



Modelagem empírica do perfil unidimensional de concentração em um reator eletroquímico para tratamento de efluente têxtil

Edilaine Cardoso Dantas Reghini ¹, Bruna Mayer ²

Eduardo Eyng ³, Laercio Mantovani Frare ⁴

¹ Discente do Curso de Engenharia Ambiental/ UTFPR (edilainereghini@gmail.com)

² Discente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais/ UTFPR
(brunamayyer@gmail.com)

³ Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais/ UTFPR
(eduardoeyng@utfpr.edu.br)

⁴ Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais/ UTFPR (laercio@utfpr.edu.br)

Resumo

O desenvolvimento e aprimoramento de técnicas para o tratamento de efluentes têxteis vem sendo alvo de estudos e pesquisas nos últimos anos, principalmente no que diz respeito a remoção da cor destes efluentes. Nesse contexto, vem se destacando o emprego de reatores eletroquímicos, que geram coagulantes *in situ* a partir da aplicação de corrente elétrica em eletrodos metálicos. Visando a melhoria da eficiência e viabilidade econômica do tratamento eletroquímico, planejamentos experimentais, como o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), vem sendo aplicados. Desta forma, o objetivo deste estudo foi a obtenção da modelagem empírica do perfil unidimensional de concentração de um reator eletroquímico para tratamento de efluente têxtil, analisando a relação entre a remoção do corante reativo Azul 5G (Rc), o Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) e a densidade de corrente elétrica aplicada (J). Analogamente, foi analisada a validade dos modelos obtidos e os erros associados. Foram obtidos 9 modelos matemáticos, dos quais 3 apresentaram correlação linear forte e muito forte. Tais modelos permitem a predição da remoção do corante, e consequente obtenção do perfil de concentração de corante ao longo do reator, e podem ser utilizados como ferramenta para o projeto de reatores eletroquímicos, já que possibilitam os ajustes de densidade de corrente aplicada e a estimativa do número de eletrodos necessários para se obter uma dada remoção de corante a uma vazão conhecida, ou ainda, o ajuste de valores de TRH para a área útil dos eletrodos utilizados.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Eletrocoagulação. Corantes.

Área Temática: Águas Residuárias

Empirical modeling of the concentration profile in an electrochemical reactor for treatment of textile effluent

Abstract

The development and improvement of techniques for the treatment of textile effluents has been the subject of studies and researches in recent years, mainly regarding the removal of the color of these effluents. In this context, the use of electrochemical reactors, which generate in situ coagulants from the application of electric current on metal electrodes, has been highlighted. In order to improve the efficiency and economic viability of the electrochemical treatment, experimental designs, such as the Rotational Compound Central Design (DCCR),



have been applied. Thus, the objective of this study was to obtain the empirical modeling of the one-dimensional concentration profile of an electrochemical reactor for the treatment of textile effluent, analyzing the relationship between the removal of the reactive dye Blue 5G (R_c), the hydraulic retention time) and the applied electric current density (J). Analogously, the validity of the obtained models and the associated errors were analyzed. Nine mathematical models were obtained, of which 3 presented strong and strong correlation. These models allow the prediction of dye removal, and consequently the dye concentration profile can be obtained along the reactor, and can be used as a tool for the design of electrochemical reactors, since they allow the adjustments of applied current density and the estimation the number of electrodes required to obtain a given dye removal at a known flow rate, or the adjustment of TRH values to the useful area of the electrodes used.

Key words: Textile effluent. Electrocoagulation. Dyes.

Theme Area: Wastewater

1 Introdução

O segmento têxtil é um dos ramos que mais gera efluentes líquidos. Na indústria são utilizados aproximadamente 80 litros de água para beneficiar apenas 1 kg de tecido. Este alto consumo está atrelado as diversas operações de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos, bem como, da higienização da indústria (IMMICH, 2006).

Os efluentes têxteis são altamente poluidores devido aos compostos orgânicos complexos e produtos químicos inorgânicos que são utilizados durante as etapas do processamento têxtil. Os componentes excedentes de cada etapa são agregados às águas residuárias fazendo com que estas apresentem como principal característica a cor acentuada, principalmente devido a presença de resíduos de corantes. A presença de uma quantidade muito pequena destes na água, já se torna altamente visível e afeta o ambiente receptor, não apenas esteticamente, mas também biologicamente, já que perturba a vida aquática por meio da redução da penetração de luz e da transferência de oxigênio (VERMA, 2017).

A remoção de cor desses efluentes constitui um grande desafio para o setor têxtil devido aos parâmetros rigorosos de qualidade impostos pelas agências ambientais e também pela sua alta resistência química, o que os torna de difícil degradação (CERQUEIRA et. al, 2009).

Recentemente, houve uma renovação no interesse de uso da eletrofloculação para o tratamento destes efluentes, principalmente devido ao aumento das restrições ambientais sobre os mesmos (ZAROUAL et al., 2006).

Esta técnica consiste na criação de flocos de hidróxido, dentro das águas residuárias, por eletrodissolução de ânodos solúveis, geralmente constituídos por ferro ou alumínio (ZAROUAL et al., 2006). A mesma é muito aplicada no tratamento de efluentes têxteis pois emprega equipamentos simples e de fácil operação, tem bom desempenho ambiental, é versátil, energeticamente eficiente, segura, seletiva e rentável (KHANDEGAR & SAROHA, 2013).

Apesar das perspectivas favoráveis da eletrocoagulação, a falta de conhecimento técnico, tanto sobre o processo, quanto para o projeto de um reator eletroquímico, em especial para o tratamento de efluente têxtil, reduz a amplitude de sua aplicação. Neste sentido, o uso de uma técnica de planejamento experimental é importante na busca por um modelo (mesmo que empírico) representativo de tal processo. Assim, o principal objetivo deste trabalho foi estudar o perfil de concentração do corante reativo Azul 5G ao longo de um reator eletroquímico, visando embasar seu projeto.



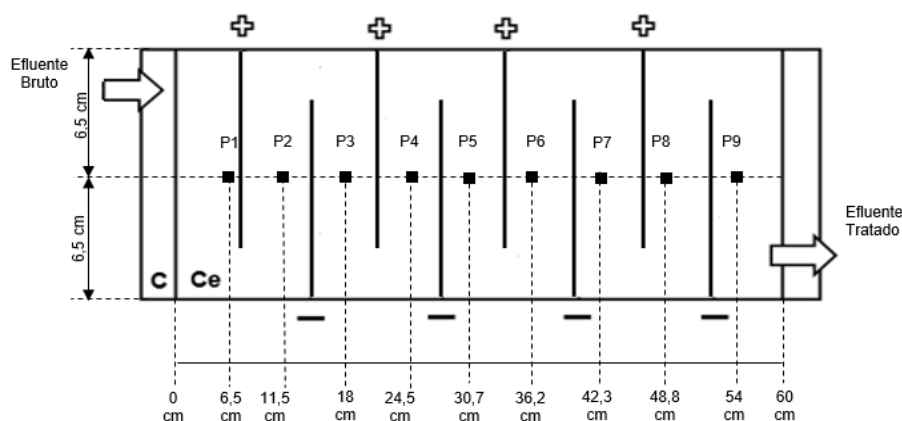
2 Metodologia

Para operação do módulo utilizou-se uma solução aquosa, preparada sinteticamente, com concentração de 50 mg.L^{-1} de corante reativo Azul 5G e 2 g.L^{-1} de Cloreto de Sódio (NaCl). O módulo de tratamento utilizado para a eletrocoagulação era constituído por uma cuba de vidro temperado com volume útil de 8,5 L. A corrente elétrica destinada ao sistema era fornecida por duas fontes de alimentação (Instrutherm modelos FA3005 e FA3050) ligadas a quatro pares de eletrodos de ferro, com área útil de 99 cm^2 (por par de eletrodos), espaçados 6 cm entre si. A polaridade dos eletrodos foi alternada ao longo do módulo, onde o primeiro eletrodo foi o ânodo (positivo), o segundo o cátodo (negativo) e assim sucessivamente.

A solução foi armazenada em galões de 20 litros e era encaminhada ao módulo, em fluxo contínuo, com o auxílio uma bomba submersa (B) para dentro da câmara de mistura (C) do reator, seguindo para a câmara eletrolítica (Ce) e assim, entrando em contato com os eletrodos (E).

Foram analisados 9 pontos de amostragem distribuídos linearmente ao longo do comprimento do reator, sendo as amostras coletadas a uma profundidade de 6 cm da superfície do efluente. O reator eletroquímico, assim como a localização dos pontos de amostragem são demonstrados na Figura 1.

Figura 1 - Representação do módulo de eletrocoagulação e seus componentes



Conforme o planejamento experimental DCCR foram realizados 14 ensaios (Tabela 1), sendo 4 ensaios fatoriais, 6 repetições no ponto central e 4 ensaios nos pontos axiais. As amostragens foram realizadas em duplicata e coletadas após o tempo correspondente ao dobro do TRH de cada ensaio, para garantir que o sistema se encontrava em estado estacionário.

Desta forma, foram ajustados 9 modelos de predição da remoção do corante (um para cada ponto de amostragem) o que possibilitou traçar o perfil linear de concentração do corante reativo azul 5G ao longo do reator. Assim, pode ser avaliada a influência das variáveis TRH e densidade de corrente aplicada (J), buscando como variável resposta a remoção da cor (Rc) para os pontos analisados ao longo do reator.

Os ensaios realizados tiveram como TRH valores entre 5 e 20 minutos. Já a densidade de corrente elétrica (J) esteve na faixa de 5 a 15 mA.cm^{-2} . Os valores de vazão foram determinados a partir da razão entre o volume útil do módulo (8,5 L) e o TRH de cada ensaio. A corrente total aplicada foi calculada multiplicando-se a área útil total dos eletrodos (396 cm^2) (A_u) e a densidade de corrente aplicada em cada ensaio em mA.cm^{-2} (J) (Tabela 1).



Tabela 1 - Matriz DCCR, vazão e corrente utilizados nos ensaios

Ensaio	Valores codificados X_1	Valores reais TRH (min)	Valores codificados X_2	Valores reais J (mA.cm ⁻²)	Vazão (L. min ⁻¹)	Corrente por par de eletrodos (A)
1	-1	7,20	-1	6,45	1,18	0,64
2	1	17,80	-1	6,45	0,48	0,64
3	-1	7,20	1	13,55	1,18	1,34
4	1	17,80	1	13,55	0,48	1,34
5	0	12,50	0	10,00	0,68	0,99
6	0	12,50	0	10,00	0,68	0,99
7	0	12,50	0	10,00	0,68	0,99
8	0	12,50	0	10,00	0,68	0,99
9	0	12,50	0	10,00	0,68	0,99
10	0	12,50	0	10,00	0,68	0,99
11	-1,41	5,00	0	10,00	1,70	0,99
12	1,41	20,00	0	10,00	0,43	0,99
13	0	12,50	-1,41	5,00	0,68	0,50
14	0	12,50	1,41	15,00	0,68	1,49

X_1 : variável codificada para o TRH;

X_2 : variável codificada para J.

A análise da remoção do corante (R_c) de cada ensaio em cada ponto de amostragem foi realizada 48 h após as coletas, tempo requerido para sedimentação do ferro residual, por meio de espectrofotometria de absorção molecular (Hach - DR 2800).

Foi realizado o teste de validação dos modelos ajustados, aplicando-se os mesmos procedimentos empregados nos ensaios da matriz do DCCR, permitindo comparar os valores de remoção percentual experimental e os preditos pelos modelos.

Para a análise dos resultados utilizou-se os softwares Statistica® 10.0 e Excel.

3 Resultados e discussão

As remoções percentuais de corante foram calculadas a partir das leituras de absorbância (Tabela 2). Durante as leituras foi constatada a presença de ferro sobrenadante a partir do ponto 6 em algumas amostras, fator que pode ter aumentado a concentração de corante nas mesmas, visto que o ferro também tem resposta espectral no comprimento de onda de 618nm.

Tabela 2 - Remoção Percentual de Corante Reativo Azul 5G

Ensaio	X_1	X_2	R_{c1}	R_{c2}	R_{c3}	R_{c4}	R_{c5}	R_{c6}	R_{c7}	R_{c8}	R_{c9}
1	-1	-1	0,04	4,20	0,34	5,46	6,15	9,18	10,05	13,79	14,85
2	1	-1	3,64	8,29	12,88	23,40	29,31	44,21	72,87	86,47	92,97
3	-1	1	0,19	2,20	4,16	12,80	19,81	15,47	20,45	63,51	75,60
4	1	1	35,64	47,94	55,29	90,64	91,02	91,19	95,02	96,09	97,48
5	0	0	5,26	6,69	11,63	22,85	35,08	53,79	90,95	91,03	93,28
6	0	0	2,08	13,77	19,64	32,00	39,09	54,99	81,63	90,95	94,55
7	0	0	3,53	4,33	8,27	22,35	46,43	58,29	84,84	90,70	93,59
8	0	0	1,57	5,61	7,74	23,21	30,61	47,98	65,77	89,85	91,83
9	0	0	5,81	6,75	12,23	21,62	31,26	38,39	62,09	76,83	79,09
10	0	0	3,13	5,34	6,98	19,43	18,21	37,62	51,18	89,28	89,32
11	-1,41	0	8,92	23,58	39,23	70,48	88,14	89,18	89,65	94,30	95,57
12	1,41	0	20,43	25,60	40,07	65,44	90,34	90,85	94,40	94,81	94,94
13	0	-1,41	0,29	5,19	6,94	10,55	14,66	18,23	19,25	25,06	26,83
14	0	1,41	16,63	20,62	33,70	50,81	84,68	88,42	88,59	90,62	96,76



A fim de determinar os termos mais relevantes do modelo, foi realizado a análise de variância (ANOVA) para cada ponto de amostragem, onde os efeitos das variáveis X_1 e X_2 , correspondem, respectivamente, ao TRH e a densidade de corrente aplicada (J) para cada modelo. Por fim, fez-se uso do teste F para a validação dos modelos gerados e supressão dos efeitos menos significativos (Tabela 3).

Tabela 3 – ANOVA e Teste F

	p-valor	Fcalculado	Ftabelado	R ²	Modelo Válido
Rc ₁	0,000117045	21,891	3,633	0,90610	SIM
Rc ₂	0,003111908	9,148	3,633	0,80110	SIM
Rc ₃	0,008510927	6,758	3,633	0,74921	SIM
Rc ₄	0,006603247	7,312	3,633	0,76539	SIM
Rc ₅	0,020278245	5,078	3,633	0,69297	SIM
Rc ₆	0,041473407	3,995	3,708	0,56276	SIM
Rc ₇	0,035497256	4,242	3,708	0,56280	SIM
Rc ₈	0,004242788	8,355	3,633	0,78833	SIM
Rc ₉	0,002578921	9,655	3,633	0,81139	SIM

Os modelos Rc₁, Rc₂ e Rc₉ foram os mais representativos, pois possuem os valores de R² mais elevados e o F calculado teve um valor bem maior que o F tabelado. Mesmo sendo desprezados os termos com efeitos menos expressivos, o modelo Rc₁ apresentou uma correlação linear muito forte (R² entre 0,9 e 1). Já os modelos Rc₂, Rc₃, Rc₄, Rc₈ e Rc₉ apresentaram uma correlação forte (R² entre 0,7 e 0,89), e por fim os modelos Rc₅, Rc₆ e Rc₇ apresentaram uma correlação moderada (R² entre 0,4 e 0,69).

Após a supressão dos termos pode-se obter então os modelos finais de remoção percentual de corante (Tabela 8).

Tabela 4 - Modelos Finais de Remoção de Corante Reativo Azul 5G

Pontos de Amostragem	Equação
1	$Rc_1 = 9,93 + 6,93 X_1 + 5 X_1^2 + 6,92 X_2 + 7,96 X_1 X_2$
2	$Rc_2 = 16,08 + 6,6 X_1 + 7,85 X_1^2 + 7,45 X_2 + 10,41 X_1 X_2$
3	$Rc_3 = 22,63 + 8,13 X_1 + 11,24 X_1^2 + 10,53 X_2 + 9,65 X_1 X_2$
4	$Rc_4 = 39,24 + 11,12 X_1 + 18,23 X_1^2 + 16,47 X_2 + 14,97 X_1 X_2$
5	$Rc_5 = 50,84 + 12,22 X_1 + 19,72 X_1^2 + 21,83 X_2 + 12,01 X_1 X_2$
6	$Rc_6 = 55,03 + 14,18 X_1 + 12,85 X_1^2 + 19,09 X_2$
7	$Rc_7 = 62,56 + 18,06 X_1 + 16,34 X_1^2 - 15,65 X_2$
8	$Rc_8 = 72,56 + 13,29 X_1 + 19,03 X_2 - 18,07 X_2^2 - 10,03 X_1 X_2$
9	$Rc_9 = 76,14 + 12,42 X_1 + 20,54 X_2 - 16,44 X_2^2 - 14,06 X_1 X_2$

Visando validar experimentalmente os modelos ajustados, uma condição foi arbitrariamente escolhida: $X_1 = X_1 = 0,5$ (TRH = 15,15 min e J = 11,78 mA.cm⁻²). O ensaio de validação foi realizado em duplicata nesta condição e os valores de remoção do corante preditos pelos modelos e observados experimentalmente foram comparados com o intuito de se calcular o erro percentual médio e o erro absoluto.



Calculou-se também a remoção de corante observada a partir das absorbâncias obtidas no ensaio de validação (Tabela 5) e os consequentes erros dos modelos.

Tabela 5 - Remoção de corante predita e observada

Pontos	Amostra 1 Rc (%)	Amostra 2 Rc (%)	Média da Remoção Observada (%) - R_{c_o}	Remoção Predita (%) - R_{c_m}	Erro Percentual Médio (E_m)	Erro absoluto ($mg.L^{-1}$)
1	19,35	19,62	19,48	20,09	3,13	0,27
2	20,26	22,42	21,35	27,67	29,60	2,78
3	33,54	39,28	36,43	37,18	2,06	0,33
4	51,82	54,72	53,28	61,33	15,11	3,54
5	82,22	82,49	82,36	75,80	7,96	2,89
6	88,86	88,41	88,63	74,87	15,52	6,05
7	91,30	92,01	91,66	67,85	25,97	10,47
8	93,65	92,54	93,09	81,66	12,28	5,03
9	89,15	88,73	88,94	85,00	4,43	1,73

Os modelos tiveram remoção menor do que a predita dos pontos 1 ao 4, já para os pontos 5 a 9, a remoção experimental foi superior a predita (Figuras 2 e 3).

Figura 2 - Remoção percentual predita e observada versus distância

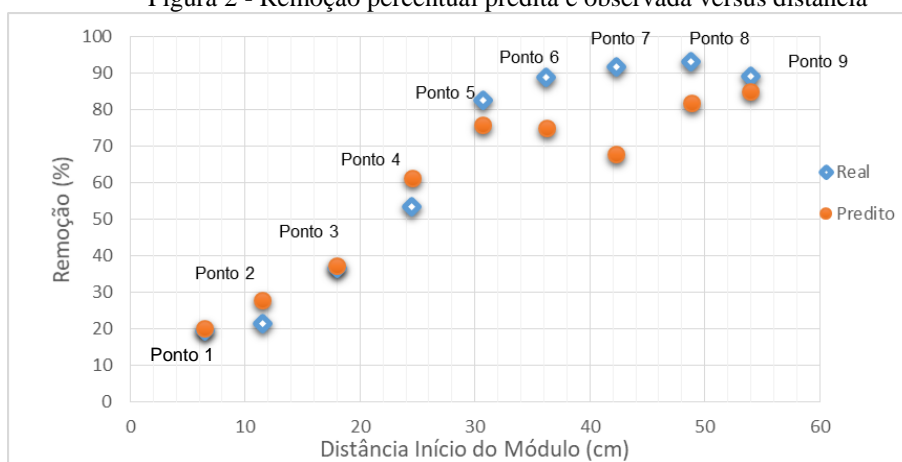
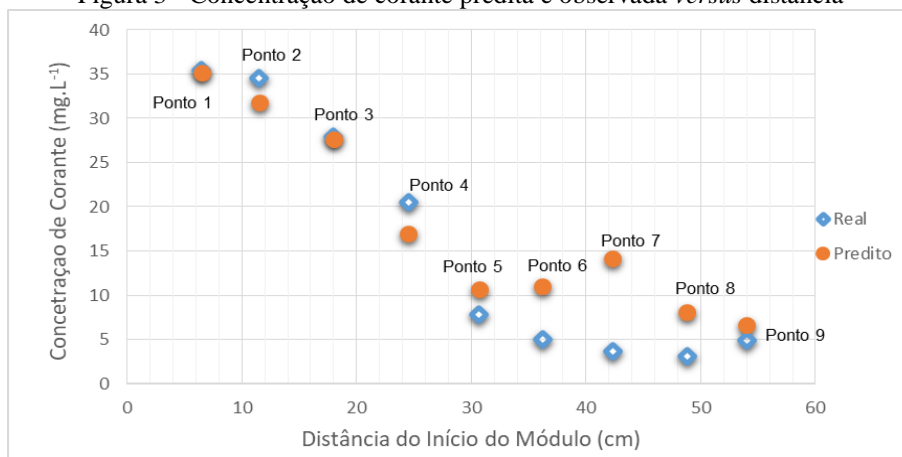


Figura 3 - Concentração de corante predita e observada versus distância





Analisando as Figuras 2 e 3 pode-se notar que o perfil de concentração descrito pelos modelos se aproximou do perfil observado experimentalmente, em que os pontos 1 e 3 praticamente se sobrepõem em ambos os gráficos, evidenciando os menores erros percentuais. Apesar da remoção percentual ter apresentado erro percentual médio elevado nos pontos 2 e 7, as diferenças de concentração para tais pontos são de apenas 3 e 10 mg.L⁻¹.

O modelo 9 (Rc₉) foi o que teve o melhor desempenho, com um erro percentual de 4,43% e correlação de R² de 0,81139, considerada forte. Observando o perfil de remoção do corante Azul 5G ao longo do reator eletroquímico, é possível perceber que a partir do ponto 5 ou 6, o tratamento alcança a estabilidade, a níveis altos de remoção. Sendo assim, na ausência de dados experimentais de remoção do corante seria possível estimar a mesma através do perfil predito pelos modelos ajustados, e avaliar a extensão necessária do reator para uma dada remoção de corante.

4 Conclusão

Por meio dos resultados obtidos foi possível traçar o perfil unidimensional de concentração do corante reativo Azul 5G, obtendo-se as remoções percentuais em cada ponto de amostragem, bem como, se obter uma matriz de modelos empíricos capazes de prever a remoção de corante ao longo do reator eletroquímico.

Os testes estatísticos (ANOVA e Teste F) demonstraram que os modelos Rc₁, Rc₂ e Rc₉ se ajustaram melhor a este estudo, sendo que, para os testes de validação, os menores erros percentuais médios foram obtidos para os modelos Rc₁, Rc₃ e Rc₉.

Notou-se que o ferro sobrenadante, resultante da oxidação dos eletrodos, presente nas amostras a partir do ponto 6 podem ter inferido na determinação da concentração e consequentemente na remoção percentual de corante. Os modelos obtiveram resultados satisfatórios em alguns pontos, sendo possível utiliza-los na determinação do número de pares de eletrodos necessários para a remoção desejada de corante, ou ainda, se ajustar valores de TRH para a área útil dos eletrodos empregados. É possível também analisar qual a extensão necessária do reator para se obter uma dada remoção, pela simples substituição de valores de TRH e J preestabelecidos nos modelos, possibilitando a retirada de pares de eletrodos após o ponto que se obteve a remoção desejada, favorecendo a economia de material.

Referências

CERQUEIRA, A.; RUSSO, C.; MARQUES, M. R. C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo, v. 26, n. 4, dez. 2009.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta Indica como Adsorvente**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2006.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent e A Review. **Journal of Environmental Management**, 2013.

VERMA, A. K. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode. **Journal of Water Process Engineering**, 2017.

ZAROUAL, Z.; AZZI, M.; SAIB, N.; CHAINET, E.. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. **Journal of Hazardous Materials**, 2006.