

DESCOLORAÇÃO DO CORANTE ACID ORANGE G POR PROCESSO FOTO-FENTON CLASSIFICAÇÃO DO PROCESSO POR ÁRVORES DE DECISÃO

Robson Saad Rodrigues¹, Messias Borges Silva¹, Hélcio José Izário Filho¹, Adriano Francisco Siqueira¹, Oswaldo Luiz Cobra Guimarães¹

¹GRUPO DE PESQUISA EM TRATAMENTO DE EFLUENTES E MODELAGEM MATEMÁTICA
Escola de Engenharia de Lorena/ Departamento Básico, Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Lorena - SP
oswaldocobra@debas.eel.usp.br

Resumo - Este trabalho aborda o estudo da descoloração do Corante Acid Orange G em reator tipo *plug flow* com lâmpada de mercúrio de baixa pressão (21 W) utilizando processo Foto-Fenton. A matriz experimental teve como variáveis de entrada a concentração do corante, o tempo de operação do reator, a temperatura e o pH do meio reacional, os volumes de H₂O₂ e de FeSO₄ e a presença de "impurezas" como NaCl e Na₂SO₄ e como variável de saída o grau de descoloração da solução aquosa do corante. As condições operacionais ótimas foram classificadas em função de um modelo baseado em árvores de decisão, utilizando-se o software Matlab®.

Palavras-chave: Descoloração, Foto-fenton, Árvores de Decisão, Acid Orange G
Área do Conhecimento: III Engenharias

Introdução

O descarte de compostos coloridos altera a transparência da água, impedindo a penetração da radiação solar e, desta forma, diminuindo a atividade fotossintética de organismos aquáticos, colocando em risco a estabilidade destes sistemas devido à alteração de ciclos biológicos (KUNZ e ZAMORA, 2002), provocando alterações na biota aquática e causando toxidade aguda e crônica destes sistemas (DALLAGO e SMANIOTTO, 2005).

Muruganandham e Swaminathan (2004) realçam que efluentes de indústrias têxteis e de corantes são altamente coloridas com significativa quantidade de auxiliares químicos, cuja descarga destes no meio ambiente introduz intensa cor e toxicidade aos meios aquáticos causando sérios problemas ambientais.

O presente trabalho possui como objetivo o estudo da descoloração do corante Acid Orange G, em solução aquosa, através de Processo Oxidativo Avançado denominado Foto-Fenton, estudando também a influência da presença dos sais Cloreto e Sulfato de sódio em relação à descoloração do corante. Realça-se a importância desta determinação, visto que sais estão presentes em águas de tinturas e podem agir como interferentes no processo de descoloração por Processos Oxidativos Avançados. Além disso, pretende-se a classificação das condições ótimas de operação utilizando-se um modelo classificatório por árvores de decisão.

Materiais e Métodos

Todos os reagentes foram de pureza analítica e utilizados sem purificação prévia. Todas as

soluções foram preparadas com água destilada. Foram utilizados peróxido de hidrogênio, com concentração de 30% m/m, e solução de FeSO₄. 7 H₂O a 0,18 eq L⁻¹. O ajuste inicial de pH foi feito com soluções de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, ambas a 5 M.

A solução do corante Acid Orange G a ser analisada foi preparada em volume de 3 litros de água destilada. A descoloração foi avaliada em função da absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do corante (478 nm), medida a cada 5 minutos pela retirada de 8 mL de amostra, através de espectrofotômetro CESCÓN, modelo UV-1000 A. Os fatores que constituíram a matriz experimental foram pH, concentração do corante, temperatura, volume de peróxido de hidrogênio, volume de sulfato de ferro, tempo de operação do reator ultravioleta, concentração de cloreto de sódio, concentração de sulfato de sódio. A Tabela 1 apresenta os níveis dos fatores utilizados no Planejamento Fatorial Fracionado 2⁸⁻³.

Tabela 1. Níveis dos Fatores da Matriz Experimental

Fatores	Símbolo	Níveis	
pH	X ₁	2	12
Concentração do Corante (mg L ⁻¹)	X ₂	30	100
Temperatura (°C)	X ₃	25	35
Volume de H ₂ O ₂ (mL)	X ₄	2,0	5,0
Volume de Sulfato de Ferro (mL)	X ₅	2,0	5,0
Concentração de NaCl (mg L ⁻¹)	X ₆	0	500
Concentração do Na ₂ SO ₄ (mg L ⁻¹)	X ₇	0	500
Tempo de Operação (min)	X ₈	10	20

A Figura 1 apresenta o esquema laboratorial

implementado e a Figura 2 apresenta a estrutura do corante Acid Orange G.

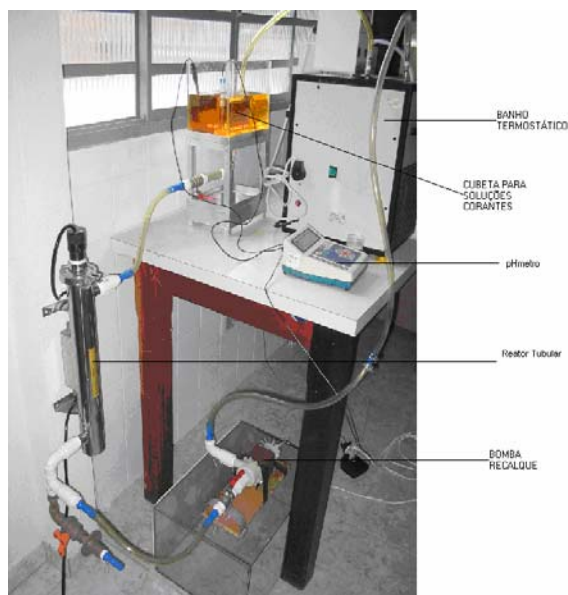


Figura 1. Esquema Laboratorial

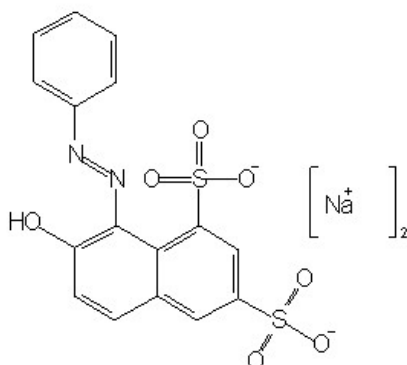


Figura 2 – Estrutura do Corante.

Os estudos serão desenvolvidos em reator tipo tubular Germetec GPJ 463-1, com lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 21 W. Os resultados serão analisados via leitura de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção do corante.

Os estudos serão desenvolvidos em reator tipo tubular Germetec GPJ 463-1, com lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 21 W. Os resultados serão analisados via leitura de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção do corante.

Em relação à base de conhecimentos da Árvore de Decisão (em software Matlab), realça-se que foram utilizados os dados do planejamento

experimental mais coletas intermediárias com intervalos de 5 minutos.

Processo Foto-Fenton

O reagente de Fenton é caracterizado como uma mistura de H_2O_2 e sais de ferro, gerando radicais hidroxila (Lu et al., 2001, Neyens e Bayens, 2003), e sob a ação da luz ou radiação UV, recebe o nome de Foto-Fenton, com aumento da produção de radical hidroxila segundo Figura 3:

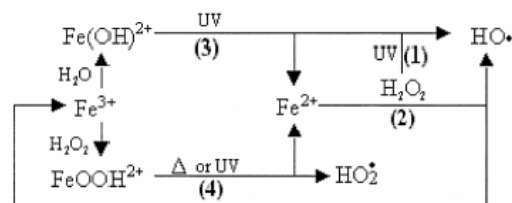


Figura 3 – Esquema do processo Foto-Fenton.

Árvores de Decisão

Com o objetivo de descrever os efeitos benéficos do peróxido de hidrogênio em processos combinados com UV na oxidação de produtos orgânicos, utilizou-se a técnica das árvores de decisão para mapear as varáveis dentro das condições operacionais das Tabelas 1 e 2. Esta técnica utiliza um algoritmo recursivo que subdivide o conjunto de treinamento até que uma partição seja composta inteiramente ou predominantemente de casos pertencentes a uma mesma classe. (Almentero, 2004). Cada nó interno da árvore, indica o teste em um atributo, cada ramo representa um resultado do teste, e os nós terminais representam classes ou distribuições de classe.

O algoritmo de treinamento constrói a árvore de decisão recursivamente, através de um teste estatístico que é adotado como critério de quebra. O teste que implementamos é chamado de índice *gini*. Para um conjunto T contendo n classes diferentes o índice *gini*, $gini(T)$, é definido pela Equação (1):

$$gini(T) = 1 - \sum p_j^2 \quad (1)$$

onde p_j é a frequência relativa da classe j em T. Quando uma quebra divide T em dois subconjuntos, T_1 e T_2 , cada um com n_1 e n_2 classes diferentes respectivamente, o novo índice dos dados divididos O valor de $gini_{split}(T)$ é dado pela Equação (2):

$$gini_{split}(T) = \frac{n_1}{n} gini(T_1) + \frac{n_2}{n} gini(T_2) \quad (2)$$

A vantagem desta medida é que ela requer somente a distribuição de classes em cada

partição, envolvendo um cálculo relativamente simples. O índice *gini* é calculado para cada atributo, sendo usado como quebra do nó corrente o atributo com menor índice. .

Resultados

Os graus de descoloração obtidos foram classificados conforme Tabela 2.

Intervalo do Grau de Descoloração (%)	Classe
>90	1
80<GD<90	2
70<GD<80	3
<70	4

A Figura 4 apresenta uma visão parcial da Árvore de Decisão obtida.

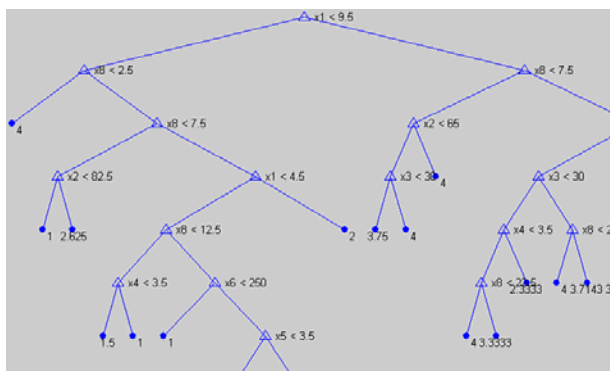


Figura 4- Visão Parcial do Ramo de Otimização

O modelo obtido identificou o pH como variável ou atributo principal, identicando dois ramos. O ramo com maior número de classes 1, teve como atributo principal a variável com intervalo de pH<4,5. Este valor está de acordo com referências bibliográficas (Rodriguez, 2002) que indicam pH ácido como melhor meio reacional para o processo Foto-Fenton.

O modelo também identificou como variáveis relevantes tempo de operação do reator ($X > 12,5$ minutos) e concentração do NaCl ($X < 250$ mg/L).

Aplicando-se a regressão nos dados classificatórios obtidos pela árvore em relação aos dados reais, obteve-se um Coeficiente de Correlação de Pearson igual a 0,9308, indicando um bom ajuste para modelos de inferência, sendo que estes resultados poderão ser melhorados em função do aumento do número de experimentos.

Observou-se, pelo modelo obtido, que mesmo as classes que não foram perfeitamente classificados estiveram próximas à classificação inicialmente imposta.

Ou seja, o modelo de decisão chegou em situações do tipo: valor previsto 2,8999, próximo à

classe 3, por exemplo. Os resultados da classificação originalmente imposta e a definida pela árvore de decisão, em termos efetivos, classificados exatamente em suas classes pode ser visualizado na Tabela 3.

Tabela 3- Resultados Efetivos

Classes	Classificação Original (quantidade)	Classificação Predita (quantidade)
1	103	71
2	23	4
3	17	0
4	104	68

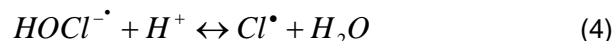
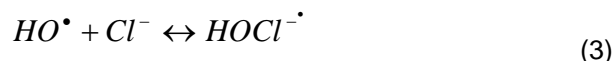
Observa-se que o modelo comporta-se bem nas classes extremas 1 e 4, porém o poder de predição para classes intermediárias apresenta um comportamento estatisticamente ruim. Em termos de otimização, estabelecendo as condições para que a classe 1 ocorra, o modelo apresenta bons resultados, o mesmo ocorrendo para performances não desejadas (classe 4). Uma subdivisão em um número maior de classes tenderá a um melhor ajuste das classes intermediárias.

Observa-se também na Figura 4, que apenas uma condição foi classificada como classe 4, seguindo as condições $x_8 < 2,5$ minutos, ou seja, um tempo muito pequeno de exposição à radiação ultravioleta. Para esta condição foram relacionados 17 pontos experimentais.

Em relação às variáveis (pH, tempo de operação do reator e concentração de NaCl) definidas como significantes pelo modelo de árvores de decisão, realça-se o comportamento do NaCl.

Os modelos previram que os processos onde existe NaCl apresentam queda de performace, concordando com os dados experimentais.

Uma possível razão para este resultado pode ser obtida se levar-se em conta as Equações (3) e (4):



Segundo estas reações 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 e Parsons, 1973), com a conseqüente queda de performace em função do potencial de oxidação menor do radical Cl^{\bullet} .

A Figura 5 apresenta as ramificações relacionadas à classe 4, com graus de descoloração < 70%.

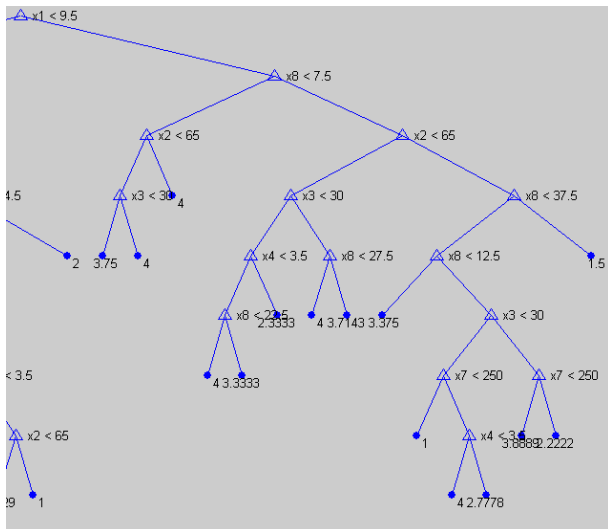


Figura 5- Ramos relacionados à Classe 4

Observa-se na Figura 5, a grande quantidade de classes “4” relacionadas pelo modelo de classificação das árvores de decisão. Como característica operacional observa-se a predominância do atributo $x_1 > 9,5$ ou $\text{pH} > 9,5$.

Observa-se que, nas condições de atributos apresentada pela Figura 5, a variável concentração do corante (x_2) apresenta-se como atributo terciário, na hierarquia apresentada, indicando que em pH básico, a concentração deve ser levada em consideração na performance do processo de descoloração. Realça-se que à medida que se aumenta a concentração do corante, o mesmo passa a agir como um filtro à radiação UV, diminuindo a produção de radical hidroxila, responsável pelo processo de descoloração do corante.

Conclusão

Processos oxidativos avançados são tecnologias promissoras no tratamento de efluentes provenientes de indústrias de tintas, dentre outras. Porém, o processo reveste-se de pontos críticos, em relação às condições operacionais e na busca da determinação destas condições de otimização, técnicas baseadas em árvores de decisão apresentam-se como capazes de determinação de intervalos de otimização. Via árvores de decisão determinou-se que as variáveis influentes no processo foram pH, tempo de operação do reator e concentração de NaCl, sendo que as demais variáveis foram consideradas como não significantes na otimização do processo de descoloração. Realça-se que as árvores de decisão apresentam um diagrama bi-direcional dos „caminhos“ ou condições a serem assumidas para que certos resultados, no caso, graus de descoloração, seja atingidos. Como as fronteiras de decisão dos

processos oxidativos sofrem influências das interações das variáveis de processo, aconselha-se um número maior de condições, ou uma maior discretização do domínio das variáveis de processo de forma a se obter uma melhor visualização do processo.

Referências

- **ALMENTERO**, K.B., Baião, F., Mattoso, Q., L., M., Avaliação do Desempenho de um Algoritmo de Árvore de Decisão usando Processamento Paralelo e Distribuição, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- **DALLAGO**, R. M., Smaniotto, A., Resíduos Sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corante em meio aquoso, Química Nova, vol. 28, No. 3, p. 433-437, 2005;
- **KUNZ**, A., Zamora, P., Novas tendências no tratamento de efluentes, Química Nova, Vol. 25, no. 1, p. 78-82, 2002;
- **LU**, M.C., Lin, C.J., Liao, C.H., Ting, W.P., Huang, R.Y. Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent, Wat. Sci. Technol. 44, 327-332, 2001.
- **MURUGANANDHAM**, M., Swaminathan, M., Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV- H_2O_2 process, Dyes and Pigments 62, p. 269-275, 2004;
- **NEYENS**, E. e Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials B98, 33-50, 2003.
- **RODRIGUEZ**, Miguel et al. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. In: Catalysis Today, 76 (2002), 291-300.