



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO PROCESSO UV/H₂O₂ NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Y. S. M. FREITAS¹, Y. C. MENDES², A. B. DOS SANTOS³, M.E.R. SILVA¹

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Departamento da Construção Civil

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Departamento de Química

³ Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental

E-mail para contato: yannemesquita@hotmail.com

RESUMO - O objetivo desse trabalho foi realizar uma otimização multivariada do processo oxidativo avançado do tipo UV/H₂O₂ na descoloração de efluente têxtil. Utilizou-se um fotoreator com volume útil de 400mL e lâmpada UV com potência de 60W. Todos os experimentos foram realizados em regime de batelada com recirculação, seguindo as condições pré-estabelecidas no planejamento fatorial. Os resultados mostraram que as condições ótimas das variáveis do processo UV/H₂O₂ para a remoção de 95% da cor do efluente têxtil foram: pH 3,5; [H₂O₂] 1164 mg/L e 81 min de reação. Entretanto, as condições obtidas pela maximização da eficiência e minimização do custo operacional do processo (correção do pH, custo energético e custo dos reagentes) foram alteradas para: pH 3,3; [H₂O₂] 1500 mg/L; 54min com redução de 10% no custo operacional. Assim, os resultados obtidos nesse estudo evidenciam a importância da inclusão do custo como variável resposta nos processos de otimização.

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um importante setor econômico no mundo, tendo sido responsável por 2,5% das exportações mundiais, o que corresponde a um montante de US\$ 306 bilhões (WTO, 2014). No Brasil, essa indústria tem sido bastante relevante no desenvolvimento do país, sendo o Ceará o Estado nordestino que mais tem atraído empresas têxteis (Viana, 2005). Assim, com a crescente demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, observou-se um crescimento proporcional na geração de efluentes, por meio dos quais grandes quantidades de corantes e outros produtos químicos são descartados nas águas superficiais.

O descarte de efluentes coloridos no meio ambiente é indesejável não somente por afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases dos corpos hídricos, mas também por muitos corantes e seus subprodutos serem tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (Weisburger, 2002).

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



Nos últimos anos, tem sido muito investigado os Processos Oxidativos Avançados (POAs), onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que se sabe como tratá-los) (Liu *et al.*, 2007; Panizza e Cerisola, 2001).

Esses processos oxidativos são baseados na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são espécies altamente oxidantes. Além disso, são processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Os POAs podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.

A utilização de sistemas homogêneos de fotodegradação tais como UV/ H_2O_2 e $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Foto-fenton) tem atraído muita atenção em virtude de suas elevadas eficiências na oxidação de variados poluentes incluindo os corantes (Elmorsi *et al.*, 2010).

A maioria dos estudos reportados na literatura avalia o efeito de cada variável independentemente, mantendo-se constante as outras variáveis. Entretanto, essa abordagem não é eficiente, uma vez os efeitos sinérgicos e antagonísticos entre as variáveis não são levados em consideração (Peralta-Zamora; Morais; Nagata, 2005; Elmorsi *et al.*, 2010).

Recentemente, os sistemas multivariados de otimização têm ganhado bastante força, demonstrando a sua utilidade nos mais variados campos do conhecimento. Dentro deste contexto, destaca-se os estudos envolvendo processos biotecnológicos, sínteses orgânicas, psicologia, processos químicos e, o que nos parece mais importante, otimização de processos industriais (Peralta-Zamora; Morais; Nagata, 2005; Shu; Chang; Fan, 2004).

O planejamento fatorial é uma técnica na qual as variáveis de interesse, que apresentam influências significativas na resposta do fenômeno estudado, são avaliadas conjunta e simultaneamente. Assim, é representado por um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo (Button, 2005).

Entre os benefícios do uso de planejamento fatorial destacam-se: redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade de informação; estudo simultâneo de diversas variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios e elaboração de conclusões através de resultados qualitativos (Button, 2005).

Dessa forma, o presente trabalho objetivou realizar um estudo de otimização multivariada do processo oxidativo avançado do tipo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) na degradação de efluente têxtil utilizando o planejamento fatorial.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

O efluente utilizado nesse experimento foi coletado em uma indústria de tingimento de malhas localizada na cidade de Fortaleza-CE.

O reagente empregado no processo de oxidação avançada foi o peróxido de hidrogênio - H_2O_2 (35%) (Dinâmica). Na correção do pH das amostras utilizou-se uma solução de H_2SO_4 (5M).

O fotoreator utilizado foi confeccionado em geometria anelar, composto por um tubo de quartzo, que possibilita a transmissão das radiações UV pelas suas paredes. Na região central do tubo foi instalada uma lâmpada (UV-C) da marca Phillips, com comprimento de onda $\lambda = 254$ nm e potência de 60W, como mostrado na Figura 1. O volume útil do fotoreator é de aproximadamente 400 mL. O sistema possui uma bomba peristáltica que realiza a recirculação do efluente, melhorando a homogeneização das amostras no fotoreator e facilitando a ação da radiação ultravioleta na camada líquida.

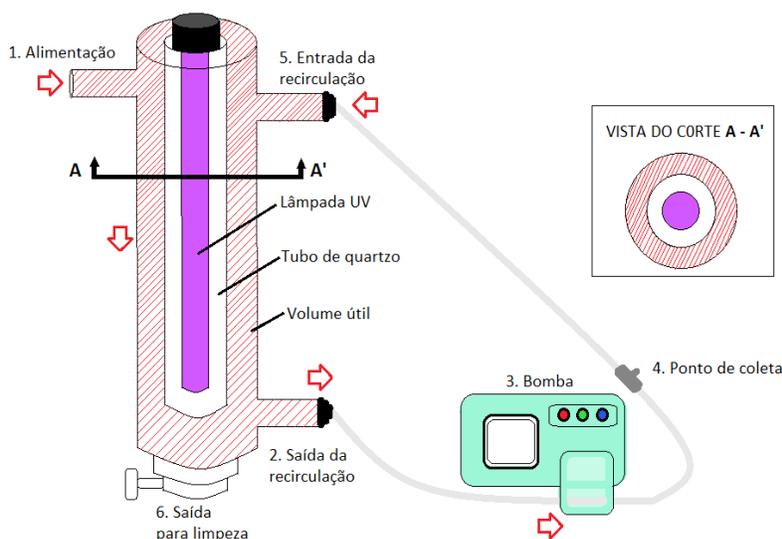


Figura 1 – Ilustração do fotoreator utilizado na pesquisa.

2.2. Procedimento Experimental

Os ensaios da aplicação do processo UV/H₂O₂ na descoloração do efluente têxtil foram realizados no fotoreator descrito no item anterior. Todos os experimentos foram conduzidos em regime de batelada com recirculação e em temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, atendendo às condições estabelecidas no planejamento fatorial.

O pH do efluente têxtil, quando necessário, foi ajustado utilizando-se soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄). A concentração de H₂O₂ (peróxido de hidrogênio, 35%) adicionada às amostras, assim como tempo de reação, variaram de acordo com as condições pré-estabelecidas para os experimentos.

2.3. Análises

Para avaliar a remoção de cor ao longo do processo oxidativo UV/H₂O₂, a cor era determinada fotometricamente (HACH DR6000). As absorvâncias das amostras eram lidas no comprimento de onda (λ) de 542 nm. Esse comprimento de onda foi identificado a partir da análise de varredura do efluente têxtil na faixa visível do espectro de absorvância (350 – 700 nm). A eficiência de remoção de cor era determinada pelo decréscimo de absorvância obtida no pico de absorção da amostra.

O planejamento fatorial dos experimentos foi realizado utilizando-se o programa estatístico STATGRAPHICS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A descrição dos experimentos e a relação entre os seus valores experimentais reais e codificados estão descritos na Tabela 2. Vale ressaltar que os ensaios foram realizados de forma aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos. As variáveis independentes utilizadas foram: o pH do meio (A), a concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (B) e o tempo de reação (C). Foram analisadas duas variáveis dependentes ou variáveis-resposta, a porcentagem da remoção de cor do corante e o custo de operação do sistema. Vale destacar que na composição do custo de operação foram incluídos os seguintes itens: custo com correção do pH, custo do peróxido de hidrogênio e custo energia com a lâmpada UV (60W), ambos determinados para o tratamento de $1m^3$ de efluente.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados dos ensaios de otimização do processo (UV/ H_2O_2) na descoloração do efluente da indústria de tingimento.

Tabela 2. Matriz de Delineamento do planejamento fatorial na otimização do processo UV/ H_2O_2 para a remoção de cor.

Ensaio	Fatores			Variável-Resposta	
	(A) pH	(B) [H_2O_2] (mg/L)	(C) Tempo	Remoção de cor (%)	Custo (R\$/ m^3)
1	3	500	30	70,9	100,41
2	10	500	30	57,4	71,90
3	3	1500	30	92,2	158,02
4	10	1500	30	79,5	132,10
5	3	500	90	92,9	186,60
6	10	500	90	79,5	155,49
7	3	1500	90	97,5	244,21
8	10	1500	90	95,3	215,69
9	6,5	1000	60	87,5	151,57
10	6,5	1000	60	86,6	148,98
11	6,5	1000	60	86,7	148,98

As remoções de cor obtidas nos ensaios variaram de 57,4 a 97,5%, referentes às condições estabelecidas nos ensaios 2 e 7, respectivamente. De acordo com os resultados apresentados para a variável resposta custo, observa-se que o maior custo operacional foi obtido no experimento 7, no qual obteve-se maior eficiência de remoção de cor. Além disso, observou-se que os menores custos foram verificados nas condições operacionais do experimento 2, cuja eficiência foi a menor dentre os ensaios realizados.

Nos ensaios 9, 10 e 11 estão definidos os pontos centrais do planejamento experimental e representam o nível de reprodutibilidade do processo. Desses ensaios foi obtido o desvio padrão de 0,53%.

Na Figura 2 é apresentado o diagrama de Pareto, no qual é possível verificar, dentre os fatores estudados, quais são relevantes na descoloração do efluente têxtil.

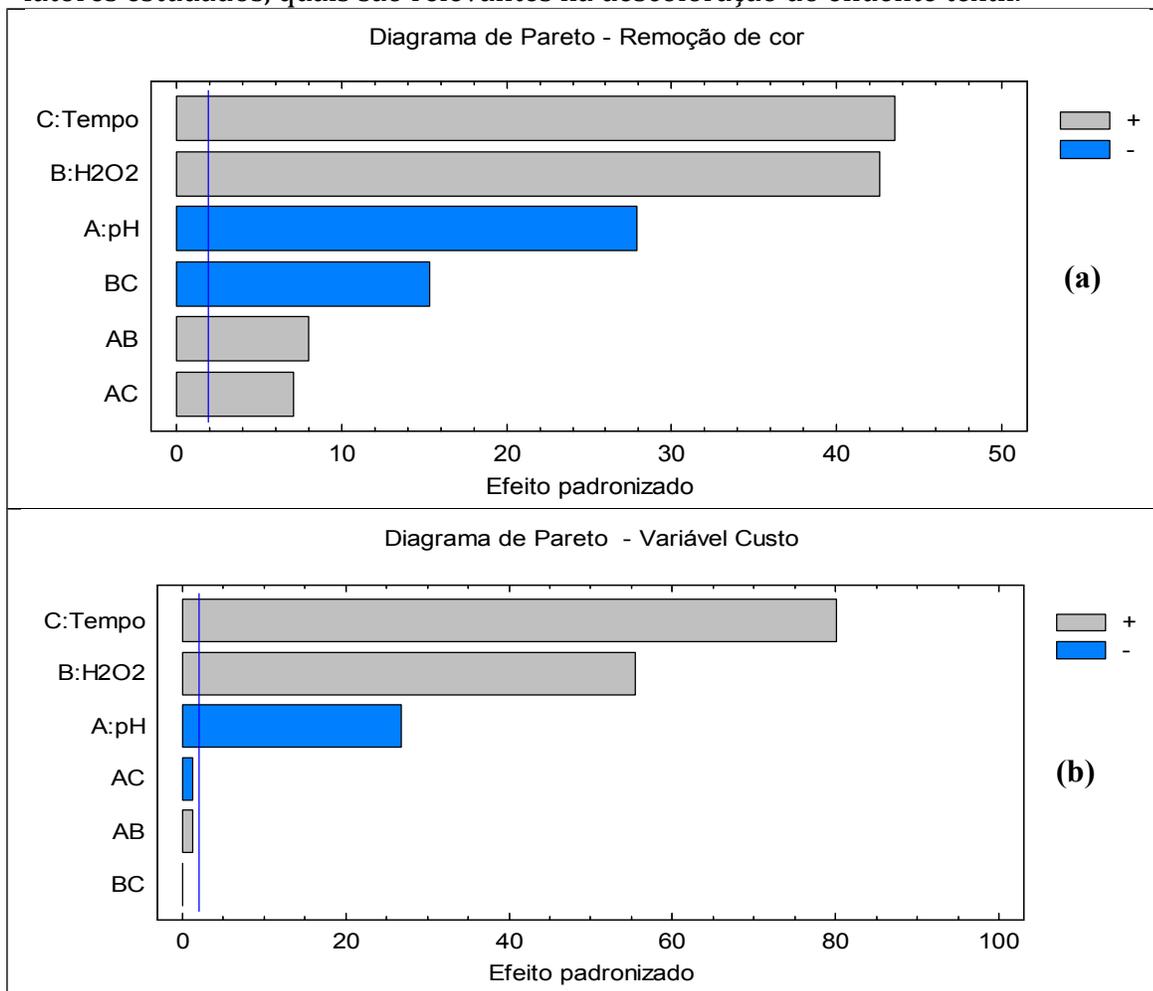


Figura 2 – Diagrama de pareto para o processo UV/H₂O₂ das variáveis independentes.

De acordo com a Figura 2, verifica-se que dentre as variáveis independentes estudadas, todas apresentaram significativa relevância nas variáveis dependentes (remoção de cor e custo). Vale destacar que, para as condições operacionais utilizadas, o aumento do pH afetou de forma negativa a remoção de cor e o custo do processo. Já o aumento do tempo de exposição e da concentração de H₂O₂ provocaram elevação da eficiência do processo e também aumento no custo total de operação. Dentre os efeitos secundários na variável custo, pode-se desprezar os efeitos conjugados dos fatores AC, AB e BC.

Elmorsi *et al.* (2010) não evidenciaram influência significativa do pH do meio na eficiência de remoção do corante azo MR73 através do processo UV/H₂O₂. No entanto, esses autores destacaram que a presença do H₂O₂ pode tanto contribuir como também inibir o processo, uma vez que elevadas concentrações de H₂O₂ podem consumir os radicais OH gerados no meio. Ressaltando-se a necessidade de otimização do processo.

Assim, diante dos resultados apresentados no presente trabalho, em nenhum ensaio foi verificado excesso de peróxido de forma a provocar efeito inibitório do processo de descoloração do efluente têxtil. Além disso, verificou-se que as condições ácidas, aparentemente, favoreceram a formação de radicais hidroxilas no meio e portanto, maiores taxas de remoção de cor foram obtidas.

Na Equação 1 é mostrado o modelo de primeira ordem reparametrizado para a descoloração do efluente têxtil durante o processo de oxidação do UV/H₂O₂. Vale ressaltar que os parâmetros estatisticamente não significativos foram eliminados do modelo (mencionados anteriormente) e que o coeficiente de regressão (R²) obtido do modelo foi de 96,7%.

$$\text{Remoção de Cor (\%)} = 60,6282 - 3,10714*(A) + 0,0218786*(B) + 0,38131*(C) + 0,000857143*(A)*(B) + 0,012619*(A)*(C) - 0,000191667*(B)*(C) \quad \text{equação (1)}$$

Na Equação 2 é mostrado o modelo de primeira ordem reparametrizado para a variável custo operacional durante o processo de oxidação do UV/H₂O₂. Nesse modelo foi obtido um coeficiente R² = 99,7%

$$\text{Custo do Processo (R\$/m}^3) = 38,4876 - 4,07214*(A) + 0,0565*(B) + 1,45507*(C) \quad \text{equação (2)}$$

Na Tabela 3 são apresentadas as condições ótimas de operação do processo UV/H₂O₂ para manter a eficiência de remoção em 95%. Ressalta-se que essas condições otimizadas foram obtidas pelo programa estatístico STATGRAPHICS, sendo permitida a otimização para qualquer valor estimado para a variável resposta.

Tabela 3: Condições ótimas das variáveis do processo UV/H₂O₂ para a remoção de 95% da cor do efluente têxtil.

Fator	Baixo	Alto	Ótimo	Custo do Processo (R\$/m ³)
pH	3	10	3,5	
H ₂ O ₂ (mg/L)	500	1500	1164	207,12
Tempo (min)	30	90	81	

A partir desses resultados, verificou-se que as condições otimizadas para a remoção de 95% da cor do efluente têxtil foi: pH = 3,5; [H₂O₂] = 1164 mg/L e Radiação UV = 81 W. Ressalta-se que, para essas condições otimizadas, o custo total de operação, representado através da equação 2, foi de R\$ 207,12 para cada m³ de esgoto tratado. De acordo com o modelo obtido para otimizar a eficiência de remoção de cor (equação 1), é possível estabelecer diferentes condições operacionais (pH, [H₂O₂] e tempo de reação) para atingir uma eficiência desejada. Dessa forma, buscou-se obter através do programa estatístico um ponto de maximização de eficiência do sistema e de minimização do custo de operação. Esse procedimento é conhecido por otimização de múltiplas respostas.

Tabela 4: Otimização através da maximização da eficiência em 95% e minimização do custo do processo.

Fator	Baixo	Alto	Ótimo	Custo do Processo (RS/m ³)
pH	3,0	10,0	3,3	
H ₂ O ₂	500	1500	1500	188,54
Tempo	30	90	54	

Na Tabela 4 é apresentada a condição operacional definida para o sistema fotoquímico remover 95% da cor do efluente no menor custo possível. Nessa condição, o custo operacional obtido foi cerca de 10% inferior ao encontrado através da otimização sem incluir a variável custo. Assim, esses resultados, embora preliminares, demonstram a importância da inclusão da variável resposta custo nos processos de otimização multivariada.

Na Figura 3 são apresentados os efeitos simultâneos das variáveis principais na remoção de cor do efluente. Nesse gráfico é possível evidenciar a importância de cada fator na resposta do processo. Verifica-se que as maiores remoções são obtidas com elevadas concentrações de H₂O₂ e baixos valores de pH.

Vale destacar que a grande vantagem da aplicação do modelo obtido através da otimização multivariada é atingir uma eficiência de remoção desejada através de diversas condições operacionais.

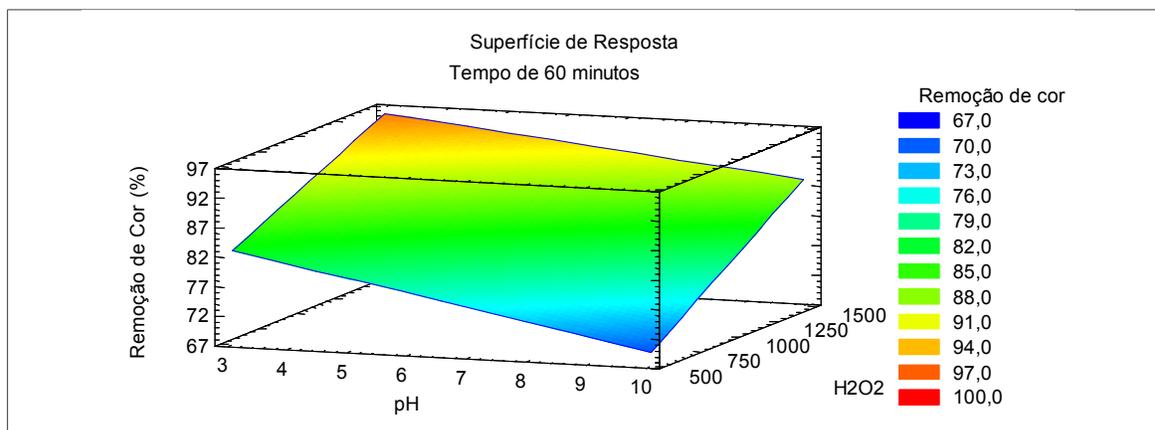


Figura 3: Superfície de resposta para a remoção de cor do efluente Têxtil através do processo UV/H₂O₂.

4. CONCLUSÕES

Os estudos de otimização mostraram que para o processo H₂O₂/UV foram obtidas elevadas remoções dos corantes, evidenciando o potencial de aplicação desse processo.

Verificou-se que dentre as variáveis independentes estudadas todas se mostraram relevantes nas variáveis respostas (remoção de cor e custo operacional), e que o tempo de reação foi o fator de maior relevância na descoloração no processo fotoquímico a 5% de significância.



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

Os estudos de otimização mostraram que para a remoção de 95% da cor do efluente, as condições ótimas do processo nos limites estudados foram: pH = 3,5, H_2O_2 = 1164 e tempo de 61 min. Com a inclusão da variável custo ao modelo de otimização, observou-se que as condições ótimas foram alteradas com redução em cerca de 10% no custo operacional do processo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao IFCE e UFC pelas bolsas de iniciação científica e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo suporte financeiro (Processo 459163/2014-0 do Edital Universal).

6. REFERÊNCIAS

- BUTTON, S. *Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados*. 2005. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- ELMORSI, T. M.; RIYAD, Y. M.; MOHAMED, Z. H.; HASSAN M.H.; BARY, A. *Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H_2O_2 /UV and photo-Fenton treatment*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 352–358, 2010.
- LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C. S.; YEH, R. Y. L.; HUNG, H. T. *Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes*. *Dyes and Pigments*, v. 73, p. 1-6, 2007.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Research*, v. 35, n. 16, p. 3987-3992, 2001.
- PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. *Por que otimização multivariada?* *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.
- SHU, H. Y.; CHANG, M. C.; FAN, H. J. *Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/ H_2O_2 process and optimization of operating parameters*. *Journal of Hazardous Materials*, v. B113, p. 201–208, 2004.
- VIANA, F. L. E. *A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades*. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005. 66p.
- WEISBURGER, J. H. *Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health*. *Mutation Research*, v. 506-507, p. 9-20, 2002.
- WORLD TRADE ORGANIZATION. *International Trade Statistic 2014*. Geneva, 2014. 53 p.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO

