



Degradação e mineralização de águas com Vermelho Novactive F6BS analisadas mediante superfícies de resposta*

Luis Fernando Garcés Giraldo**

Degradación y mineralización de aguas con Rojo Novactive F6BS analizadas mediante superficies de respuesta

Degradation and mineralization of waters with Red Novactive F6BS analyzed with response surfaces

RESUMO

Introdução. Os métodos clássicos de eliminação dos corantes têxteis não são úteis devido a que oxidações ou reduções parciais podem gerar produtos secundários altamente tóxicos. Uma grande quantidade dos corantes não são diretamente tóxicos para os organismos vivos; não obstante, sua presença deve ser controlada já que a coloração que dão aos meios de descarga pode chegar a suprimir os processos fotossintéticos nos cursos de água. **Objetivo.** Selecionar a quantidade ótima de fotosensibilizador e agente oxidante para a degradação do corante Vermelho Novactive F6BS analisado mediante superfícies de respostas. **Materiais e métodos.** Utilizou-se um lustre de luz ultravioleta marca MIGHTY PURE de 60 Hz, com

*Artigo derivado do projeto de investigação titulado "FeCl₃ and TiO₂ interaction with H₂O₂ in the liquid waste treatment from the textile industry using artificial light through factorial model", para optar ao título de doutor of Science in Environmental Engineering. Financiado pelo Fundo para o Desenvolvimento da Investigação da Corporação Universitária Lasallista. **Vice-reitor de Investigação da Corporação Universitária Lasallista. Investigador Grupo de Investigação Aplicada ao Meio ambiente – GAMA

Correspondência: Luis Fernando Garcés Giraldo, e-mail: lugarces@lasallista.edu.co

Artigo recebido: 20/05/2012; Artigo aprovado: 21/11/2012

uma cuba de vidro que armazena 15 L de mostra; a mostra se re-circulou com bomba que manejou um fluxo de 0.047 L/s. **Resultados.** Melhore-los resultados obtidos para o corante Vermelho Novactive F6BS foram de 76.2% de degradação e um 49.4% de mineralização em duas horas, com o ensaio E7 (60 mg/L de FeCl_3 e 1 mL/L de H_2O_2). **Conclusões.** O corante degrada e mineraliza mais rapidamente com o FeCl_3 ; isto sucedeu no ensaio E7 (60 mg/L FeCl_3 e 1.0 mL/L de H_2O_2).

Palavras importantes: foto-degradação, corantes têxteis, Vermelho Novactive, mineralização.

RESUMEN

Introducción. Los métodos clásicos de eliminación de los colorantes textiles no son útiles debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos. Una gran cantidad de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos; no obstante, su presencia debe ser controlada ya que la coloración que imparten a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cursos de agua. **Objetivo.** Seleccionar la cantidad óptima de fotosensibilizador y agente oxidante para la degradación del colorante Rojo Novactive F6BS analizado mediante superficies de respuestas. **Materiales y métodos.** Se utilizó una lámpara de luz ultravioleta marca MIGHTY PURE de 60 Hz, con una cubeta de vidrio que almacena 15 L de muestra; la muestra se recirculó con bomba que manejó un flujo de 0.047 L/s. **Resultados.** Los mejores resultados obtenidos para el colorante Rojo Novactive F6BS fueron de 76.2% de degradación y un 49.4% de mineralización en dos horas, con el ensayo E7 (60 mg/L de FeCl_3 y 1 mL/L de H_2O_2). **Conclusiones.** El colorante degrada y mineraliza más rápidamente con el FeCl_3 ; esto sucedió en el ensayo E7 (60 mg/L FeCl_3 y 1.0 mL/L de H_2O_2).

Palabras clave: fotodegradación, colorantes textiles, Rojo Novactive, mineralización.

ABSTRACT

Introduction. The classic elimination methods used for textile dyes are not useful due to the fact that partial oxidation or mineralization can generate highly toxic by-products. A great quantity of the dyes is not directly toxic for living organisms, but their presence must be controlled because the coloring on the discharge media can suppress photosynthesis in water. **Objective.** To select the optimal photo sensitizer and oxidation agent quantities to degrade red Novactive F6BS analyzed with surface responses. **Materials and methods.** A 60 Hz MIGHTY PURE ultra violet lamp was used, along with a glass bucket with 15L of the sample. This sample was re-circulated with a pump which had a 0.047 L/s flow. **Results.** The best results obtained for the red Novactive F6BS were 76.2% of degradation and 49.4% of mineralization in two hours, with the E7 test (60 mg/L of FeCl_3 and 1 mL/L of H_2O_2). **Conclusions.** The dye is more rapidly degraded and mineralized with FeCl_3 ; This took place in the E7 test (60 mg/L FeCl_3 and 1.0 mL/L of H_2O_2).

Key words: photodegradation, textile dyes, red Novactive, mineralization.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil gera resíduos líquidos com ônus orgânicos manifestadas em DBO, DQO, e outros contaminantes que provem das seções de lavanderia, padronizar, acabamentos e planta de água, além de temperaturas maiores de 30°C e pH fora de casta¹⁻⁵. Os processos que contribuem ônus contaminantes são:

- Desgrudes, com vertente de detergentes, emulsionantes, sequestrantes, antiespumantes, solventes, suavizantes e produtos engomantes.
- Tingidos, com vertente de corantes, igualadores, dispersantes, antiespumantes, estabilizadores de pH, sequestrantes de dureza.

- Alvejo, com vertente de soda, solventes, branqueadores ópticos, emulsionantes, peróxidos e ácidos.
- Lavados, com vertente de detergentes e corantes hidrolisados.
- Padronizar, com vertente de corantes e pigmentos remanentes e produtos auxiliares como ácidos, estabilizadores, álcalis, umectantes, resinas e ligantes.
- Acabamentos, com aportes de suavizantes, resinas, catalisadores, impermeabilizantes, umectantes, anti-deslizantes, sólidos suspendidos.

Existem três mecanismos principais para aplicar o corante à fibra, fio ou tela: (a) por uma reação química com as moléculas da fibra, (b) por adesão à superfície da fibra ou (c) por absorção na fibra sem que tenha uma reação. As categorias dos tingidos são: ácido, azoico, básico, direto, disperso, pigmento, reativo, solvente, de enxofre e de cuba ou tinta. Na atualidade o mais comum é do que se utilizem os corantes diretos ou reativos para tingir o algodão e os corantes dispersos para tingir o poliéster. Os tingidos diretos e os que reagem com a fibra têm uma fixação de entre 90 e 95% e de 60 a 90%, respectivamente, enquanto nos corantes dispersos a fixação é de entre 80 e 90%. Cada tingido tem características químicas particulares que o fazem mais adequado para certo tipo de fibra, para certo tipo de equipe e imprimem certa cor e qualidade ao material tingido.

Das 700.000 toneladas de tinturas e corantes que se produzem cada ano em todo mundo, entre 10 e 15% se eliminam nos efluentes provenientes das operações de tingido. Num centro de tingido, quase 50% do corante que originalmente se encontrava no banho de corante novo, elimina-se depois da coloração de fibras sintéticas. A geração de água residual numa instalação de tingido normal se calcula entre 1 e 2 milhões de galões ao dia⁶⁻⁹.

A abundância de corantes (tinturas) e a ampla gama de equipes de tintura que se utilizam na atualidade, dificulta que possam definir-se as características de um água residual deste tipo. Em general, o água residual da tintura por lote é de alto volume, com um grande ônus de contaminantes e tende a conter metais pesados, substâncias aromáticas e hidrocarbonetos halogêneos provenientes do água de recheado do banho de coloração, tudo o qual é tóxico para a vida aquática¹⁰⁻¹².

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o tingido de prendas na indústria têxtil, um dos corantes mais utilizados é o Vermelho Novactive F6BS. A concentração média na água foi de 300 mg/L para cada um deles, que é a concentração média típica dos efluentes industriais têxteis que contêm estes corantes. Na tabela I se apresentam os ensaios que se realizaram; cada ensaio se realizou por triplicado para diminuir o erro experimental. Para os experimentos se utilizou o peróxido de hidrogênio como agente oxidante (H_2O_2). A duração dos ensaios foi de duas horas.

Tabela I . Condições dos experimentos para o corante Vermelho Novactive F6BS

Experimento	Vermelho Novactive F6BS (mg/L)	TiO ₂ (mg/L) ó FeCl ₃ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mL/L)
E1	300	0	0
E2	300	30	0
E3	300	30	0.5
E4	300	30	1.0
E5	300	60	0
E6	300	60	0.5
E7	300	60	1.0
E8	300	0	0.5
E9	300	0	1.0

Fonte: elaboração própria.

Análise de Variância (ANOVA)

O modelo utilizado para a porcentagem de degradação e a porcentagem de mineralização como variáveis resposta, foi um modelo de três fatores, efeitos fixos completamente aleatorizado, com três replicas, o nível de confiança é de 95% e a potência para detectar diferenças significativas é de 100%.

$$y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + \varepsilon_{ijkl} \quad \varepsilon_{ijkl} \sim N(0, \sigma^2)$$

$$i = 1, \dots, 7; \quad j = 1, 2, 3; \quad k = 1, 2, 3; \quad l = 1, 2, 3$$

Donde:

- y_{ij} = Denota la k -ésima observação do ij -ésimo tratamento
- μ = Media global
- α_i = Efeito do fator tempo com sete níveis
- β_j = Efeito do fator TiO₂ ó FeCl₃
- γ_k = Efeito do fator H₂O₂
- $(\alpha\beta)_{ij}$ = Interação entre o tempo e TiO₂ ó FeCl₃
- $(\alpha\gamma)_{ik}$ = Interação entre o tempo e H₂O₂
- $(\beta\gamma)_{jk}$ = Interação entre TiO₂ ou FeCl₃ y H₂O₂
- ε_{ijkl} = Erro experimental

É importante anotar que são os efeitos principais; são os efeitos de interação dos fatores. Estas são constantes e estão sujeitas às seguintes restrições:

$$\sum_i \alpha_i = \sum_j \beta_j = \sum_k \gamma_k = 0 \quad \sum_j (\beta\gamma)_{jk} = \sum_k (\beta\gamma)_{jk} = 0$$

$$\sum_i (\alpha\beta)_{ij} = \sum_j (\alpha\beta)_{ij} = 0 \quad \sum_i (\alpha\gamma)_{ik} = \sum_k (\alpha\gamma)_{ik} = 0$$

As hipóteses com as que foi realizado o desenho experimental de três fatores de efeitos fixos são as seguintes:

Fator: Tempo acumulado (minutos)

$$H_0 : \alpha_i = 0 \text{ con } i = 1, \dots, 7$$

$$H_a : \text{Algún } \alpha_i \neq 0$$

Fator: H₂O₂

$$H_0 : \alpha_k = 0 \text{ con}$$

$$k = 1, 2, 3$$

$$H_a : \text{Algún } \alpha_k \neq 0$$

Interação: Tempo*H₂O₂

$$H_0 : (\alpha\gamma)_{ik} = 0 \text{ con } i = 1, \dots, 7 \text{ } k = 1, 2, 3$$

$$H_a : \text{Algún } (\alpha\gamma)_{ik} \neq 0$$

Fator: TiO₂ ó FeCl₃

$$H_0 : \beta_j = 0 \text{ con } j = 1, 2, 3$$

$$H_a : \text{Algún } \beta_j \neq 0$$

Interação: Tempo*TiO₂ FeCl₃

$$H_0 : (\alpha\beta)_{ij} = 0 \text{ con } i = 1, \dots, 7 \text{ } j = 1, 2, 3$$

$$H_a : \text{Algún } (\alpha\beta)_{ij} \neq 0$$

Interação: H₂O₂*TiO₂ ó FeCl₃

$$H_0 : (\beta\gamma)_{jk} = 0 \text{ con } j = k = 1, 2, 3$$

$$H_a : \text{Algún } (\beta\gamma)_{jk} \neq 0$$

A regra de decisão para aceitar ou recusar a hipótese nula H_0 , baseia-se no seguinte critério: Se o se aceita T_{em} , em caso contrário se recusa.

Desenho fatorial 3³

Para otimizar as variáveis resposta: porcentagem de degradação e porcentagem de mineralização, correu-se um desenho fatorial 3³ com as variáveis: tempo acumulado, TiO₂ ou FeCl₃ e H₂O₂, cujos níveis se apresentam na tabela 2.

Tabela 2. Variáveis Independentes codificadas e naturais usadas para gerar o desenho experimental 3³

Variáveis independentes	Variáveis Codificada			Variáveis Natural		
	Níveis			Níveis		
Tempo acumulado	-1	0	+1	40	80	120
TiO ₂ ó FeCl ₃	-1	0	+1	0	30	60
H ₂ O ₂	-1	0	+1	0	0.5	1.0

RESULTADOS**Experimentação Com FeCl₃**

Na tabela 3, observa-se como o valor p é ($p=0.0001 \leq \alpha$), para os efeitos principais tempo acumulado (minutos), cloreto férrico (mg/L), peróxido de hidrogeno (mL/L) e suas interações. Portanto se recusou a hipótese nula com um nível de confiança de 95%, com o qual se conclui que estes efeitos e suas

interações são significativas, ósea que a mudança no tempo acumulado, a concentração de cloreto férrico (mg/L) e peróxido de hidrogeno (mL/L), bem como suas interações, influi significativamente na porcentagem de degradação e a porcentagem de mineralização. Como as interações são significativas não se pode avaliar os efeitos principais por separados, portanto na figura 1 se apresenta a análise das interações para cada variável resposta.

**Tabela 3. Equações para ordem de reação I
porcentagem de degradação e mineralização, Vermelho com FeCl_3**

Ensaio	Degradação	Mineralização
	Ordem de reação I	Ordem de reação I
E1	$\text{Log}(D) = 5,717 - 0,0018 * X$ $r = -0,9939$	$\text{Log}(M) = 5,706 - 0,0003 * X$ $r = -0,9798$
E2	$\text{Log}(D) = 5,743 - 0,0047 * X$ $r = -0,9893$	$\text{Log}(M) = 5,709 - 0,0019 * X$ $r = -0,9969$
E3	$\text{Log}(D) = 5,743 - 0,0061 * X$ $r = -0,9921$	$\text{Log}(M) = 5,719 - 0,0026 * X$ $r = -0,9922$
E4	$\text{Log}(D) = 5,793 - 0,0088 * X$ $r = -0,9809$	$\text{Log}(M) = 5,723 - 0,0031 * X$ $r = -0,9859$
E5	$\text{Log}(D) = 5,785 - 0,0066 * X$ $r = -0,9749$	$\text{Log}(M) = 5,699 - 0,0028 * X$ $r = -0,9959$
E6	$\text{Log}(D) = 5,797 - 0,0093 * X$ $r = -0,9789$	$\text{Log}(M) = 5,707 - 0,0044 * X$ $r = -0,9994$
E7	$\text{Log}(D) = 5,832 - 0,0116 * X$ $r = -0,9733$	$\text{Log}(M) = 5,731 - 0,0054 * X$ $r = -0,9816$
E8	$\text{Log}(D) = 5,724 - 0,0034 * X$ $r = -0,9920$	$\text{Log}(M) = 5,704 - 0,0011 * X$ $r = -0,9979$
E9	$\text{Log}(D) = 5,742 - 0,0046 * X$ $r = -0,9921$	$\text{Log}(M) = 5,706 - 0,0014 * X$ $r = -0,9980$

Fonte: elaboração própria

O R^2 para os modelos porcentagem de mineralização e a porcentagem de degradação é $R^2=0,9967$ e $R^2=0,9974$ o que indica que cada modelo explica um 99,67% e 99,74% os dados obtidos, por tanto o erro absorve um 0,33% e 0,26% respectivamente, devido a fatores incontraíveis desconhecidos. O anterior indica que os fatores foram bem selecionados e controlados para o experimento. Como cada modelo cumpriu com os supostos e ademais explica mais de 90% dos dados obtidos, concluímos que são adequados para explicar a porcentagem de degradação e a porcentagem de mineralização do vermelho com FeCl_3 .

Na figura 1 se observa como a porcentagem de degradação aumenta durante o tempo em minutos do experimento, com qualquer nível de cloreto férrico e de peróxido de hidrogeno, mas é melhor este aumento para 60 mg/L de FeCl_3 e 1 mL/L de H_2O_2 . Trabalhar sem peróxido de hidrogeno e sem cloreto férrico proporciona a menor degradação. Pode-se ver do que as maiores degradações do corante se obtêm quando se combina 1 mL/L de peróxido de hidrogeno com 60 mg/L de cloreto férrico.

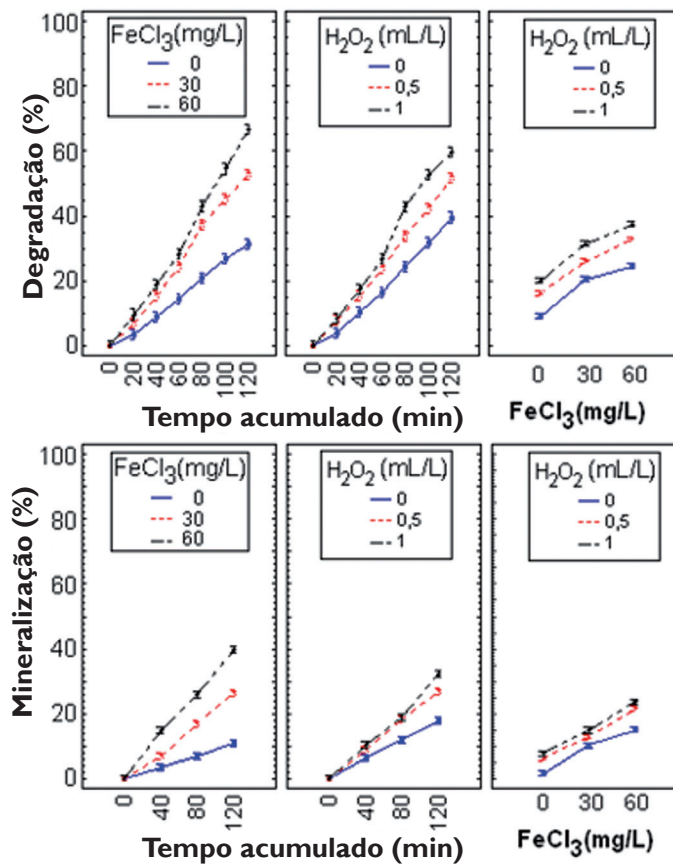


Figura 1. Porcentagem de degradação e mineralização vs. tempo em minutos, FeCl_3 e H_2O_2 do corante.

Fonte: elaboração própria

Cinética de Degradação e Mineralização

Para determinar se o ordem da reação é um, representou-se graficamente o logaritmo da concentração residual do corante vs o tempo acumulado, para a porcentagem de degradação e porcentagem de mineralização (figura 2). As reações foram de primeiro ordem (maior valor no coeficiente de correlação). A reação de primeiro ordem dependeria da constante de degradação do corante. Os tempos de vida média e as velocidades de reação foram calculados de acordo com as propostas realizadas na equação de ordem de reação 1.

A figura 3 apresenta o resumo do logaritmo da concentração de degradação e logaritmo da concentração de mineralização do corante com FeCl_3 . Nesta figura se pode observar como o ensaio 7 é o que apresenta maior brinco nas linhas retas.

O ordem da reação, a constante de velocidade e o tempo de vida média para cada um dos ensaios realizados na porcentagem de degradação e porcentagem de mineralização do vermelho com FeCl_3 , observam-se na tabela 4. Segundo a constante de velocidade, a reação de degradação e mineralização do vermelho com FeCl_3 , mais 3 rápida foi com o ensaio 7, com um tempo de vida médio de 59.74 e 128.33 minutos respectivamente.

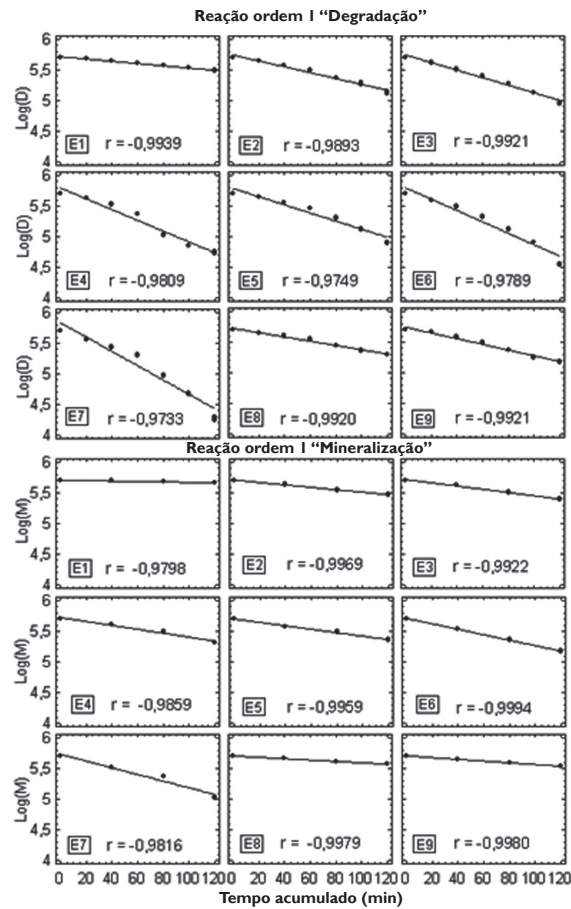


Figura 2. Gráficas de reação ordem I, para a porcentagem de degradação e mineralização do corante com $FeCl_3$

Fonte: elaboração própria

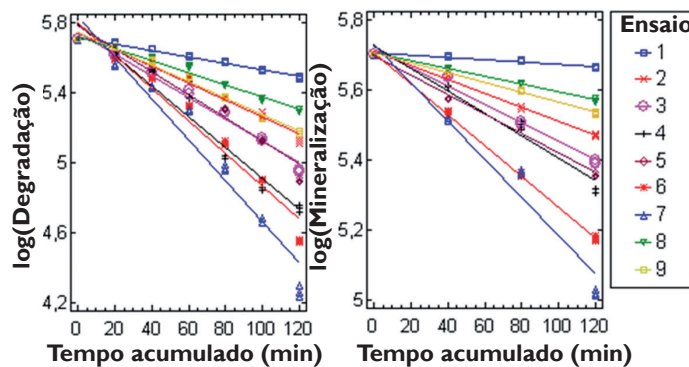


Figura 3. Resumo de gráficas de reação ordem I, para a degradação e mineralização do corante com $FeCl_3$

Fonte: elaboração própria.

Tabela 4. Ordem de reação, constante de velocidade e tempo de vida média para a porcentagem de mineralização e degradação do Vermelho com FeCl₃

	Ensaio	Ordem da reação	Constante de velocidade (min ⁻¹)	Correlação	Tempo de vida média (min)
Degradação (%)	E1	I	0,0018	-0,9939	385,00
	E2	I	0,0047	-0,9893	147,45
	E3	I	0,0061	-0,9921	113,61
	E4	I	0,0088	-0,9809	78,75
	E5	I	0,0066	-0,9749	105,00
	E6	I	0,0093	-0,9789	74,52
	E7	I	0,0116	-0,9733	59,74
	E8	I	0,0034	-0,9920	203,82
	E9	I	0,0046	-0,9921	150,65
Mineralização (%)	E1	I	0,0003	-0,9798	2310,00
	E2	I	0,0019	-0,9969	364,74
	E3	I	0,0026	-0,9922	266,54
	E4	I	0,0031	-0,9859	223,55
	E5	I	0,0028	-0,9959	247,50
	E6	I	0,0044	-0,9994	157,50
	E7	I	0,0054	-0,9816	128,33
	E8	I	0,0011	-0,9979	630,00
	E9	I	0,0014	-0,9980	495,00

Fonte: elaboração própria.

Desenho fatorial 3³ para otimizar as variáveis respostas

Com a metodologia da brinco ascendente se obtiveram os valores dos fatores que otimizam a variável resposta em cada porcentagem desde 50 até 100%. A combinação de FeCl₃, H₂O₂ e tempo que geram o máximo de porcentagem de degradação e de mineralização se apresenta na tabela 4. A superfície de repostas para as variáveis dependentes estudadas, apresenta-se na figura 4.

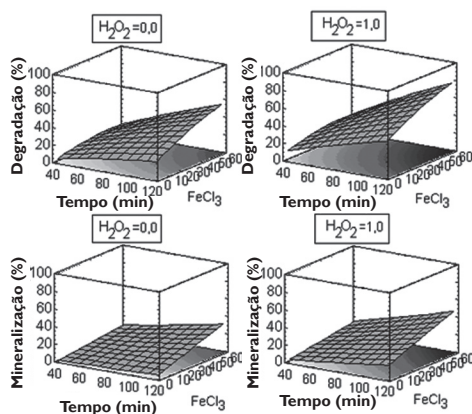


Figura 4. Superfícies de resposta que relacionam o H₂O₂, o tempo com a porcentagem de degradação e mineralização do corante com FeCl₃

Fonte: elaboração própria.

O máximo de porcentagem de degradação são estáveis em FeCl_3 , H_2O_2 e tempo depois de 80%, com respeito à porcentagem de mineralização permanece constante nas variáveis FeCl_3 , H_2O_2 e tempo constante desde 50% (tabela 5).

Tabela 5. Combinação de FeCl_3 , H_2O_2 e tempo

Variáveis	Mínimo	Máximo	Degradação (%)					
			50	60	70	80	90	100
Tempo	40,0	120,0	78	113	120	120,0	120,0	120,0
FeCl_3	0,0	60,0	60	43	52	60,0	60,0	60,0
H_2O_2	0,0	1,0	0.98	0.63	0.76	1,0	1,0	1,0
Variáveis	Mínimo	Máximo	Mineralização (%)					
			50	60	70	80	90	100
Tempo	40,0	120,0	120	120	120	120	120	120
FeCl_3	0,0	60,0	60	60	60	60	60	60
H_2O_2	0,0	1,0	1	1	1	1	1	1

Fonte: elaboração própria

Experimentação com TiO_2

Encontrou-se que o valor p é ($p=0.0001 \leq \alpha$), para os efeitos principais “tempo acumulado (minutos), dióxido de titânio (mg/L), peróxido de hidrogeno (mL/L)” e suas interações. Portanto recusamos a hipótese nula com um nível de confiança do 95%, com o qual se conclui que estes efeitos e suas interações são significativos, óssea que a mudança no tempo acumulado, a concentração de dióxido de titânio (mg/L) e peróxido de hidrogeno (mL/L), bem como suas interações, influi significativamente na porcentagem de degradação e a porcentagem de mineralização. Como as interações são significativas não se pode avaliar os efeitos principais por separados, portanto na figura 5 se apresenta a análise das interações para cada variável resposta.

O R^2 para os modelos porcentagem de mineralização e a porcentagem de degradação é $R^2=0,9967$ e $R^2=0,9947$ o que indica que cada modelo explica um 99,67% e 99,47% os dados obtidos, por tanto o erro absorve um 0,33% e 0,53% respectivamente, devido a fatores incontrolláveis desconhecidos. O anterior indica que os fatores foram bem selecionados e controlados para o experimento. Como cada modelo cumpriu com os supostos e ademais explica mais do 90% dos dados obtidos, concluímos que são adequados para explicar a porcentagem de degradação e a porcentagem de mineralização do corante com TiO_2 .

Na figura 5 se observa como a porcentagem de degradação aumenta durante o tempo em minutos do experimento, com qualquer nível de dióxido de titânio e de peróxido de hidrogeno, mas é melhor este aumento para 60 mg/L de TiO_2 e 1 mL/L de H_2O_2 . Trabalhar sem peróxido de hidrogeno e sem dióxido de titânio proporciona a menor degradação. Pode-se ver do que as maiores degradações do corante se obtêm quando se combina 1 mL/L de peróxido de hidrogeno com 60 mg/L de dióxido de titânio.

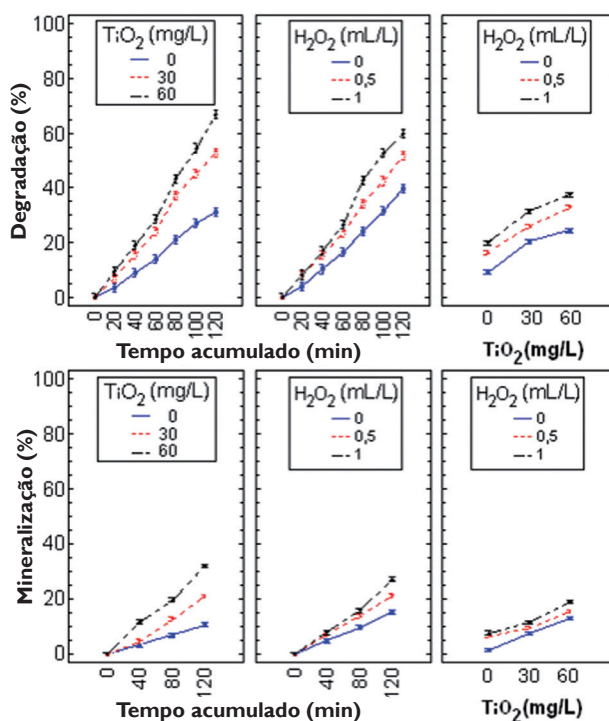


Figura 5. Porcentagem mineralização e degradação vs. tempo em minutos, TiO₂ e H₂O₂

Fonte: elaboração própria.

Cinética de Degradação e Mineralização

Para determinar se o ordem da reação é um, representou-se graficamente o logaritmo da concentração residual do corante vs o tempo acumulado, para a porcentagem de degradação e porcentagem de mineralização (figura 6). As reações foram de primeiro ordem (maior valor no coeficiente de correlação). A reação de primeiro ordem dependeria da constante de degradação do corante. Os tempos de vida média e as velocidades de reação foram calculados de acordo com as propostas realizadas na equação de ordem de reação 1.

A figura 7 apresenta o resumo do logaritmo da concentração de degradação e logaritmo da concentração de mineralização do Amarelo com TiO₂. Nesta figura se pode observar como o ensaio 7 é o que apresenta maior brinco nas linhas retas.

O ordem da reação, a constante de velocidade e o tempo de vida média para cada um dos ensaios realizados na porcentagem de degradação e porcentagem de mineralização do vermelho TiO₂, observam-se na tabela 6. Segundo a constante de velocidade, a reação de degradação e mineralização do vermelho TiO₂ mais rápida foi com o ensaio 7, com um tempo de vida médio de 73.72 e 173.25 minutos respectivamente.

Para determinar a combinação ótima entre TiO₂ e H₂O₂ que maximizam a porcentagem de degradação e a porcentagem de mineralização, empregou-se a técnica de superfície de respostas por meio de um modelo fatorial 3³.

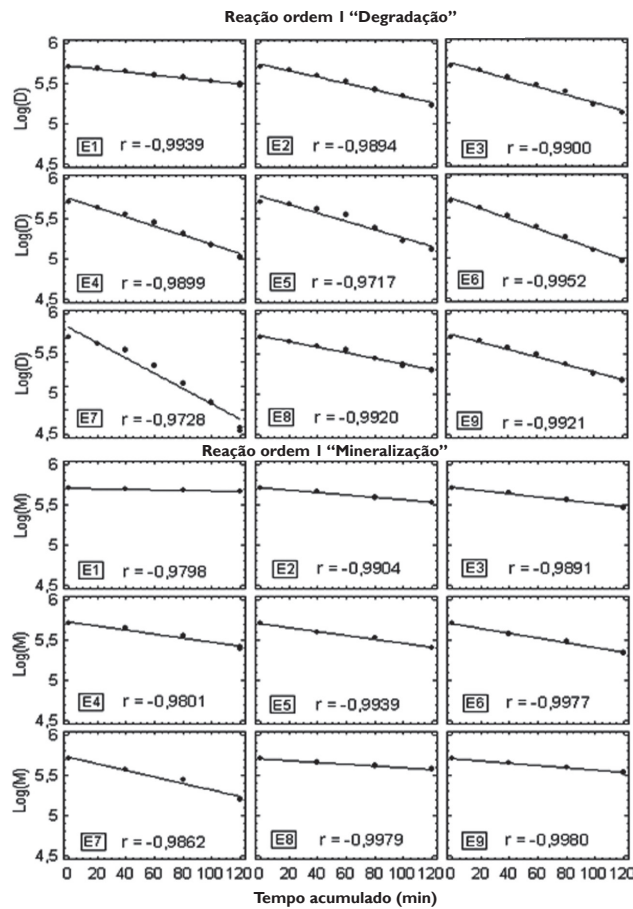


Figura 6. Gráficas de reação ordem I, para a porcentagem de degradação e porcentagem de mineralização do corante com TiO_2

Fonte: elaboração própria.

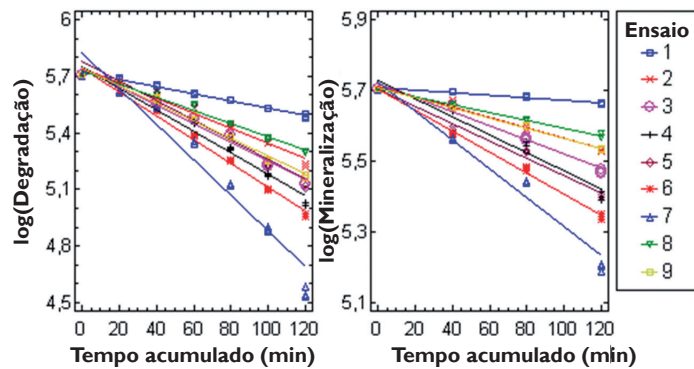


Figura 7. Resumo de gráficas de reação ordem I, para a degradação e mineralização do corante com TiO_2

Fonte: elaboração própria.

Tabela 6. Ordem de reação, constante de velocidade e tempo de vida média para a porcentagem de mineralização e porcentagem de degradação do vermelho TiO_2

	Ensaio	Ordem da reação	Constante de velocidade (min ⁻¹)	Correlação	Tempo de vida media (min)
Degradação (%)	E1	I	0,0018	-0,9939	385,00
	E2	I	0,0039	-0,9894	177,69
	E3	I	0,0049	-0,9900	141,43
	E4	I	0,0057	-0,9899	121,58
	E5	I	0,0051	-0,9717	135,88
	E6	I	0,0063	-0,9952	110,00
	E7	I	0,0094	-0,9728	73,72
	E8	I	0,0034	-0,9920	203,82
	E9	I	0,0046	-0,9921	150,65
Mineralização (%)	E1	I	0,0003	-0,9798	2310,0
	E2	I	0,0014	-0,9904	495,00
	E3	I	0,0019	-0,9891	364,74
	E4	I	0,0025	-0,9801	277,20
	E5	I	0,0024	-0,9939	288,75
	E6	I	0,0029	-0,9977	238,97
	E7	I	0,0040	-0,9862	173,25
	E8	I	0,0011	-0,9979	630,00
	E9	I	0,0014	-0,9980	495,00

Fonte: elaboração própria.

Desenho fatorial 3³

A análise de variância feito para o modelo fatorial 3³, apresento diferenças significativas para cada um dos efeitos principais, e para a maioria de suas interações, (tabela 7).

Com a metodologia da brinco ascendente se obtiveram os valores dos fatores que otimizam cada uma das variáveis respostas (porcentagem de degradação e porcentagem de mineralização do vermelho com TiO_2). O máximo em porcentagem de degradação e o máximo em porcentagem de mineralização se obtêm quando se combina 1.0 mL/L de H_2O_2 e 60 mg/L de TiO_2 (figura 8).

O máximo de porcentagem de degradação são estáveis em TiO_2 , H_2O_2 e tempo, com respeito à porcentagem de mineralização permanece constante nas variáveis TiO_2 , H_2O_2 e tempo constante desde o 80% (tabela 8).

Tabela 7. Análise de variância “porcentagem de mineralização e porcentagem de degradação do corante Vermelho TiO₂”

	Fonte de variação	S.S.	g.l.	C.M.	Val. F	Val. p
vermelho com TiO ₂ Mineralização	A:Tempo	6669,96	3	2223,32	5404,66	0,0000
	B:TiO ₂	2046,55	2	1023,28	2487,47	0,0000
	C: H ₂ O ₂	500,985	2	250,493	608,92	0,0000
	A*B	1096,54	6	182,756	444,26	0,0000
	A*C	348,401	6	58,0668	141,15	0,0000
	B*C	29,2411	4	7,31028	17,77	0,0000
	Erro	34,5552	84	0,411371		
	Total	10726,2	107			
		R ² = 99.67		R ² ajustado = 99.58		
vermelho com TiO ₂ Degradação	A:Tempo	42760,9	6	7126,81	3794,54	0,0000
	B:TiO ₂	3512,86	2	1756,43	935,18	0,0000
	C: H ₂ O ₂	3059,31	2	1529,65	814,44	0,0000
	A*B	2187,8	12	182,317	97,07	0,0000
	A*C	1367,08	12	113,924	60,66	0,0000
	B*C	208,719	4	52,1798	27,78	0,0000
	Erro	281,726	150	1,87817		
	Total	53378,4	188			
		R ² = 99.47		R ² ajustado = 99.33		

Fonte: elaboração própria.

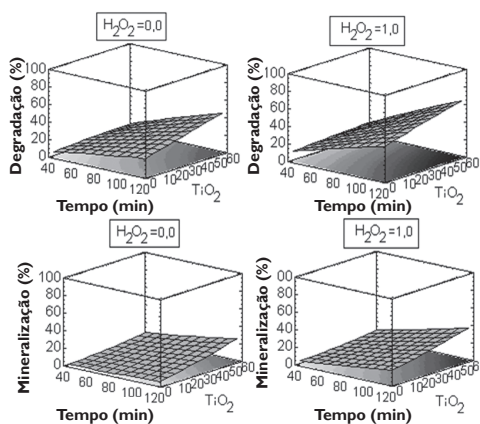


Figura 8. Superfícies de resposta que relacionam o H₂O₂, TiO₂ e o tempo com a porcentagem de degradação e mineralização do corante

Fonte: elaboração própria

Tabela 8. Combinação de TiO_2 , H_2O_2 e tempo para o Vermelho

Variáveis	Mínimo	Máximo	Degradação (%)					
			50	60	70	80	90	100
Tempo	40,0	120,0	115	120	120	120	120	120
TiO_2	0,0	60,0	38	59	60	60	60	60
H_2O_2	0,0	1,0	0.74	0.76	1	1	1	1
Variáveis	Mínimo	Máximo	Mineralização (%)					
			50	60	70	80	90	100
Tempo	40,0	120,0	120	120	120	120	120	120
TiO_2	0,0	60,0	60	60	60	60	60	60
H_2O_2	0,0	1,0	1	1	1	1	1	1

Fonte: elaboração própria.

CONCLUSÕES

Utilizou-se a metodologia da brinco ascendente para otimizar as variáveis resposta, a qual é uma técnica de otimização que tem como objetivo encontrar o e/ou os pontos que maximizam ou minimizam a equação de superfície de resposta. Este processo permite percorrer sequencialmente a trajetória da máxima ou a mínima brinco que conduz à direção do máximo ou do mínimo aumento da resposta.

Para o corante Vermelho Novactive F6BS (FeCl_3 e TiO_2); conclui-se que o corante degrada e mineraliza mais rapidamente com o FeCl_3 , isto sucedeu no ensaio E7 (60 mg/L FeCl_3 e 1.0 mL/L de H_2O_2), onde se obteve uma porcentagem de degradação do 76.2% e uma porcentagem de mineralização de 49.4%. Neste mesmo experimento foi onde se obteve os melhores resultados para a degradação e mineralização do corante com o TiO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZHAO,Wei; *et al.* Photodegradation of Sulforhodanine-B dye in plantinized titania dispersions under visible light irradiation: influence of platinum as a functional co-catalyst. *In:*The journal of physical chemistry. 2002.Vol 16, No. 16. p. 5022-5028.
2. CHEN, Chuncheng; *et al.* Photocatalysis by Titanium Dioxide and Polyoxometalate/ TiO_2 Cocatalysts. Intermediates and Mechanistic Study. *In:* Environmental Science & Technology. Ene. 2004.Vol. 38, No. 1, p. 329-337.
3. FRANCO C.Alexander y ORTIZ, Natalia. Manejo y tratamiento de los residuos líquidos de la facultad de ingenierías. Universidad de Antioquia. Departamento de Ingeniería Química, Medellín, 2000. 226 p.
4. NAOMI, L.; *et al.* Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation. *In:* Environmental Science-Technology. 2000.Vol. 34. p. 1747-1750.
5. LITTER, Marta; *et al.* Tratamiento de residuos nucleares líquidos por fotocatalisis heterogénea. Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química. 2003.

6. ARROYAVE R., Joan; *et al.* Fotodegradación del pesticida mertect empleando fotofenton con lámpara de luz ultravioleta. En: Fotocatálisis y electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: investigaciones y aplicaciones. Corporación Universitaria Lasallista. Caldas-Antioquia. 2007.
7. COZ, A. y VILLASEÑOR, J. Tratamiento de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa: procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. Ene. 2003. Vol. 35, No 397. p. 104-114.
8. HERNANDEZ A., Marta Lucia y GARCES G., Luis F. Comparación de los tratamientos con TiO_2 y $FeCl_3$. En: Fotocatálisis y electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: investigaciones y aplicaciones. Corporación Universitaria Lasallista. Caldas-Antioquia. 2007.
9. GELOVER, Silvia; MONDRAGÓN, Pedro y JIMÉNEZ, Antonio. Titanium Dioxide sol-Gel Deposited Over Glass and its Application as a Photocatalyst for Water Descontamination. In: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem. 2004. Vol 165. No. 1-3. p. 241-246.
10. GIL PAVAS, Edison ; *et al.* Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. Em: Revista universidad EAFIT. Medellín. Vol. 39, No. 131 (Jul.– Sep. 2003); p 60-74.
11. HERNANDEZ A., Marta L. *et al.* Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatálisis. Em: Revista Lasallista de investigación. Corporación Universitaria Lasallista. Vol. 2, No. 1 (Ene-Jun. 2005); p. 15-19.
12. HERNÁNDEZ A., Marta Lucía. Fotodegradación sensibilizada con TiO_2 y Fe^{3+} del colorante Rojo Recoltive utilizando luz solar y lámpara de luz U.V. Tesis para optar al título de Maestría en Ingeniería Ambiental. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín. 2006.