

Artigos

Remoção de corante vermelho ácido em solução aquosa via processo Fenton

Removal of acid red 18 dye in aqueous solution by the Fenton process

Helísia Pessoa Linhares¹; Jackson Anderson Sena Ribeiro¹; Emanuel Jessé Rodrigues Sousa¹; Fábio Farias de Lima¹; Hugo Leonardo de Brito Buarque¹; Waleska Martins Eloi¹; Glória Maria Marinho Silva¹; Rinaldo dos Santos Araújo¹.

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Fortaleza, CE, Brasil.

✉ helisiahpl@gmail.com, jacksonsenaribeiro@gmail.com, emanjesserd@gmail.com, fariaslima48@gmail.com, hbruarque@ifce.edu.br, waleska@ifce.edu.br, gloriamarinho@ifce.edu.br, rinaldo@ifce.edu.br

Palavras-chave:

Corante alimentício;
Água colorida;
Oxidação avançada;
Planejamento fatorial.

Keywords

Food dye;
Colored water;
Advanced oxidation;
Factorial design.

Revisão por pares.
Recebido em: 08/12/2022.
Aprovado em: 16/01/2023.

Resumo

Corantes se destacam como fontes potenciais de contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Moléculas corantes são em geral muito recalcitrantes e podem produzir fortes impactos ambientais e à saúde humana. Entre as metodologias usadas no tratamento de efluentes coloridos relacionam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), com destaque para os sistemas fotolíticos com radiação UV, químicos com H₂O₂ e O₃ e catalíticos (processos Fenton). No presente trabalho avaliou-se a capacidade de degradação do azo corante Vermelho Ácido usando o sistema oxidante Fenton com FeSO₄.7H₂O e H₂O₂. Os ensaios de degradação foram conduzidos a temperatura ambiente (25 °C), pH = 3,0 e agitação de 150 rpm segundo um planejamento fatorial para avaliação do efeito das variáveis de concentração inicial de corante (50 mg.L⁻¹ a 150 mg.L⁻¹), concentração de FeSO₄.7H₂O e concentração de H₂O₂ (ambas entre 33 mg.L⁻¹ e 67 mg.L⁻¹) sobre a remoção de corante. Experimentalmente foram encontradas degradações de corantes superiores a 93% para qualquer nível de H₂O₂ utilizado sob uma concentração de FeSO₄.7H₂O de 40 mg.L⁻¹ após 60 minutos de tratamento. As condições ótimas de operação estimadas a partir da regressão dos valores de eficiência de degradação foram de 109,7 mg.L⁻¹ de corante; 41,6 mg.L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O e 37,2 mg.L⁻¹ de H₂O₂. Em geral, os resultados encontrados mostram o caráter promissor do processo Fenton na descoloração de azo corantes em meio aquoso.

Abstract

Dyes are potential sources of contamination of surface and groundwater. Coloring molecules are in general very recalcitrant and produce strong environmental and human health impacts. Among the different methodologies used in the treatment of colored effluents, there are the Advanced Oxidative Processes (AOP) with emphasis in photolytic systems with UV radiation, chemical systems with H₂O₂ and O₃ and catalytic processes (Fenton treatments). In the present work, the degradation capacity of the azo dye Acid Red 18 was evaluated using the Fenton system with FeSO₄.7H₂O and H₂O₂. The degradation tests were carried out at room temperature (25 °C), pH = 3.0 and agitation at 150 rpm according to a factorial design to evaluate the effect of the initial dye concentration variables (50 mg.L⁻¹ to 150 mg.L⁻¹), FeSO₄.7H₂O concentration and H₂O₂ concentration (both between 33 mg.L⁻¹ and 67 mg.L⁻¹) in the dye removal. Experimentally, dye degradation greater than 93% was found for any level of H₂O₂ used under a concentration of FeSO₄.7H₂O of 40 mg.L⁻¹ after 60 minutes of treatment. The optimal operating conditions estimated from the regression of the degradation efficiency values were 109.7 mg.L⁻¹ of dye; 41.6 mg.L⁻¹ of FeSO₄.7H₂O and 37.2 mg.L⁻¹ of H₂O₂. In general, the results found show the promising character of the Fenton process in the decolorization of azo dyes in aqueous media.

DOI: <http://doi.org/10.14295/ras.v37i1.30203>

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a adição de corantes sintéticos aumentou significativamente em têxteis, alimentos, fármacos e cosméticos (JANUÁRIO *et al.*, 2021). O uso de um largo espectro de produtos químicos, como os corantes, produz grandes volumes de águas residuárias. Efluentes coloridos oriundos da indústria alimentícia e têxtil, grandes consumidoras de pigmentos, são responsáveis por problemas na saúde humana além do alto estresse sobre o meio ambiente quando descartados inadequadamente (MODAK; BHOWAL; KARMAKAR, 2019; HASHEMI-SHAHRAKI; SHAREGI; FARHADIAN, 2021). Corantes sintéticos apresentam alta resistência à degradação fotolítica e biológica, e por vezes são altamente recalcitrantes e carcinogênicos. Notadamente quando presentes nos

mananciais interferem nas atividades fotossintéticas e metabólicas de organismos em função dos altos níveis das demandas bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO) (JAVAI; QAZI, 2019).

Ito *et al.* (2016) identificaram subprodutos aromáticos da clivagem de azo corantes em águas superficiais a partir das análises de sedimentos, oriundos das atividades de uma tinturaria. O estudo ainda identificou uma mudança de organismos ativos para degradação de azo corantes para comunidades metabolicamente ativas para aminas aromáticas somente após dois anos, sugerindo permanência das moléculas nos sedimentos do corpo hídrico. Dada à estabilidade química das moléculas corantes, a mineralização ou sua conversão em espécies menos tóxicas é um tópico de interesse para o trata-

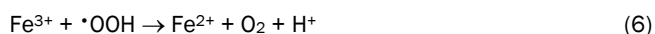
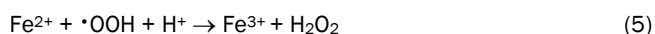
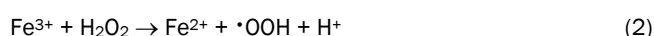
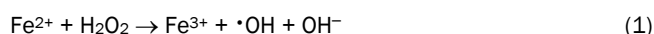
mento ambiental de águas coloridas contaminadas.

Masarbo *et al.* (2019) avaliaram os efeitos na remoção do corante vermelho ácido por *Bacillus sp.*, *Lysinibacillus sp.* e *Kerstersia sp.* para uma concentração inicial de 200 mg.L⁻¹ de Vermelho Ácido e observaram que a completa degradação dos corante ocorre em um período de 18 h. Sharifpour *et al.* (2022) ao avaliarem a remoção de Vermelho Ácido por adsorção sobre compósitos de ZnS/CuO-CNT observaram a pH = 2,0 uma remoção de 99,2% de corante a uma concentração inicial de 30 mg.L⁻¹. No entanto, um posterior aumento de pH reduz a remoção do corante a 70% devido a interação com os grupos sulfônicos do corante.

Na prática não há legislação brasileira específica que trate do descarte de efluentes coloridos. A resolução CONAMA 357/2005 atualizada pela CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) relata que na ausência de padrões definidos o limite de cor se baseia no padrão do corpo receptor. Para água doce de classes 2 e 3, o valor tolerável de cor verdadeira é de 75 mg.L⁻¹ de Pt, o que tecnicamente corresponde a baixas absorvâncias (0,05; por exemplo) em qualquer comprimento de onda do espectro visível (350 nm a 100 nm).

Processos oxidativos avançados (POA) são considerados como uma das técnicas mais promissoras para tratamento de águas residuárias devido à alta eficiência de degradação e baixa seletividade das espécies químicas geradas (REKHATE; SRIVASTAVA, 2020; CHEN *et al.*, 2021). Dentre os POA, destacam-se os sistemas de ozonização, fotocatalise e as reações do tipo Fenton. Processos Fenton baseiam-se na produção de radicais hidroxila (*OH) e outras espécies ativas de oxigênio via decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) por espécies químicas de ferro. Quando a reação ocorre na presença de íons Fe²⁺ o processo é denominado Fenton homogêneo, porém se óxidos ou sais insolúveis de ferro forem usados o sistema é do tipo catalítico heterogêneo.

Radicais *OH são espécies fortemente oxidantes capazes de degradarem rapidamente compostos orgânicos, sendo efetivas na redução da contaminação por corantes e capazes de promoverem a conversão das moléculas a CO₂ e H₂O (mineralização). A fácil operação, baixa toxicidade, alta aplicabilidade e condições reacionais brandas tornam o processo Fenton uma técnica promissora frente aos processos convencionais de tratamento (RIVERA *et al.*, 2020; FAYAZI *et al.*, 2021). Por outro lado, apontam-se como desvantagem da técnica: os custos com as matérias-primas, a necessidade operacional de ajuste do pH à faixa ácida para execução do processo e de neutralização visando lançamento, a temperatura de reação e a formação de lodo ferruginoso (DEZZOTI, 2008). As principais reações envolvidas no sistema Fenton homogêneo estão apresentadas nas Equações 1 a 6 a seguir (PARSONS, 2004):



Segundo Gao *et al.* (2019), a reação de oxidação do Fe²⁺ com H₂O₂ (Equação 1) é mais rápida que as reações de redução do íon Fe³⁺ (Equação 2) e oxidação do Fe²⁺ com o radical *OH, (Equação 3).

Assim, o presente estudo investigou a aplicabilidade do processo Fenton homogêneo na remoção (descoloração e degradação) do corante Vermelho Ácido (VA) em meio aquoso. Os experimentos foram realizados segundo a metodologia estatística de superfície de resposta (RSM) para avaliação das condições ideais de degradação e determinação de um modelo matemático para interpretação do sistema.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

O corante Vermelho Ácido (C₂₀H₁₁N₂Na₃O₁₀S₃) também conhecido como Escarlata Brilhante, Nova Coccina, Ponceau 4R e Acid Red 18 foi fornecido pela Sigma-Aldrich, sem qualquer processo adicional de purificação. Sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) e ácido sulfúrico (H₂SO₄ PA) foram adquiridos pela Vetec. Peróxido de hidrogênio 30% (m/m) foi fornecida pela Êxodo Científica. A água utilizada na composição das soluções sintéticas dos corantes foi do tipo destilada. Este corante tem ampla aplicação nas indústrias têxteis e alimentícias.

2.2. Estudos de degradação Fenton

Para os estudos de otimização das variáveis na degradação do corante Vermelho Ácido pelo processo Fenton foi empregado um planejamento fatorial expandido do tipo estrela. Este design experimental origina um modelo quadrático de interação das variáveis independentes e a resposta de interesse a partir de um planejamento composto central de três partes: uma parte fatorial, pontos axiais e pontos centrais (SAEED *et al.*, 2015). As variáveis escolhidas para o estudo foram: a concentração inicial do corante (x₁), a concentração inicial de FeSO₄.7H₂O (x₂) e a concentração inicial de H₂O₂ (x₃). A remoção ou degradação do corante (R %) foi definida como resposta de interesse.

A eficiência de degradação (remoção) foi calculada a partir da concentração residual do corante (Equação 7) determinada por espectrofotometria UV-Vis utilizando uma curva de calibração.

$$R \% = \left(\frac{c_0 - c_f}{c_0} \right) \times 100 \quad (7)$$

Sendo: R % é a eficiência de descoloração do corante e C_0 e C_f (mg.L⁻¹) são as concentrações inicial e final do corante, respectivamente.

definidas para o estudo de degradação Fenton homogênea do corante Vermelho Ácido. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, totalizando 34 experimentos, descritos a partir da Tabela 2.

A Tabela 1 apresenta o domínio experimental das variáveis

Tabela 1 – Domínio das variáveis independentes (codificadas) para o tratamento Fenton do corante Vermelho Ácido em meio aquoso

Variável	Unidade	Variável codificada	Nível				
			-1,682	-1	0	+1	+1,682
Corante	mg.L ⁻¹	x ₁	50	70	100	130	150
FeSO ₄ .7H ₂ O	mg.L ⁻¹	x ₂	33	40	50	60	67
H ₂ O ₂	mg.L ⁻¹	x ₃	33	40	50	60	67

Tabela 2 – Matriz de experimentos das variáveis reais usadas na degradação Fenton homogênea do corante Vermelho Ácido

Ensaio	x ₁ (Corante)	x ₂ (FeSO ₄ .7H ₂ O)	x ₃ (H ₂ O ₂)
1	70	40	40
2	130	40	40
3	70	60	40
4	130	60	40
5	70	40	60
6	130	40	60
7	70	60	60
8	130	60	60
9	50	50	50
10	150	50	50
11	100	33	50
12	100	67	50
13	100	50	33
14	100	50	67
15	100	50	50
16	100	50	50
17	100	50	50

Pontos fatoriais: 1 – 8, pontos axiais: 9 – 14, pontos centrais: 15 – 17.

O corante foi testado para concentrações entre 50 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹, enquanto as concentrações de FeSO₄.7H₂O e H₂O₂ variaram entre 33 mg.L⁻¹ e 67 mg.L⁻¹. Estas concentrações de corante, da fonte de ferro e do oxidante (H₂O₂) foram definidas a partir de resultados na literatura para a degradação avançada de Vermelho Ácido e outros azo corantes de estrutura química similar (LONG *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2014; THIAM *et al.*, 2016; MACÍAS-QUIROGA *et al.*, 2020). Testes preliminares usando concentrações de Vermelho Ácido entre 70 mg.L⁻¹ e 250 mg.L⁻¹ e de H₂O₂ e FeSO₄.7H₂O entre 25 mg.L⁻¹ e 120 mg.L⁻¹ também foram conduzidos. As reações foram executadas em Shaker orbital a 150 rpm, a 25 °C e pH inicial de 3,0 ± 0,2. O tempo de reação foi mantido constante em 60 minutos. Ao final de cada tratamento a concentração residual do corante foi determinada em espectrofotômetro Evolution 60S da Thermo Scientific. A curva de calibração para o corante VA foi construída com a finalidade de determinar a concentração final do corante a 505 nm. A análise estatística dos dados e otimização das variáveis foi realizada com auxílio do pacote estatístico computacional Statistica StatSoft Inc. Version 12. O pH inicial das reações foi monitorado usando um pHmetro Orion Dual Star da Thermo. As quantidades residuais de H₂O₂ foram estimadas pelo método do vanadato de amônio adaptado de Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Degradação do corante Vermelho Ácido

Os resultados de degradação do corante Vermelho Ácido estão apresentados na Tabela 3. Para todas as dosagens investigadas de FeSO₄.7H₂O e H₂O₂ foram alcançadas remoções superiores a 93% (Ensaio 6) para o corante Vermelho Ácido, o que indica uma elevada capacidade de tratamento do sistema Fenton para a remoção deste corante alimentício em meio aquoso. Notadamente, nas condições reacionais empregadas praticamente nenhum efeito inibidor do aumento de concentração sobre a degradação foi observado, mesmo para níveis elevados de 130 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹ do corante. Fernandes *et al.* (2020) avaliaram a remoção do azo corante Ponceau BS por processo Fenton heterogêneo com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro sob concentração inicial de corante de 80 mg.L⁻¹, alcançando descoloração máxima de 57,1% em 100 min, resultados inferiores aos obtidos neste estudo. Mossman *et al.* (2019) em sistema foto-Fenton heterogêneo avaliaram a remoção do corante Vermelho Ácido a 50 mg.L⁻¹. O processo realizado em 30 min apresentou eficiência de 90% no escuro e de 100% de remoção sob radiação UV. O aumento da concentração do corante para 150 mg.L⁻¹ mostrou-se limitante para a remoção,

mesmo a pH = 3,0 e dosagem de H₂O₂ superior a 78 mg.L⁻¹. Comparativamente os resultados obtidos neste trabalho mostram eficiência de remoção superior em um amplo inter-

valo de concentrações do corante (50 mg.L⁻¹ a 150 mg.L⁻¹) com degradações superiores a 93% mesmo a baixas concentrações iniciais de H₂O₂ (33 mg.L⁻¹ a 67 mg.L⁻¹).

Tabela 3 – Degradações a 25 °C do corante Vermelho Ácido segundo o processo Fenton

Ensaio	X ₁ (Corante)	X ₂ (FeSO ₄ .7H ₂ O)	X ₃ (H ₂ O ₂)	Remoção VA (%)
01	70	40	40	95,4
02	130	40	40	94,1
03	70	60	40	94,3
04	130	60	40	95,5
05	70	40	60	98,9
06	130	40	60	93,2
07	70	60	60	98,6
08	130	60	60	95,9
09	50	50	50	98,7
10	150	50	50	95,3
11	100	33	50	95,8
12	100	67	50	95,9
13	100	50	33	95,4
14	100	50	67	96,1
15	100	50	50	95,8
16	100	50	50	95,8
17	100	50	50	94,5

A análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) para a otimização da degradação do corante VA está apresentada na Tabela 4 (fatores significativos em negrito). Os resultados encontrados indicam que o modelo gerado é eficiente para descrever a descoloração do corante Vermelho Ácido pelo processo Fenton homogêneo. O valor de R² de 0,90 demonstra que o modelo proposto é capaz de explicar 90% da variabilidade observada para a eficiência de degradação do corante VA pelo tratamento oxidativo

empregado. A qualidade do ajuste do modelo também pode ser avaliada pelo valor de R²_{Ajustado} ($> 0,77$), o qual ratifica a qualidade do modelo. Ademais, o teste *F* para a regressão dos dados produziu valores de *p* muito baixos ($< 0,0010$) em alguns fatores, indicando que o modelo possui alta significância, conforme relatado por Chen *et al.* (2014) na remoção do corante Orange 2 sobre nanopartículas de Fe₃O₄. O baixo valor do coeficiente de variação (1,65%), por sua vez, sugere elevadas precisão e confiabilidade dos experimentos.

Tabela 4 – Anova para o planejamento fatorial da degradação a 25 °C do corante Vermelho Ácido segundo o processo Fenton homogêneo

Fator	Estatística				
	SS	df	MS	F	p
	36,1798	16	4,01998	7,00168	0,001270
(1) FeSO ₄ (L)	0,59774	1	0,59774	1,04110	0,341527
FeSO ₄ (Q)	0,03858	1	0,03858	0,06720	0,802917
(2) VA (L)	14,80533	1	14,80533	25,78677	0,001434
VA (Q)	2,40448	1	2,40448	4,18794	0,079949
(3) H₂O₂ (L)	5,23078	1	5,23078	9,11056	0,019431
H ₂ O ₂ (Q)	0,00613	1	0,00613	0,01068	0,920601
1L by 2L	3,78125	1	3,78125	6,58589	0,037208
1L by 3L	0,55125	1	0,55125	0,96012	0,359799
2L by 3L	8,61125	1	8,61125	14,99841	0,006110
Erro	4,01901	7	0,57414		
Total SS	40,19882	16			
R ²	0,90002				
R ² _{Ajustado}	0,77148				
CV (%)	1,65				

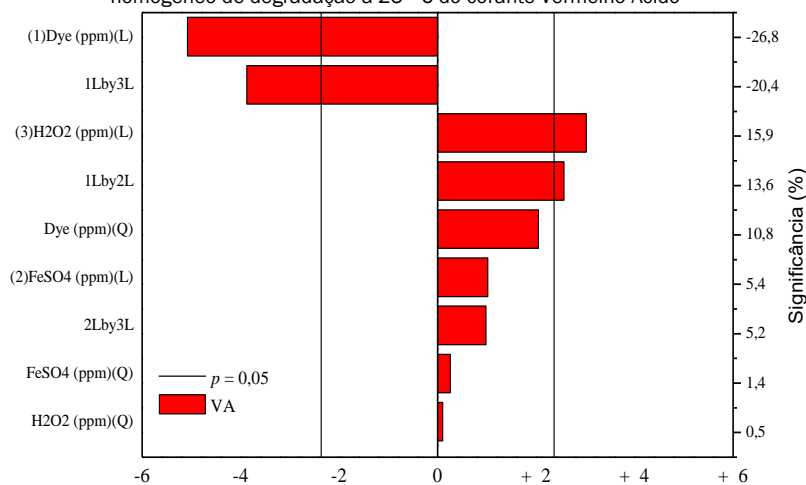
SS = Soma dos quadrados; df = Graus de liberdade; MS = Média dos quadrados; F = Estatística do teste de Snedecor; p = Probabilidade de significância; CV: Coeficiente de variação. L: interação linear Q: interação quadrática.

A Figura 1 apresenta o gráfico de Pareto do planejamento fatorial, incluindo os fatores significativos do modelo para a degradação do corante Vermelho Ácido (barras excedentes a linha de probabilidade), bem como o efeito padrão de cada fator e suas interações. Os fatores x_1 , x_3 e as interações x_1x_2 e x_1x_3 apresentam as maiores contribuições (26,8%; 20,4%; 15,9% e 13,6%), respondendo por aproximadamente 77% de contribuição a resposta experimental. Como esperado, a concentração inicial de corante representa a maior contribuição (negativa) entre os efeitos e fatores. O sinal negativo indica que as menores eficiências de degradação foram obtidas em níveis elevados dessa variável. Em contrapartida uma contribuição positiva (15,9%) foi observada

para a concentração inicial de H_2O_2 , como observado por Tavares et al. (2020). A concentração inicial de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ também apresenta um efeito positivo de baixa intensidade (5,4%) sobre a degradação do corante no intervalo de dosagem usado (33 mg.L^{-1} a 66 mg.L^{-1}), revelando que elevadas eficiências de degradação podem ser obtidas mesmo a baixas concentrações iniciais da fonte de ferro (SALDANÃ-ROBLES et al. 2014; GILPAVAS et al., 2017).

A Tabela 5 apresenta os valores dos efeitos e coeficientes do modelo completo de degradação do corante Vermelho Ácido pelo processo Fenton.

Figura 1 – Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial de otimização do processo Fenton homogêneo de degradação a 25 °C do corante Vermelho Ácido



(b)

L: interação linear, Q: interação quadrática.

Tabela 5 – Coeficientes de regressão e efeitos estimados para o modelo matemático de otimização da degradação a 25 °C do corante Vermelho Ácido pelo processo Fenton

	Coefficiente de regressão	Efeito	Erro padrão	p	-95%	95%
Média/Intercepto	102,7167	95,396	0,437	0,000	94,362	96,429
(1) $FeSO_4$ (L)	-0,3971	0,417	0,408	0,342	-0,549	1,382
$FeSO_4$ (Q)	0,0006	0,115	0,444	0,803	-0,935	1,165
(2) VA (L)	-0,0809	-2,090	0,412	0,001	-3,063	-1,117
VA (Q)	0,0005	0,939	0,459	0,079	-0,146	2,025
(3) H_2O_2 (L)	0,2533	1,232	0,408	0,019	0,267	2,198
H_2O_2 (Q)	0,0002	0,046	0,444	0,920	-1,004	1,095
1L by 2L	0,0023	1,375	0,536	0,037	0,108	2,642
1L by 3L	0,0026	0,525	0,536	0,360	-0,742	1,792
2L by 3L	-0,0035	-2,075	0,536	0,006	-3,342	-0,808

L: interação linear, Q: interação quadrática. p = Probabilidade de significância.

Conforme o modelo de regressão otimizado (Tabela 5), a eficiência de degradação do corante Vermelho Ácido (R, %) pelo processo Fenton homogêneo pode ser descrita com nível de confiabilidade superior a 95% pela Equação 8, onde x_1 é a

concentração de corante (poluente), x_2 é a concentração de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e x_3 é a concentração de H_2O_2 (oxidante).

$$R_{VA} = 102,7167 - 0,0809x_2 + 0,2533x_3 + 0,0023x_1x_2 - 0,0035x_2x_3 \quad (8)$$

A Figura 2 apresenta a comparação dos valores reais e valores previstos na determinação da eficiência de degradação do corante VA pelo processo Fenton. Os resultados mostram que os dados previstos apresentaram boa concordância com os valores experimentais de remoção do corante. Assim, o modelo de regressão pode ser usado para prever a remoção de corante Vermelho Ácido a partir das condições experimentais

iniciais empregadas.

A Figura 3 apresenta as superfícies de respostas para a representação dos efeitos das variáveis: concentração inicial de corante, concentração inicial de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e concentração inicial de H_2O_2 sobre a remoção a 25 °C de Vermelho Ácido pelo processo Fenton homogêneo.

Figura 2 – Perfil dos resultados “preditos” versus “observados” na otimização da degradação Fenton a 25 °C do corante Vermelho Ácido

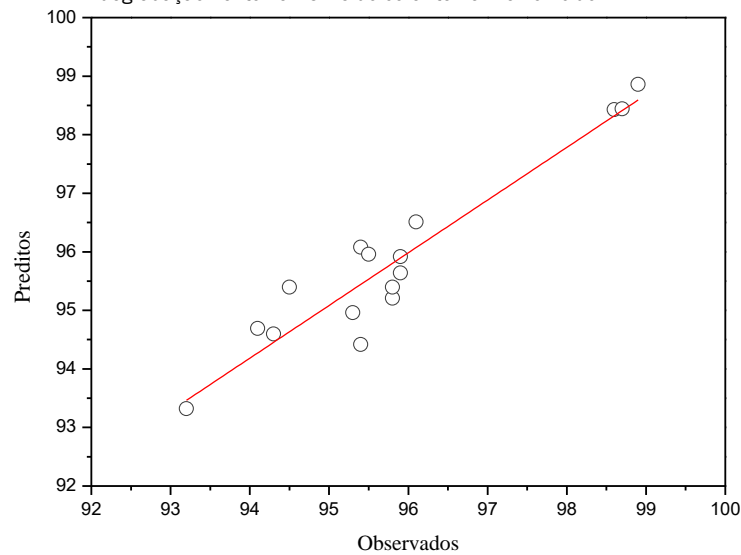
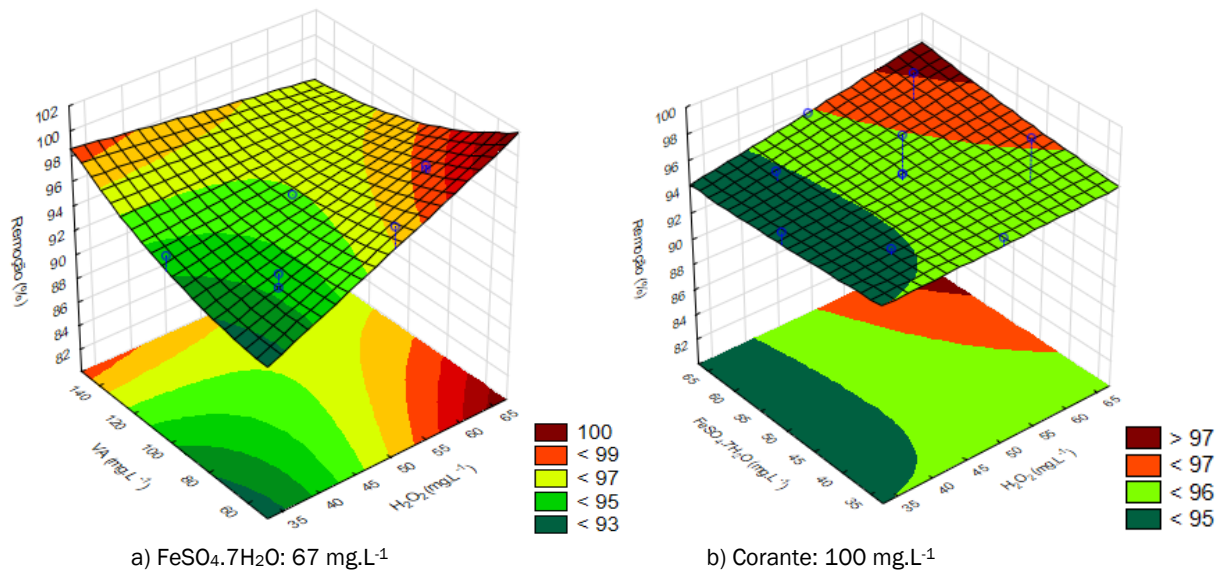
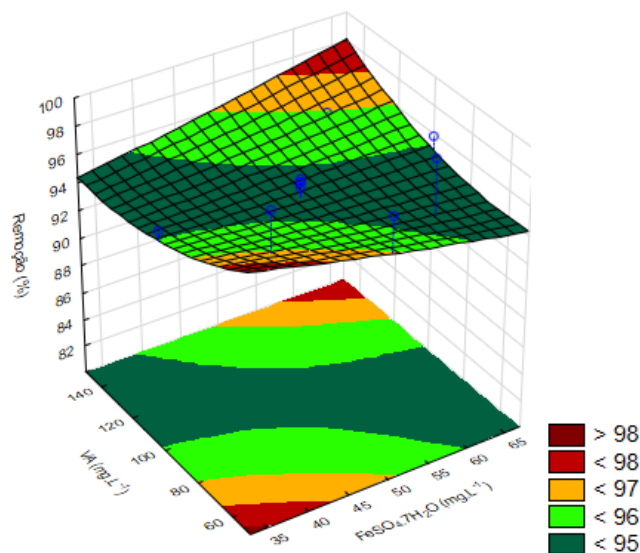


Figura 3 – Superfícies de respostas para a eficiência de remoção a 25 °C do corante Vermelho Ácido pelo processo Fenton





c) H₂O₂: 40 mg.L⁻¹

A Figura 3a mostra que em 60 minutos de tratamento degradações superiores a 93% de VA (50 mg.L⁻¹ a 150 mg.L⁻¹) podem ser conseguidas para qualquer nível de H₂O₂ testado mantendo-se a concentração inicial de FeSO₄.7H₂O em 67 mg.L⁻¹. Remoções ainda maiores ou completas (99% a 100%) são alcançadas facilmente para concentrações iniciais de H₂O₂ entre 55 mg.L⁻¹ e 67 mg.L⁻¹ para concentrações de Vermelho Ácido entre 30 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹.

A Figura 3b revela que elevadas degradações de corante podem ser conseguidas para qualquer concentração inicial da fonte de ferro, mesmo para concentrações muito baixas de oxidante, como havia sido previsto nas análises de variância, de Pareto e de estimativa dos coeficientes do modelo. Os níveis de ferro empregados, dentro dos limites da legislação brasileira (< 15 mg.L⁻¹ de Fe) e as concentrações reduzidas de H₂O₂ aplicadas se constituem como importantes parâmetros ambientais para a degradação do azo corante em estudo e ou-

outros com propriedades químicas semelhantes. Por fim, na Figura 3c pode-se observar que degradações de VA superiores a 95% podem ser encontradas em 60 min de reação para qualquer nível de FeSO₄.7H₂O utilizado. Particularmente, para concentrações elevadas e inibidoras de corante (≥ 100 mg.L⁻¹) remoções elevadas de VA (> 97%) só podem ser atingidas quando se empregam maiores níveis de FeSO₄.7H₂O (60 mg.L⁻¹ a 67 mg.L⁻¹).

A otimização das variáveis operacionais (máximo “real”) para a maior eficiência de remoção do corante Vermelho Ácido foi estimada numericamente a partir do *software* Statistica está apresentada na Tabela 6. A realização experimental do teste de confirmação nas condições ótimas (valores críticos) mostra uma degradação muito semelhante a predita pelo modelo, o que indica o sucesso da metodologia de superfície de resposta (RSM) usada neste estudo para a descrição da degradação do corante Vermelho Ácido pelo processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂).

Tabela 6 – Condições ótimas para a máxima eficiência de degradação a 25 °C do corante Vermelho Ácido pelo processo Fenton

	Corante (mg.L ⁻¹)	FeSO ₄ .7H ₂ O (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)
Mínimo	50	33	33
Máximo	150	67	67
Valores críticos (condições ótimas)	109,7	41,6	37,2
Eficiência de remoção (%) predita		94,7	
Eficiência de remoção (%) observada		94,4	

3.2. Caracterização do efluente sintético

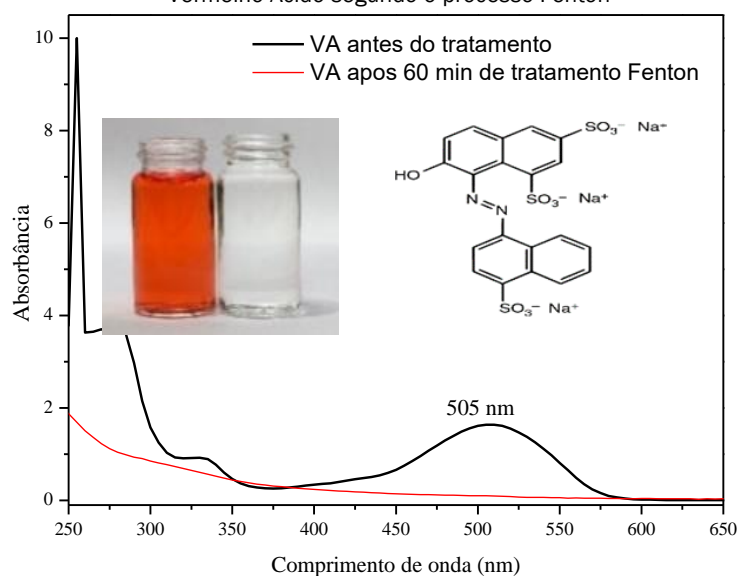
De acordo com a Figura 4, a degradação do corante Vermelho Ácido é acompanhada pela queda do pico de absorção na região de 505 nm, correspondente as transições n-π* do grupo cromóforo azo, e dos picos a 230 nm, 280 nm e 330 nm

relacionados aos anéis benzênicos, anéis naftalênicos e -OH fenólico da estrutura. Os radicais *OH produzidos realizaram a clivagem praticamente total do cromóforo responsável pela cor da solução. As absorbâncias na região UV dos anéis naftalênicos e benzênicos foram reduzidas, indicando uma degradação apreciável, mas não completa dos componentes

aromáticos do corante. Esta redução parcial da matéria orgânica pode ser atribuída à formação de alguns intermediários orgânicos durante a reação de oxidação e/ou a formação de outros subprodutos mais recalcitrantes (MARTÍNEZ-HUILTE; BRILLAS, 2009; SU *et al.*, 2011), sendo assim importante realizar análises químicas e/ou ensaios biológicos para conhecimento da toxicidade do efluente sintético produzido.

Os valores de pH se situaram entre 3,4 e 3,7 ao fim dos ensaios oxidativos, enquanto os residuais de peróxido foram inferiores a 2 mg.L⁻¹; os quais são próximos aos observados por Paulino *et al.* (2015) e denotam uma conversão substancial do H₂O₂ em radicais [•]OH.

Figura 4 – Espectro no UV-Vis para a degradação a 25 °C do corante Vermelho Ácido segundo o processo Fenton



Condições: VC: 50 mg.L⁻¹, pH: 3,0; 150 rpm, FeSO₄.7H₂O: 50 mg.L⁻¹, H₂O₂: 50 mg.L⁻¹.

4. CONCLUSÕES

Os estudos conduzidos ratificaram a elevada eficiência de degradação (> 93%) do corante azo Vermelho Ácido pelo processo oxidativo Fenton homogêneo (Fe²⁺/H₂O₂) nas condições experimentais empregadas. Os resultados de regressão revelaram um modelo de alta significância capaz de otimizar as condições do tratamento. Assim, as concentrações ótimas encontradas foram de 109,7 mg.L⁻¹ de corante, 41,6 mg.L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O e 37,2 mg.L⁻¹ de H₂O₂. A metodologia de superfície de resposta (RSM) se mostrou uma importante ferramenta de planejamento experimental, sendo capaz de representar os efeitos das variáveis operacionais sobre a remoção do corante, o que justifica sua aplicação em estudos desta natureza.

REFERÊNCIAS

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução – RE N° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 2011. http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627

CHEN, K.; WANG, G. H.; LI, W. B.; WAN, D.; HU, Q.; LU, L. L. Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chinese Chemical Letters*, v. 25, p. 1455-1460, 2014.

<https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2014.06.014>

CHEN, Y.; DUAN, X.; ZHOU, X.; WANG, R.; WANG, S.; REN, N. Q.; HO, S. H. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. *Chemical Engineering Journal*, v. 409, p. 128207, 2021.

<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.128207>

DEZOTTI, M. C. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro: Série Escola Piloto de Engenharia Química, 2008. 360p.

FAYAZI, M. Preparation and characterization of carbon nanotubes/pyrite nanocomposite for degradation of Methylene Blue by a heterogeneous Fenton reaction. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 120, p. 229-235, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.03.033>

FERNANDES, S. M.; SOUSA, E. J. R. D.; LIMA, J. R. D.; PAZ, C. B. D.; SALGADO, B. C. B.; QUEIROZ, D. C. D.; ARAÚJO, R. D. S. Oxidação Fenton do azo corante Ponceau BS usando nanopartículas de óxido de ferro como catalisador. *Revista*

- AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. *Investigacion, desarrollo y práctica*. v. 14, p. 899-916, 2021. <https://doi.org/10.22201/iingen.0718378xe.2021.14.2.75487>
- GAO, J.; LIU, Y.; XIA, X.; WANG, L.; SHAO, L.; CAI, T.; DONG, W. Mechanisms for photo assisted Fenton of synthesized pyrrhotite at neutral pH. *Applied Surface Science*, v. 463, p. 863-871, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.007>
- GILPAVAS, E.; DOBORSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCIA, M. A. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 191, p. 189-197, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015>
- HASHEMI-SHAHRAKI, F.; SHAREGHI, B.; FARHADIAN, S. Characterizing the binding affinity and molecular interplay between quinoline yellow and pepsin. *Journal of Molecular Liquids*, v. 341, p. 117317, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117317>
- ITO, T.; ADACHI, Y.; YAMANASHI, Y.; SHIMADA, Y. Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. *Water Research*, v. 100, p. 458-465, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.050>
- JANUÁRIO, E. F. D.; VIDOVIK, T. B.; BELUCI, N. C. L.; PAIXÃO, R. M.; SILVA, L. H. B. R.; HOMEM, N. C.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyes removal: A review. *Science of Total Environment*, v. 789, p. 147957, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147957>
- JAVAID, R.; QAZI, U. Y. Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An overview. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 16, n. 11, p. 2066, 2019. <https://doi.org/10.3390/ijerph16112066>
- KARTHIKEYAN, S.; TITUS, A.; GNANAMAMI, A.; MANDAL, A. B.; SEKARAN, G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, v. 281, p. 438-445, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.019>
- LONG, X.; YANG, Z.; WANG, H.; CHEN, M.; PENG, K.; ZENG, Q.; XU, A. Selective degradation of Orange II with the cobalt(II)-bicarbonate-hydrogen peroxide system. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 51, p. 11998-12003, 2012. <https://doi.org/10.1021/ie3013924>
- MACÍAS-QUIROGA, I. F.; ROJAS-MÉNDEZ, E. F.; GIRALDO-GÓMEZ, G. I.; SANABRIA-GONZÁLEZ, N. R. Experimental data of a catalytic decolorization of Ponceau 4R dye using the cobalt (II)/NaHCO₃/H₂O₂ system in aqueous solution. *Data in Brief*, v. 30, p. 105-463, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105463>
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, p. 105-145, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>
- MASARBO, R. S.; NIRANJANA, S. R.; MONISHA, T. R.; NAYAKA, A. S.; KAREGOUDAR, T. B. Efficient decolorization and detoxification of sulphonated azo dye Ponceau 4R by using single and mixed bacterial consortia. *Biocatalysis and Biotransformation*, v. 37, p. 367-376, 2019. <https://doi.org/10.1080/10242422.2019.1568414>
- MODAK, J. B.; BHOWAL, A.; DATTA, S.; KARMAKAR, S. Continuous decolorization of dye solution by homogeneous Fenton process in a rotating packed bed reactor. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 17, p. 1691-1702, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02548-4>
- MOSSMAN, A.; DOTTO, G. L.; HOTZA, D.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Preparation of polyethylene-supported zero-valent iron buoyant catalyst and its performance for Ponceau 4R decolorization by photo-Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, p. 102963, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102963>
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, p. 86-91, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>
- PARSONS, S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 1st ed., 356 p., 2004. ISBN: 978-1843390176.
- PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, p. 347-352, 2015. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020000111627>
- REKHATE, C. V.; SRIVASTAVA, J. K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater - A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 3, p. 100031, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100031>
- RIVERA, F.L.; RECIO, F. J.; PALOMARES, F. J.; SÁNCHEZ-MARCOS, N.; MENÉNDEZ, N.; MAZARIO, E.; HERRASTI, P. Fenton-like degradation enhancement of Methylene Blue dye with magnetic heating induction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 879, p. 114773, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114773>

SAEED, M. O.; AZIZLI, K.; ISA, M. H.; BASHIR, M. J. K. Application of CCD in RSM to obtain optimize treatment of POME using Fenton oxidation process. *Journal of Water Process Engineering*, v. 8, p. 7-16, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.11.001>

SALDANÑA-ROBLES, A.; GUERRA-SÁNCHEZ, R.; MALDONADO-RUBIO, M. I.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 848-857, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.015>

SHARIFPOUR, E.; ARABKHANI, P.; SADEGH, F.; MOUSAVIZADEH, A.; ASFARAM, A. In-situ hydrothermal synthesis of CNT decorated by nano ZnS/CuO for simultaneous removal of acid food dyes from binary water samples. *Scientific Reports*, v. 12, p. 12381, 2022.

<https://doi.org/10.1038/s41598-022-16676-4>

SU, C. C.; PUKDEE-ASA, M.; RATANATAMSKUJ, C.; LU, M. C. Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor. *Desalination*, v. 278, p. 211-218, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.022>

TAVARES, M. G. R.; SANTOS, D. H. S.; TAVARES, M. G.; DUARTE, J. L. S.; MEILI, L.; PIMENTEL, W. R. O.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Removal of reactive dyes from aqueous solution by Fenton reaction: Kinetic study and phytotoxicity tests. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 231, p. 1-15, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s11270-020-4465-6>

THIAM, A.; BRILLAS, E.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; SIRÉS, I. Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 227-236, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.039>