, T35 °C, [Cor.]60 mg/L,
V H₂O₂ 1 mL, [NaCl] 6,67 mg/L,
[Na₂SO₄] 6,67 mg/L

Fig.88- Exp.8: pH 2, T35 °C, [Cor.]60 mg/L,
V H₂O₂ 8 mL, [NaCl] 3,34 mg/L,
[Na₂SO₄] 3,34 mg/L

Fig.89-Exp9: pH12, T 25 °C, [Cor]30 mg/L,
V H₂O₂ 1 mL, [NaCl] 3,34 mg/L, [Na₂SO₄]
3,34 mg/L

Fig.90-Exp10: pH12, T25 °C, [Cor]30 mg/L,
V H₂O₂ 8 mL, [NaCl] 6,67 mg/L, [Na₂SO₄]
6,67 mg/L

Fig.91-Exp.11: pH 12, T35 °C, [Cor]60 mg/L,
V H₂O₂ 1 mL, [NaCl] 3,34 mg/L,
[Na₂SO₄] 6,67 mg/L

Fig.92- Exp.12: pH12, T25 °C, [Cor]60 mg/L,
V H₂O₂ 8 mL, [NaCl] 6,67 mg/L,
[Na₂SO₄] 3,34 mg/L

Fig.93-Exp13: pH12, T35 °C, [Cor.]30 mg/L,
V H₂O₂ 1 mL, [NaCl] 6,67 mg/L,
[Na₂SO₄] 3,34 mg/L

Fig.94-Exp.14: pH12, T35 °C, [Cor.]30 mg/L,
V H₂O₂ 8 mL, [NaCl] 3,34 mg/L,
[Na₂SO₄] 6,67 mg/L

Fig.95-Exp15: pH12, T 35 °C, [Cor] 30 mg/L,
V H₂O₂ 8 mL, [NaCl] 3,34 mg/L,
[Na₂SO₄] 6,67 mg/L

Fig.96-Exp.16: pH 12, T 35 °C, [Cor]90 mg/L, V H₂O₂ 8 mL, [NaCl] 3,34 mg/L,
[Na₂SO₄] 3,34 mg/L

Apêndice C

Regiões de Maximização dos resultados para o processo de degradação do corante

Acid Yellow 42

Figura 97 – Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. pH, T para Acid Yellow 42

Figura 98- Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. pH, Vol. H₂O₂ para Acid Yellow 42

Figura 99- Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. pH, [NaCl] para Acid Yellow 42

Figura 100- Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. pH, [Na₂SO₄] para Acid Yellow 42

Figura 101- Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. Vol H₂O₂, T para Acid Yellow 42

Figura 102- Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. T, [NaCl] para Acid Yellow 42

Figura 103- Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. T , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ para Acid Yellow 42

Figura 104- Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs. vol. H_2O_2 , $[\text{NaCl}]$ para Acid Yellow 42

Figura 105- Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs.vol.H₂O₂,
[Na₂SO₄] para Acid Yellow 42

Figura 106- Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRA vs.[NaCl],
[Na₂SO₄] para Acid Yellow 42

Figura 107 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. pH, Vol. H₂O₂ para Acid Yellow 42

Figura 108 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. pH, T para Acid Yellow 42

Figura 109 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. pH, [NaCl] para Acid Yellow 42

Figura 110 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. pH, [Na₂SO₄] para Acid Yellow 42

Figura 111 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. T , Vol H_2O_2 para Acid Yellow 42

Figura 112 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. T , $[\text{NaCl}]$ para Acid Yellow 42

Figura 113 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. T , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ para Acid Yellow 42

Figura 114 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. $[\text{NaCl}]$, Vol H_2O_2 para Acid Yellow 42

Figura 115 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$,
Vol H_2O_2 para Acid Yellow 42

Figura 116 - Gráfico de Contorno – Planejamento Generalizado – GRCOT vs. $[\text{NaCl}]$,
 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ para Acid Yellow 42

Apêndice D

Regiões de Maximização dos resultados para o processo de degradação do corante Congo Red

Figura 117 – Gráfico de Contorno GRA vs. pH, T – Congo Red

Figura 118 - Gráfico de Contorno GRA vs. pH, Vol. H_2O_2 – Congo Red

Figura 119 - Gráfico de Contorno GRA vs. pH, [NaCl] – Congo Red

Figura 120 - Gráfico de Contorno GRA vs. pH, [Na₂SO₄] – Congo Red

Figura 121 - Gráfico de Contorno GRA vs. T , vol H_2O_2 – Congo Red

Figura 122 - Gráfico de Contorno GRA vs. T , $[\text{NaCl}]$ – Congo Red

Figura 123 - Gráfico de Contorno GRA vs. T , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ – Congo Red

Figura 124 - Gráfico de Contorno GRA vs $[\text{NaCl}]$, Vol. H_2O_2 – Congo Red

Figura 125 Gráfico de Contorno GRA vs. Vol. H_2O_2 , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ – Congo Red

Figura 126 - Gráfico de Contorno GRA vs. $[\text{NaCl}]$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ – Congo Red

Figura 127 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. pH, T – Congo Red

Figura 128 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. pH, Vol. H_2O_2 – Congo Red

Figura 129 – Gráfico de Contorno GRCOT vs. pH, [NaCl] – Congo Red

Figura 130 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. pH, [Na₂SO₄] – Congo Red

Figura 131 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. T , Vol. H_2O_2 – Congo Red

Figura 132 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. T , $[\text{NaCl}]$ – Congo Red

Figura 133 – Gráfico de Contorno GRCOT vs. T , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ – Congo Red

Figura 134 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. $[\text{NaCl}]$, Vol. H_2O_2 – Congo Red

Figura 135 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. Vol. H₂O₂, [Na₂SO₄] – Congo Red

Figura 136 - Gráfico de Contorno GRCOT vs. [NaCl], [Na₂SO₄] – Congo Red

APÊNDICE E – TESTES DE NORMALIDADE
Tabela 34 – Teste de Normalidade para Congo Red

Testes de normalidade			
Séries #1 (GRA)			
Tamanho da amostra	19	Média	54.75399474
Desviação padrão	37.65535496	Mediano	41.9113
Distorção	0.030881536	Curtose	1.293850218
Distorção alternativa (de Fisher)	0.033594102	Curtose alternativa (de Fisher)	-1.861080594
	Estatísticas do teste	p-valor	Conclusão: (5%)
Teste de Kolmogorov-Smirnov/Lilliefors	0.186143727		Evidência sugestiva contra a normalidade
Teste de Shapiro-Wilk W	0.836100082	0.004018476	Rejeitar Normalidade
D'Agostino Distorção	0.068142693	0.945672045	Aceitar normalidade
D'Agostino Curtose	-3.8603788	0.000113211	Rejeitar Normalidade
D'Agostino Omnibus	14.9071679	0.000579361	Rejeitar Normalidade
Séries #2 (GRCOT)			
Tamanho da amostra	19	Média	22.07012632
Desviação padrão	22.71716796	Mediano	19.6704
Distorção	1.064829579	Curtose	3.119138868
Distorção alternativa (de Fisher)	1.15836183	Curtose alternativa (de Fisher)	0.55474262
	Estatísticas do teste	p-valor	Conclusão: (5%)
Teste de Kolmogorov-Smirnov/Lilliefors	0.1593467		Nenhuma evidência contra a normalidade
Teste de Shapiro-Wilk W	0.844406762	0.005447606	Rejeitar Normalidade
D'Agostino Distorção	2.147974582	0.031715775	Rejeitar Normalidade
D'Agostino Curtose	0.757444636	0.448783523	Aceitar normalidade
D'Agostino Omnibus	5.187517181	0.0747386	Aceitar normalidade

Tabela 35 – Teste de Normalidade para Acid Yellow

Testes de normalidade			
Séries #1 (GRCOT)			
Tamanho da amostra	19	Média	35.54421053
Desviação padrão	28.99172091	Mediano	31.5
Distorção	0.15954417	Curtose	1.502506516
Distorção alternativa (de Fisher)	0.173558174	Curtose alternativa (de Fisher)	-1.584917847
	Estatísticas do teste	p-valor	Conclusão: (5%)
Teste de Kolmogorov-Smirnov/Lilliefors	0.100429437		Nenhuma evidência contra a normalidade
Teste de Shapiro-Wilk W	0.880600468	0.021993665	Rejeitar Normalidade
D'Agostino Distorção	0.351220642	0.725422825	Aceitar normalidade
D'Agostino Curtose	-2.723635687	0.006456769	Rejeitar Normalidade
D'Agostino Omnibus	7.541547293	0.023034236	Rejeitar Normalidade
Séries #2 (GRA)			
Tamanho da amostra	19	Média	92.18268421
Desviação padrão	12.15546458	Mediano	97.62
Distorção	-2.108860815	Curtose	6.807071799
Distorção alternativa (de Fisher)	-2.294098436	Curtose alternativa (de Fisher)	5.435830322
	Estatísticas do teste	p-valor	Conclusão: (5%)
Teste de Kolmogorov-Smirnov/Lilliefors	0.262751897		Evidência forte contra a normalidade
Teste de Shapiro-Wilk W	0.669853996	2.48E-05	Rejeitar Normalidade
D'Agostino Distorção	3.629305911	0.000284184	Rejeitar Normalidade
D'Agostino Curtose	2.916511142	0.003539701	Rejeitar Normalidade
D'Agostino Omnibus	21.67789863	1.96E-05	Rejeitar Normalidade