

Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE REMAZOL PRETO B PRESENTE EM ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Caio Matheus Beserra SILVA¹, Rebeca de Almeida SILVA¹, Eudésio Oliveira VILAR²

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campus I, Campina Grande-PB. E-mail: caio.eng.quimico@gmail.com. Telefone: (83) 9612 9906.

² Professor do Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande-PB. E-mail: oliveiravilar@gmail.com.

RESUMO

O setor têxtil corresponde a um dos importantes segmentos da indústria gerador de grande carga poluidora de efluentes líquidos contendo alta toxicidade, DBO e DQO. Diversos processos físico-químicos e biológicos são utilizados no tratamento destes efluentes. No entanto, processos oxidativos avançados (POA) têm demonstrado ao longo dos últimos anos um importante avanço tecnológico no tratamento destes efluentes, dentre os quais se encontram os processos eletroquímicos. Neste trabalho será utilizado um reator eletroquímico de configuração transversal constituído de anodos expandidos dimensionalmente estáveis (DSA® - ® De Nora) e cátodos perfurados de aço-316. A viabilidade do processo será avaliada em taxa de conversão para diferentes concentrações de cloreto, vazão de alimentação e densidade de corrente de eletrólise, a partir de uma carga inicial de corante de 10ppm. O modelo matemático para taxa de conversão teórica para este tipo de reator (PFR – Plug Flow Reactor) será comparada com a taxa calculada experimentalmente. O objetivo desta comparação é obter uma equação característica que possa estimar o desempenho do processo a partir de parâmetros diferentes utilizados no trabalho.

PALAVRAS CHAVE: Oxidação eletroquímica, remoção de corantes, reator PFR.

1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis têm se destacado pela sua alta carga poluidora, por meio de emissão de corantes oriundos dos processos de tingimento, onde são descartados no meio ambiente na forma de resíduos ou lodos, após o tratamento (PELEGRINI, 2006). Apesar de não existir dados estatísticos sobre o nível de poluição causada pelas pequenas e médias indústrias têxteis do interior do estado



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

2 METODOLOGIA

O sistema utilizado possui um reator de configuração transversal constituído de um tubo de acrílico (46 cm de comprimento x 6 cm de diâmetro), de volume de 1,3 L, onde foram instalados paralelamente três eletrodos de aço-inox 316 utilizado como cátodo e quatro eletrodos tipo DSA como ânodo, de dimensões de aproximadamente 4x14 cm. Ao reator foram acoplados os seguintes acessórios: bomba centrífuga SCHNEIDER modelo MCI-EF ½ CV para recirculação da solução, tanque de alimentação com capacidade de 10L, inversor de frequência Mline modelo ML 4.0/1 AC (substituindo uma válvula de controle de alimentação), rotâmetro Conalt Mod 440 (vazão máxima de 1200L/h) e uma fonte de alimentação CA-CC TECTROL Mod. TCA 30-30BR1A.

Utilizou-se uma solução eletrolítica contendo o corante Remazol preto B, na concentração de 10 ppm, Na_2SO_4 a 0,5M como eletrólito suporte e NaCl nas concentrações 0.6, 1.2 e 2.0 g/L, como reagente determinante na eletro-oxidação indireta. A solução foi armazenada em um tanque de alimentação e bombeada através da célula eletroquímica. Foi aplicada a corrente de 3A e vazão de alimentação de 600L/h. Cada eletrólise teve duração de 2 horas e todas foram feitas em duplicada. Para se avaliar o decréscimo da concentração inicial do remazol preto B, foram retiradas 11 alíquotas de amostras de 2 ml para os tempos de 0, 2, 5, 10, 15, 25, 40, 50, 60, 90 e 120 min. As mesmas foram analisadas posteriormente utilizando-se um espectrofotômetro da HITACHI MODELO U-1800 UV-VIS.

Para o estudo da taxa de remoção para um reator de fluxo pistão (PFR), utilizou-se uma equação deduzida de um balanço de massa para um reator de fluxo pistão com recirculação contínua, encontrada na literatura (WALSH, 1993). A equação 1 a seguir expressa a taxa de remoção teórica:

$$X_A^{PFR} = 1 - \frac{C_t}{C_{t0}} = 1 - \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_r} \left[1 - \exp \left(-\frac{k_d \cdot A}{Q_v} \right) \right] \right\} \quad (1)$$



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

O método utilizado nesse trabalho foi o de eletro-redução do ferricianeto em meio alcalino sob regime de controle difusional (COURET, 1992). Uma solução eletrolítica de ferricianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3]$ 0,005 M, ferrocianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4]$ 0,005 M e hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M foi recirculada no reator em eletrólises de 2 horas, feitas em triplicata, variando a vazão de alimentação entre 300L/h e 800L/h.

Como sugerida pela literatura (ELSNER, 1984), para se determinar o coeficiente de transferência de massa num sistema onde na eletrólise ocorra produção de gás, deve-se coletar amostras da solução de Ferri/Ferro antes e depois da eletrólise, e através do método experimental de titulação amperométrica, determinar a concentração da amostra inicial e final, aplicando o valor da variação de concentração na equação 2 calculou-se a corrente limite e a partir desse valor encontrar o coeficiente de transferência de massa, utilizando a expressão 3, a seguir:

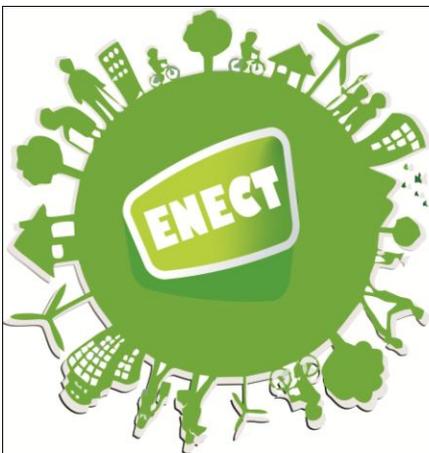
$$I_l = \frac{n \cdot \mathfrak{F} \cdot \Delta C \cdot V}{t} \quad (2)$$

$$k_d = \frac{I_l}{n \cdot \mathfrak{F} \cdot A \cdot C} \quad (3)$$

Com: n = numero estequiométrico de elétrons; I_l = corrente limite de difusão; \mathfrak{F} = constante de Faraday; \bar{C} = concentração média do ferricianeto no seio da solução; k_d = coeficiente de transferência de massa; A = Área eletródica total; ΔC = variação de concentração.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através do espectro de absorbância do corante Remazol Preto B encontrou-se que o comprimento de onda na qual ocorre absorção máxima foi de 601,5 nm.



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Com as alíquotas retiradas das eletrólises e posteriormente analisadas com o espectrofotômetro, encontrou-se os resultados para a variação da concentração do corante utilizando na eletrólise uma corrente de 3 A, vazão de alimentação de 600L/h e tempo total de 120 minutos. A figura 1 mostra a variação de concentração normalizada ou reduzida, para soluções feitas na presença de 0.6, 1.2 e 2.0 g/L de cloreto de sódio, no qual pode-se avaliar a influência deste sal na eletro-oxidação indireta.

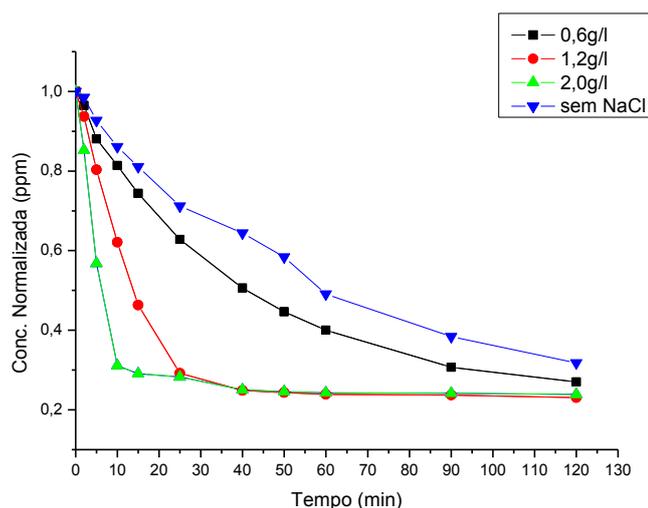


Figura 1 – Curvas de conc. normalizada para diferentes concentrações de NaCl

Analisando os perfis destas curvas, pode-se verificar que a cinética de decaimento é fortemente influenciada pela concentração de cloretos presentes na solução. Foi observado um perfil assintótico para a concentração de 1,2 e 2,0 g/L de cloretos em um tempo de aproximadamente 40 minutos, o qual apresenta um valor de aproximadamente 25% remanescente da concentração inicial do corante.

A taxa de remoção (X_r) em função do tempo de eletrólise é o principal parâmetro de eficiência do processo, e é calculada experimentalmente através da seguinte relação:

$$X_r(t) = \left(1 - \frac{C_t}{C_{t0}}\right) \quad (5)$$



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Onde: C_{t0} = concentração inicial do corante, C_t = concentração em um tempo t e $X_r(t)$ = taxa de remoção no tempo t . Na figura 2 são mostradas as curvas de taxa de remoção ou degradação do Remazol preto B em função do tempo, para diferentes concentrações de cloreto.

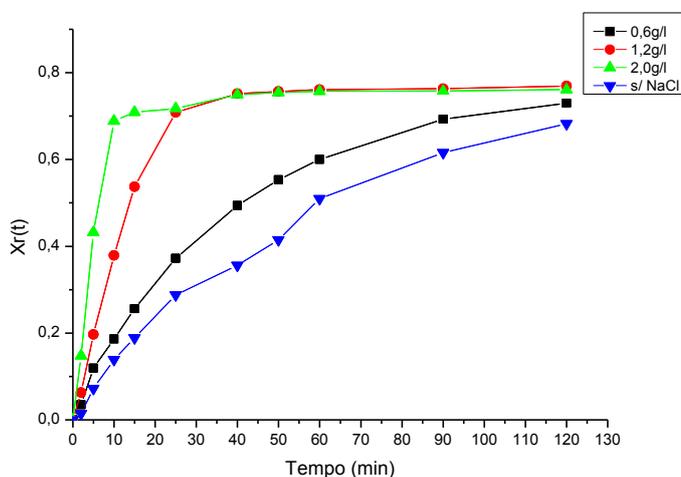


Figura 2 - Eficiência de remoção nas respectivas concentrações de cloreto

Observa-se que para concentrações de 1,2 e 2,0 g/L a curva apresenta um valor máximo de 75% de conversão para um tempo de eletrólise de 40 minutos. Com esses valores entende-se que após os primeiros 40 minutos de eletrólise indireta, a taxa de degradação alcançou seu valor máximo de conversão estabilizando o processo. Também é perceptível que um aumento na concentração de cloreto de sódio de 1,2 para 2,0 g/L não influenciou de maneira a aumentar a degradação do Remazol preto B, obtendo assim, uma mesma taxa de degradação para tempos iguais de eletrólise. Podemos destacar a influência da oxidação indireta levando-se em consideração a redução da taxa de conversão sem a utilização de cloretos (curva azul).



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Para a cinética do processo eletroquímico, foram testados dois modelos a partir do conceito da lei de velocidade integrada, sendo eles o modelo de 1ª e 2ª ordem.

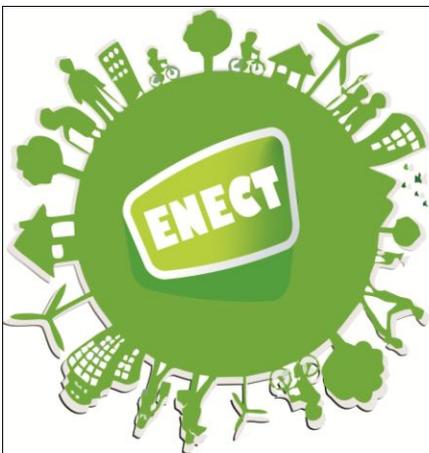
A seguir, a tabela 1 compila os coeficientes de correlação e as constantes cinéticas para o modelo de 1ª e 2ª ordem referente ao modelo cinético de cada curva.

Tabela 1 – Coeficientes dos modelos de 1ª e 2ª ordem

Concentração de NaCl (g/L)	1ª ordem (R ²)	Constante cinética (k/s ⁻¹)	2ª ordem (R ²)	Const. cinética (L . g ⁻¹ . s ⁻¹)
Sem NaCl	0,985	-0,0098	0,991	0,0026
0,6	0,995	-0,0153	0,999	0,0024
1,2	0,997	-0,0505	0,968	0,0094
2,0	0,994	-0,1194	0,927	0,0182

Pode-se observar que para os dois modelos, as constantes cinéticas variaram da mesma maneira com relação à concentração de cloretos, ou seja, a constante para a concentração de 1,2 g/L foi 5 vezes maior com relação a menor concentração. Com relação à variação de 1,2 para 2,0 g/L, a constante cinética do processo apenas dobrou, mostrando que esse aumento não influencia significativamente na velocidade de degradação do corante. Levando-se em consideração os coeficientes de correlação obtidos para cada curva linearizada, referentes aos modelos cinéticos, pode-se verificar que os valores são relativamente próximos, no entanto elegemos o modelo de 1ª ordem devido ao valor médio maior (0,99) encontrado para este modelo.

O comportamento do coeficiente médio de transferência de massa em função da vazão utilizada pode ser explicado pelo regime de escoamento apresentado no reator. Ao se calcular o número de Reynolds, mostrado na tabela 2



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

abaixo, percebeu-se que para as vazões escolhidas no estudo da transferência de massa, o regime de escoamento se encontra numa área de transição (quando o número de Reynolds está entre 2100 e 4000), por isso o perfil não linear da curva obtida. A figura 3 mostra o gráfico entre a relação do coeficiente de transferência de massa e a vazão volumétrica de entrada no reator.

Tabela 2 – Número de Reynolds para as vazões escolhidas

Vazão (L/h)	300	400	500	600	700	800
Re	1832	2443	3054	3665	4276	4887

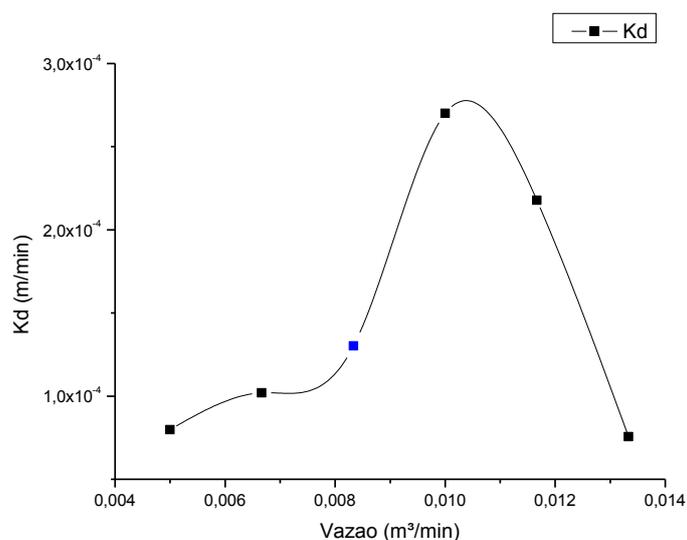
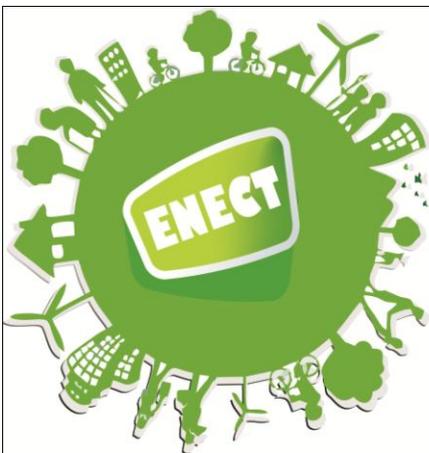


Figura 3 – Coeficiente de transferência de massa versus vazão volumétrica

Percebe-se nesse gráfico que a vazão onde o processo de eletroxidação do corante ocorre ($0,01\text{m}^3/\text{min} = 600\text{L/h}$) o coeficiente médio de transferência de massa é igual a $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$, logo, esse valor de coeficiente médio foi usado para calcular a taxa de remoção teórica através da equação 1 para comparar os percentuais de remoção obtidos experimentalmente com os percentuais calculados pela expressão matemática.



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Para o cálculo do percentual de remoção considerou-se o tempo de eletrólise de 120 min, o tempo de residência do eletrólito no reator de 0,130 min e a vazão de entrada 600L/h.

A figura 4 mostra os perfis das curvas das taxas de conversão experimentais comparadas com a curva obtida com o modelo teórico PFR utilizado.

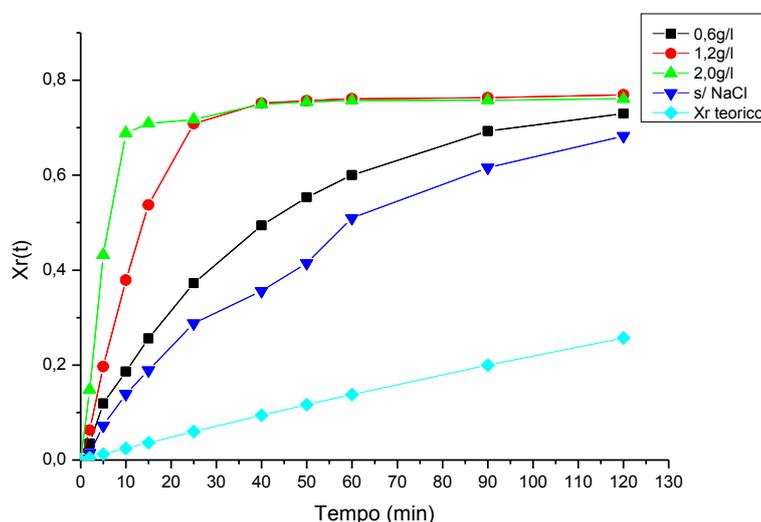


Figura 4 – Taxas de remoção experimentais e teóricas

Como se observa o modelo da taxa de degradação do Remazol preto B não segue o modelo estabelecido teoricamente para um reator PFR sob regime difusional o que indica que a eletroxidação do corante é regida por uma reação faradaica, ou seja que depende da cinética de transferência de carga.

4 CONCLUSÃO

A presença do cloreto de sódio (NaCl) influencia fortemente na cinética de degradação do corante por causa da eletroxidação indireta.

Após aproximadamente 40 minutos observa-se uma degradação de 75% do corante. Variar a concentração de cloreto de sódio de 1,2 g/L para 2,0 g/L resultou

