

Otimização de reator eletroquímico aplicado ao tratamento de soluções de corante reativo azul 5G

André Hoffmann pinto (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Medianeira)
andrehop1@hotmail.com

Andrieli Cristina Helmann (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Medianeira)
andrieli.utfpr@hotmail.com

Prof. Dr. Eduardo Eyng (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Medianeira)
eduardoeyng@utfpr.edu.br

Prof. Dr. Ilton José Baraldi (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Medianeira)
baraldi@utfpr.edu.br

Prof. Dr. Laercio M. Frare (Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Câmpus Medianeira)
laercio@utfpr.edu.br

Resumo

O tratamento de efluentes das indústrias vem sendo alvo de estudos e pesquisas ao longo dos anos. A indústria têxtil por sua vez, possui como característica um efluente com a presença de corantes. Nesse contexto, a eletrofloculação vem demonstrando resultados positivos na remoção da cor de efluentes. Trata-se de uma técnica ainda recente que consiste na geração de coagulantes *in situ* a partir da aplicação de corrente elétrica em eletrodos metálicos. Por conseguinte, os objetivos do trabalho foram realizar a remoção do Corante Reativo Azul 5G de soluções aquosas por meio de reator eletroquímico operado em fluxo contínuo, ajustar um modelo preditivo quadrático da remoção do corante em função da intensidade de corrente e tempo de retenção hidráulico e por fim, otimizar as condições operacionais do reator para remoção do corante em questão. Para o desenvolvimento do estudo, construiu-se um módulo experimental em escala laboratorial. Além disso, utilizou-se um DCCR para ajustar e otimizar o modelo preditivo proposto. As condições ótimas alcançadas a partir do modelo gerado foram 3,84 A para a intensidade de corrente e 20 min para o tempo de retenção hidráulica. Com essas condições atingiu-se uma remoção de cor de aproximadamente 92,13% com um erro de 7,59%.

Palavras-chave: Corante têxtil; Eletrofloculação; Reator eletroquímico; Otimização.

Optimization of electrochemical reactor applied to treatment of reactive dye blue 5G solutions

Abstract

Treatment of effluents from the industries has been the subject of studies and research over the years. The textile industry in turn, has as characteristic an effluent in the presence of dyes. In this context, the electroflocculation comes demonstrating positive results in the removal of colored effluents. It is a still recent technique that is the generation of coagulants *in situ* from the application of electrical current in metallic electrodes. Consequently, the objectives of the study were to perform the removal of the dye Reactive Blue 5G aqueous solutions by electrochemical reactor operated in a continuous stream, adjust a quadratic predictive model stain removal as a function of current intensity and hydraulic retention time, and finally, optimize the operational conditions of the reactor to remove the dye in question. To develop the study, we built up an experimental module on the laboratory scale. In addition, we used a CCRD to adjust and optimize the predictive model proposed. The best conditions achieved generated from the model were 3.84 A for the current intensity and 20 min for the hydraulic retention time. With these conditions was reached color removal from about 92.13% with a 7.59% error.

Key-word: Textile dye; Electroflocculation; Electrochemical reactor; Optimization.

1. Introdução

A crescente preocupação com as questões ambientais acompanhada pelo aumento no rigor da legislação, fazem com que cada vez mais as indústrias busquem por processos mais limpos e tratamentos mais eficientes para os efluentes gerados. No caso das indústrias têxteis, estas possuem como desafio a remoção dos corantes presentes nas águas residuárias (FARIA,2004), (ABREU et al, 2004).

De acordo com Aksu (2005), os efluentes gerados pela indústria têxtil, em sua maioria, apresentam elevadas demandas química e bioquímica de oxigênio, grande quantidade de sólidos suspensos e coloração bastante acentuada, constituindo um dos efluentes mais complexos e problemáticos a serem tratados.

Para Dallago et al (2005), alguns dos tipos de tratamentos empregados para remoção do corante envolvem processos físicos ou químicos, incluindo coagulação, floculação, oxidação avançada H_2O_2/UV , ozonização, troca iônica, irradiação. No entanto, estes processos considerados destrutivos apresentam vários inconvenientes inerentes às características dos efluentes têxteis, especialmente a dificuldade de remoção, tratamento da cor intensa causada pela presença de corantes oriundos dos processos de tingimento e o alto custo.

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), a classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com a fixação do corante a fibra têxtil.

Bastian (2009) classifica os corantes em oito tipos, entre eles estão os corantes reativos que são caracterizados por possuírem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo solúveis em água. O grupo cromóforo é aquele que é responsável pela cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH) da celulose. Daí estes corantes se chamarem corantes reativos.

De acordo com Canevesi et al (2009) o corante reativo azul 5G é um dos principais corantes utilizados pelas lavanderias industriais. Sua estrutura molecular é formada pelos grupos reativos vinilsulfona e clorotriazina. A estrutura molecular do corante se encontra patenteada até 2018 pela *Chemical Abstracts Society* (CAS: 147826-71-9), sendo também chamado de azul reativo 203.

Este corante é amplamente utilizado em processos de lavanderias industriais e tingimento têxtil por se apresentar com um excelente comportamento tintório e boa penetração (TEXPAL, 2005).

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas no que diz respeito a novas técnicas para remoção de corantes presentes em efluentes industriais, sendo que uma delas, ainda recente é a eletrofloculação (CERQUEIRA, 2006).

Neste contexto Ciardelli e Ranieri (2001), mostraram que a eletrofloculação pode ser um método promissor no processo de reciclagem da água, uma vez que combina a oxidação parcial do poluente, por via eletrolítica, com a precipitação físico-química ou eletroquímica do lodo.

A eletrofloculação envolve fenômenos físicos e químicos onde utilizam-se eletrodos metálicos que fornecem íons para a solução aquosa, possibilitando assim o tratamento. O processo pode ser dividido em três etapas. A primeira delas consiste na formação dos coágulos provenientes da oxidação eletrolítica dos eletrodos de sacrifício. Posteriormente ocorre a desestabilização das partículas presentes na solução e finalmente estas são agregadas formando flocos (MOLLAH et al, 2004).

Em complemento Yuksel et al (2011), realizaram estudo comparativo da viabilidade técnico - econômica entre a técnica de coagulação/floculação convencional e a eletrofloculação constatando que o custo com a energia elétrica, torna-se compensado pela diminuição do lodo, assim diminuindo o custo do processo.

Por se tratar de um tratamento ainda recente e com muitas lacunas no que diz respeito aos parâmetros adotados, alça-se mão de metodologias de planejamentos experimentais que proporcionam a obtenção de informações seguras sobre o processo.

O planejamento experimental consiste em uma ferramenta, fundamentada em conceitos estatísticos, que permite otimizar, ou seja, descobrir as condições ótimas, de um processo ou produto nos quais influem duas ou mais variáveis, ou ainda, avaliar os efeitos por estas ocasionados na resposta analisada (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Nesse sentido, o delineamento composto central rotacional (DCCR), é uma ferramenta importante quando se trata de obtenção de modelos preditivos e otimização de processos (RODRIGUEZ e IEMMA, 2014).

O DCCR consiste em um grupo de procedimentos, estatísticos e matemáticos, que podem ser usados no estudo das inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes). É uma técnica estatística baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida na década de 50, que, desde então, tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (Barros Neto et al., 1996).

Para Rodrigues e Iemma (2014), a resolução do problema através de um planejamento estatístico conhecido como planejamento experimental fatorial para solução de um projeto experimental pode ser feita usando um número menor de medidas e explorando todo o espaço experimental.

Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivos realizar a remoção do Corante Reativo Azul 5G de soluções aquosas por meio de reator eletroquímico operado em fluxo contínuo, ajustar um modelo preditivo quadrático da remoção do corante em função da intensidade de corrente e tempo de retenção hidráulico e por fim, otimizar as condições operacionais do reator para remoção do corante em questão.

2. Metodologia

Com o intuito de viabilizar os ensaios em fluxo de escoamento contínuo, projetou-se um módulo experimental em escala laboratorial de um reator eletroquímico. Para confecção do mesmo, utilizou-se vidro como matéria-prima, sendo que as dimensões estão expressas na Figura 1. O sistema é composto por um reservatório de entrada, uma cuba eletrolítica e cinco pares de eletrodos. A cuba possui dois defletores que auxiliam na retenção do lodo gerado no tratamento.

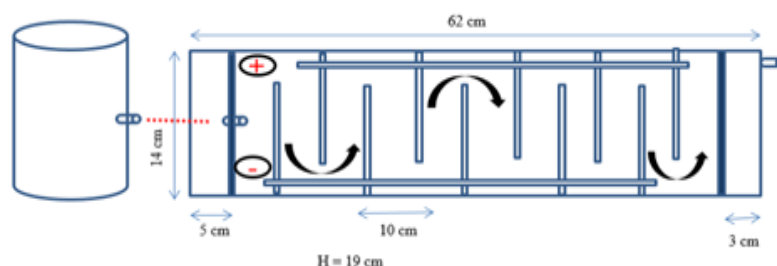


Figura 1 – módulo experimental de tratamento híbrido

O material utilizado nos eletrodos foi o ferro, sendo que os mesmos possuem dimensões de 9 cm de largura por 13 cm de altura, como o módulo possui uma altura útil de tratamento de 12 cm os eletrodos têm como área útil de tratamento de 108 cm², fixados em uma barra do mesmo material e espaçados entre si em 10 cm. Esta configuração possibilita a distribuição da corrente elétrica em paralelo.

No estudo, foram analisados os efeitos tanto da intensidade da corrente elétrica (I), como do tempo de retenção hidráulico (TRH). A variável resposta foi o percentual de remoção da cor.

A Equação 1 demonstra como são obtidos os valores de remoção de cor percentual na saída do módulo de tratamento em função da leitura de absorbância.

$$\text{Rem (\%)} = \left(\frac{\text{abs}_{\text{in}} - \text{abs}_{\text{out}}}{\text{abs}_{\text{in}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

Rem (%) é a remoção do corante em percentual.

abs_{in} é a absorbância medida na entrada do módulo de tratamento.

abs_{out} é a absorbância de saída do módulo de tratamento.

2.1 Planejamento experimental

Neste trabalho realizou-se um (DCCR), sendo 2² ensaios fatoriais, três repetições no ponto central e quatro ensaios axiais, totalizando onze ensaios, adotando-se um nível de significância de 95%. Para as análises estatísticas, utilizou-se o software Statistica 7.0.

A Equação 2 representa o modelo matemático a ser ajustado por intermédio da análise de regressão dos resultados obtidos com a execução da matriz do delineamento experimental.

$$y = \bar{y} + a_1x_1 + a_2(x_1)^2 + a_3x_2 + a_4(x_2)^2 + a_5x_2x_1 \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo:

y = variável resposta.

$\bar{y}$ = média.

a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 = Coeficientes de regressão.

x_1, x_2 = fatores (variáveis independentes).

Para operação do módulo utilizou-se uma solução aquosa de corante sintética, sendo composta por uma concentração de 50 mg.L⁻¹ de Corante Reativo Azul 5G e 2 mg.L⁻¹ de Cloreto de Sódio (NaCl), composto este responsável por auxiliar na condutividade elétrica (SANTOS, 2015).

Tendo em vista as análises referentes à remoção da cor, foram retiradas alíquotas do corante sem tratamento, bem como no instante inicial do tratamento e também em intervalos de cinco minutos. As alíquotas foram retiradas na saída do módulo e armazenadas em tubos de ensaio para posterior análise. Cada teste teve aproximadamente o dobro do tempo de retenção hidráulico, sendo observado a estabilização do tratamento nesse período.

As amostras provenientes dos tratamentos foram analisadas após 24 horas, período esse necessário para decantação do ferro residual liberado no tratamento, sendo retirado apenas o sobrenadante para a leitura da absorbância. O equipamento utilizado para análise de absorbância foi o espectrofotômetro de feixe simples da marca Perkinelmer, modelo Lambda XLS e o comprimento de onda de interesse foi 618 nm.

Após as análises dos resultados obtidos e posterior verificação da validade do modelo gerado, tornou-se possível a realização de ensaios de validação. Estes ensaios consistiram em verificar o erro aproximado associado ao modelo.

3. Resultados e discussão

Os resultados referentes a execução da matriz do delineamento experimental estão demonstrados na Tabela 1. Nela encontram-se tanto os dados para remoção da cor, como os valores codificados e reais dos fatores utilizados, corrente elétrica aplicada no tratamento I(A) e tempo de retenção hidráulico (TRH).

Ensaio	I (A)	TRH (min)	Remoção da Cor (%)
1	-1 (1,6)	-1 (12,9)	5,28
2	-1 (1,6)	1 (27,1)	68,60
3	1 (4,4)	-1 (12,9)	77,78
4	1 (4,4)	1 (27,1)	97,62
5	0 (3)	0 (20)	89,47
6	0 (3)	0 (20)	89,02
7	0 (3)	0 (20)	88,05
8	0 (3)	-1,41 (10)	7,42
9	0 (3)	1,41 (30)	96,67
10	-1,41 (1)	0 (20)	13,42
11	1,41 (5)	0 (20)	96,60

Tabela 1 - Resultados obtidos para remoção da cor

Observa-se que os ensaios mais eficientes são os que apresentam valores maiores para intensidade de corrente, tempo de retenção hidráulica ou ambos. Quando reduzido estes valores, conseqüente há uma redução na eficiência da remoção da cor. Este fenômeno pode ser observado no ensaio 4 onde se obteve a maior remoção da cor, 97.62%. Em contrapartida, no ensaio 1 observa-se a menor remoção com apenas 5,28%.

3.1. Análise estatística

Por meio dos resultados obtidos foram calculados os coeficientes de regressão utilizando-se o software Statistica 7.0, demonstrados na Tabela 2.

	Efeitos	Coeficientes	Erro padrão	p-valor
Média		88,81	5,36	$1,46 \times 10^{-5}$
I	54,86	27,43	3,29	$4,04 \times 10^{-4}$
I ²	-29,47	-14,74	3,92	$1,32 \times 10^{-2}$
t	52,41	26,20	3,29	$5,02 \times 10^{-4}$
t ²	-32,46	-16,23	3,92	$9,03 \times 10^{-3}$
I x t	-21,74	-10,87	4,64	$6,63 \times 10^{-2}$

Tabela 2: Coeficientes de regressão

Analisando-se os resultados dos coeficientes de regressão obtém – se o modelo quadrático da resposta remoção de cor em percentual, em função dos parâmetros relativos às variáveis independentes, os valores de p-valor menores que 0,05 demonstram quais parâmetros foram significativos a 5% de significância e os efeitos positivos demonstram quais os parâmetros influenciam diretamente na resposta enquanto os negativos influenciam inversamente.

Na Figura 2 observa-se o Gráfico de Pareto para os parâmetros estudados. Este gráfico permite verificar o efeito de cada parâmetro, bem como quais termos são estatisticamente significativos.

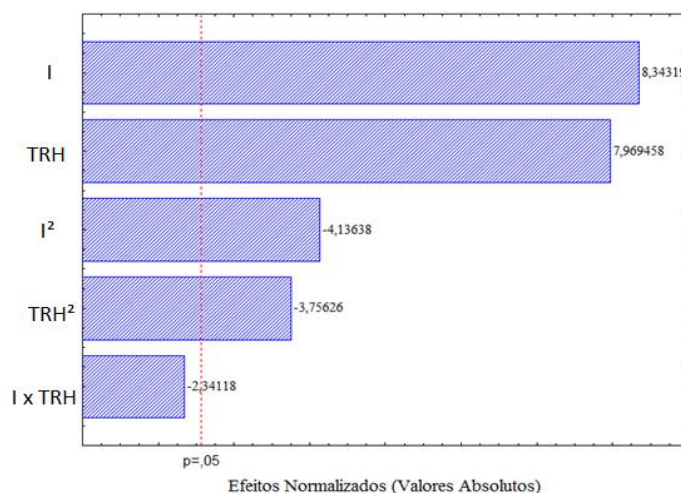


Figura - 2 Gráfico de Pareto

No que se refere aos coeficientes, estes irão compor os termos que acompanham os fatores no modelo.

Um dos parâmetros que indica a significância dos termos é o p-valor. Neste caso, todos os resultados foram menores que 0,05, exceto a interação entre intensidade de corrente e tempo de retenção hidráulico (I x TRH). Entretanto, o fato desse valor estar próximo ao desejado, optou-se por manter o termo no modelo.

Para realização do teste F e consequente avaliação da validade do modelo é necessário a análise de variância (ANOVA) para a resposta concentração, conforme pode ser observada na Tabela 3.

Esta análise é a mais utilizada para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo, fazendo um exame dos resíduos.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Media dos quadrados	F calculado	F tabelado $F_{0,05;5;5}$	p-valor
Regressão	14.039,97	5	2.807,99	32,56	5,05	$8,06 \times 10^{-4}$
Resíduos	431,14	5	86,23			
Total	14.471,11	10				

Coefficiente de determinação (R^2) = 0,97

Tabela 3 – Análise de variância para a resposta remoção de cor (confiança de 95%)

O modelo codificado obtido a partir dos coeficientes de regressão está demonstrado na Equação 3.

Sendo:

y, o valor da variável resposta remoção percentual de cor.

x_1 , o valor codificado da variável corrente elétrica aplicada no tratamento (I).

x_2 , o valor codificado do tempo de retenção hidráulico (TRH).

$$y = 88,81 + 27,43 * x_1 - 14,74 * (x_1)^2 + 26,20 * x_2 - 16,23 * (x_2)^2 - 10,87 * (x_2 x_1) \quad (\text{Equação 3})$$

De acordo com os dados, o coeficiente de determinação (R^2) explica 97,00 % da variação total das respostas, o valor de F calculado é maior que o F tabelado determinando a validade do modelo a 95% de confiança, o que também pode ser observado pelo fato do p-valor ser menor que 0,05.

Uma vez verificada a validade do modelo, foi possível gerar a superfície de resposta, que representa de maneira gráfica a região em que se encontram os resultados mais eficientes, indicando dessa forma, quais os valores a serem adotados (Figura 3).

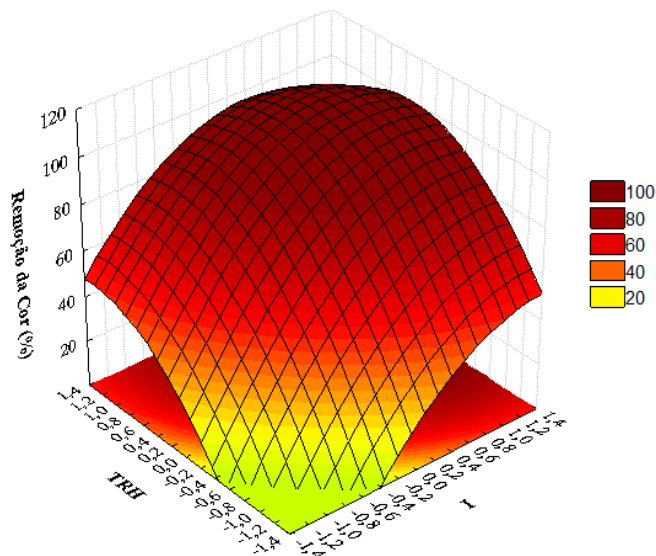


Figura 3 - superfície de resposta 3D

A análise que pode ser feita a partir da superfície de resposta gerada é que a partir do valor codificado 0, tanto para corrente como para o tempo de retenção hidráulico, tem-se resultados satisfatórios para remoção da cor.

Para este estudo, tornou-se possível determinar as condições ótimas a partir do modelo gerado. Entretanto, devido ao erro associado ao mesmo, não foi possível utilizar tais valores. Isso porque o valor previsto para a remoção da cor predita foi superior a 100% (remoção total).

Desta forma, optou-se por fixar o resultado da remoção da cor em 100%, utilizar o valor do ponto central para o tempo de retenção e calcular qual seria a corrente necessária, conforme Tabela 4.

Ensaio	I (A)	Tempo (min.)	Remoção da cor % (Experimental)	Remoção da cor % (predito)	Erro (%)
1			91,38		
2	0,6 (3,84)	0 (20)	92,60	100	7,59
3			92,41		
Média			92,13		

Tabela 4 - Resultados dos testes de validação do modelo

No que se refere aos ensaios de validação, as repetições realizadas tiveram resultados bastante próximos, possibilitando o cálculo do erro associado ao modelo que foi de 7,59%, valor este considerado aceitável.

Um os critérios adotados que possivelmente acarretaram na validade e qualidade do modelo, foi a determinação do tempo mínimo para decantação das amostras, que foi de 24 horas. Isso porque o ferro residual presente na solução aquosa após o tratamento, interfere na leitura da absorbância. Com o passar do tempo, o mesmo decanta, conforme pode ser observado na Figura 4.

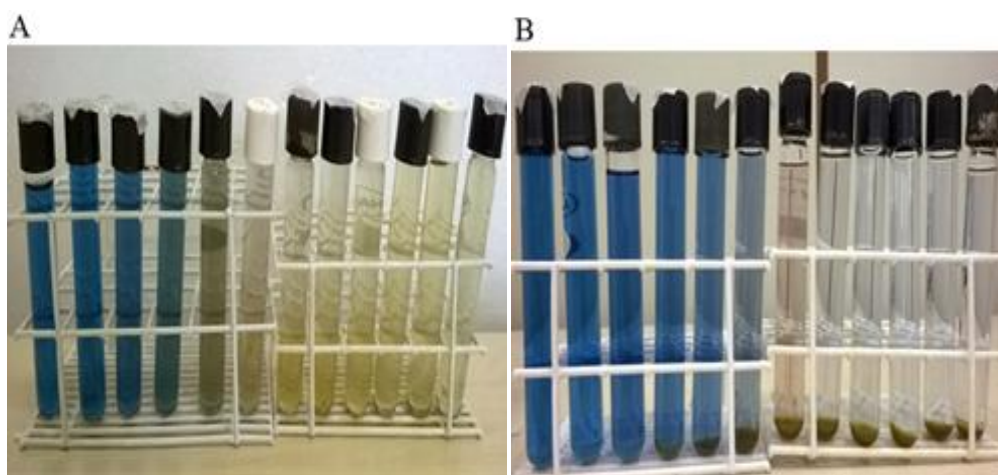


Figura 4 - Amostras logo após a coleta (A) e depois de 24 horas de decantação (B)

4. Conclusões

Com a realização dos ensaios foi possível verificar a eficácia do módulo experimental no que diz respeito aos componentes hidráulicos e operacionais.

Além disso, observou-se a influência da intensidade de corrente e o tempo de retenção hidráulica no modelo. Modelo este considerado válido de acordo com a metodologia empregada.

Ao realizar os ensaios de validação, a remoção de cor predita foi bastante elevada, aproximadamente 92,13 %. Sendo possível o cálculo do erro associado, que é importante do ponto de vista operacional.

Com o estudo, foi possível concluir que o tempo de decantação é imprescindível quando se trata de ensaios que utilizam eletrodos de ferro. Sendo interessante em estudos futuros, determinar qual o tempo ideal para tal.

Referências

- ABREU, M.; RADOS, G.; FIGUEIREDO, H.** *As pressões ambientais da estrutura da indústria.* RAE-eletronica, v. 3, n. 2. São Paulo, 2004.
- AKSU, Z.** *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.* Process Biochemistry, v.40, p.997-1026, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.** *Planejamento e otimização de experimentos.* Campinas: Editora Unicamp, 1996.
- BASTIAN, E.Y.O.** *Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil.* São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.
- CANEVESI, R.L.S.; et al,** *Remoção do corante azul 5G pela macrófita Salvinia sp.pré tratada.* Anais do I ENDITEC – Encontro de divulgação Científica e Tecnológica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR, 2009.
- CERQUEIRA, A. A.** *Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis.* Dissertação (mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.
- CIARDELLI, G.; RANIERI, N.** *The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation.* Volume 35, Issue 2, p. 567–572, 2001.
- DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A.** *Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso.* Química Nova, v.28, n.3, p. 433-437, 2005.
- FARIA, D.C.** *Reuso das correntes de efluentes aquosos em refinarias de petróleo.* Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - SC, 2004.
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B.;** *Corantes têxteis.* Revista Química Nova, p. 71 78. 2000.
- MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L.** *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.* Journal of Hazardous Materials, v. B114, p. 199-210, 2004.
- RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F.** *Planejamento de experimento e otimização de processos.* Editora Cárita – 3ª ed. Campinas – São Paulo, 2014.
- SANTOS, B.S.** *Sistema de tratamento híbrido utilizado na remoção do corante reativo 5G de um efluente têxtil.* Dissertação (Mestrado em Tecnologias ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira - PR, 2015.
- TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA.** *Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G.* Valinhos, SP, 2005.
- YUKSEL, E. et al.** *Decolorization of a Reactive Dye Solution and Treatment of a Textile Wastewater by Electrocoagulation and Chemical Coagulation: Techno-Economic Comparison.* Environmental Progress & Sustainable Energy, 2011.