

PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA E UTILIZAÇÃO DE CLORO LIVRE: UMA ABORDAGEM VIA PLANEJAMENTO

R. ANTONELLI¹, R. F. PIRES¹, GRANATO A. C.¹, G. R. P. MALPASS¹

¹ Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: raissaantonelli@hotmail.com

RESUMO – Este trabalho apresenta a utilização do planejamento de experimentos para quantificar o efeito das variáveis na produção eletroquímica de cloro livre, o qual será utilizado na degradação de poluentes orgânicos juntamente com a luz ultravioleta. A influência das variáveis do sistema (corrente, concentração, espaçamento entre eletrodos e pH) foram investigadas, revelando que a corrente é o parâmetro mais significativo, com influencia positiva na resposta. A segunda mais significativa é a concentração, também com influencia positiva. Já as variáveis espaçamento e pH não mostraram muita influencia na produção de cloro. Também, analisaram-se as interações entre as variáveis, sendo que nenhuma interação manifestou significância no processo. Como trabalhos a finalizar, será necessário a execução do planejamento composto central (PCC) para verificação final das condições ótimas de produção. Cogita-se também a execução da degradação de poluentes orgânicos com as condições ótimas do processo para verificar a sua eficácia.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de um novo produto e/ou processo depende de um grande número de variáveis e o planejamento adequado é indispensável para que resultados confiáveis sejam obtidos e para que análises estatísticas consistentes possam ser realizadas. A metodologia do planejamento experimental, associado à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (BOX *et al.*, 1978). No entanto, segundo Costa e Almeida (2011), para que o uso dessa metodologia atinja os objetivos desejados, é necessário haver uma integração entre o processo, a estatística e o bom senso, tanto da equipe responsável pela montagem dos experimentos, quanto da equipe responsável pela análise estatística e estratégica dos resultados. Neste trabalho foi desenvolvido um planejamento fatorial 2⁴ com uma replica em todos os pontos para analisar as variáveis na produção eletroquímica de cloro livre.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo empregar as técnicas estatísticas de planejamento de experimentos para quantificar o efeito das variáveis na produção eletroquímica de cloro livre.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Utilização de cloro na degradação de poluentes orgânicos

Comparando-se os métodos mais utilizados atualmente na desinfecção da água, os tratamentos com cloro e com hipoclorito são mais eficientes e de menor custo e apresentam a vantagem de possuírem ação residual, o que os difere dos tratamentos por irradiação ultravioleta e por ozônio (Kraft *et al.*, 1999). A remoção de poluentes por métodos eletroquímicos tem recebido um interesse considerável nos últimos anos (Florêncio e Malpass, 2012). O Cloro empregado na desinfecção tem sido utilizado comercialmente de três formas: cloro líquido ou gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio. O cloro gasoso hidrolisa rapidamente em água para formar o ácido hipocloroso, conforme a Equação 1.



O ácido hipocloroso (HOCl) é um ácido fraco tal que as concentrações relativas de ácido e a sua base conjugada são fortemente dependentes do pH (Equação 2). A dissociação de pH 6,5 a 8,5 é incompleta e as duas espécies, HOCl e OCl⁻, estão presentes em pequena concentração (White, 1992). Abaixo de pH 6,5 não ocorre dissociação de HOCl. Acima de pH 8,5 todo ácido se dissocia ao íon hipocloroso. Considerando que o efeito germicida de HOCl é maior do que o de OCl⁻, preferem-se baixos pH para a desinfecção com esse agente.



Em muitos casos, para a degradação eletroquímica ocorrer em uma taxa significativa é necessário adicionar NaCl à mistura da reação, tendo duplo objetivo de: aumentar a condutividade do efluente (eletrólito de suporte) e a produção de Cl₂ no ânodo. O que pode, posteriormente, formar espécies de cloro livre, as quais atuam na remoção de carga orgânica (Malpass et al., 2011). No entanto, o uso de NaCl pode ser problemático com reações subsequentes que podem resultar na formação de subprodutos do Cloro, que podem ser tóxicos e/ou carcinogênicos. A presença de tais compostos podem significativamente aumentar a toxicidade de efluentes tratados. Em estudos anteriores verificou-se que o uso de sais de cloreto de sódio como eletrólito suporte no processo e o emprego simultânea de UV diminuem a formação de organoclorados e reduz, portanto, a toxicidade dos produtos finais observados (Malpass et al., 2011).

3.2. Planejamento de experimentos

Segundo Costa e Almeida (2011), a essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos. Tendo selecionado os fatores importantes, o próximo passo seria avaliar quantitativamente sua influência sobre a resposta de interesse, bem como as possíveis interações de uns fatores com os outros. Para fazer isso com o mínimo de experimentos, podem-se empregar planejamentos fatoriais completos. Sua utilização tem como vantagem, reduz o número de experiências ou repetições e melhorar a qualidade da informação obtida através dos resultados, também, os fatores são analisados simultaneamente, assim, pode-se verificar e quantificar efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse e é possível otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo.

Quando o objetivo principal é otimizar um sistema, ou seja, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta uma técnica conveniente é a metodologia de superfícies de resposta (RSM).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de bancada com fluxo contínuo por meio de uma bomba dosadora peristáltica (Marca: Milan equipamento científicos; Modelo 202). A célula é composta por dois eletrodos um de Ti (contra eletrodo) e um eletrodo de trabalho de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (De Nora, Brasil) com área de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^2$. A corrente elétrica foi fornecida por uma fonte estabilizada (Minipa MPL-1303M). A célula foi feita com vários espaçadores de Viton e Teflon, conforme a Figura 1.

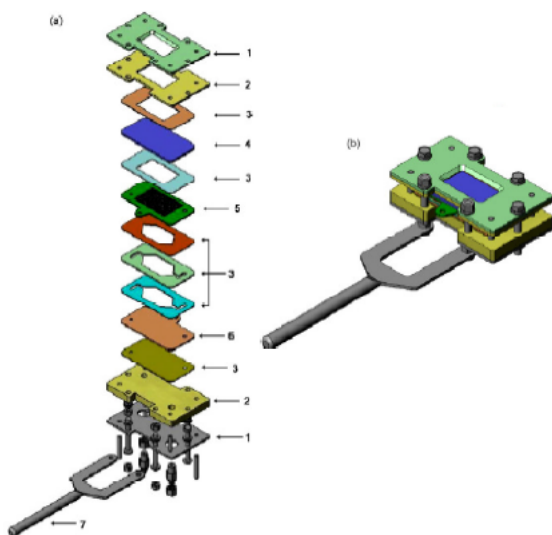


Figura 1 – Representação esquemática da célula eletroquímica em fluxo: (a) Visão explodida: (1) Chapa externa de aço; (2) Espaçadores de Teflon; (3) Espaçadores de Viton; (4) Janela de quartzo; (5) Rede de Ti (contra eletrodo); (6) Eletrodo de trabalho e (7) Suporte. (b) Célula montada.

Preparou-se inicialmente as soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) conforme especificadas as concentrações pelo planejamento experimental ²⁴. Em seguida, regulou-se o pH das soluções com auxílio de um phmetro. Posteriormente, ajustou-se o espaçamento da célula eletroquímica com auxílio de um paquímetro e, também, a corrente da fonte através de um amperímetro. O circuito foi ligado e depois de decorridos 30 minutos de reação retirou-se uma amostra para posterior quantificação de cloro livre produzido. Esta quantificação foi realizada por um método indireto através da titulação iodometria. Um volume de amostra de 1 mL foi retirado do processo após decorridos 30 minutos, e foi transferido para um erlenmeyer. Adicionou-se 5 mL de ácido acético e 10 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se cerca de 1g de KI estimado com uma espátula, a solução apresentou uma cor amarelada, onde, longe da luz solar direta, titulou-se com a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até a cor amarela do iodo quase ser descarregada. Posteriormente, adicionou-se o indicador de amido e titulou-se até que a cor azul esteja descarregada, ficando com uma tonalidade esbranquiçada. Anotou-se o volume gasto na titulação para posteriores cálculos, e assim, descobrir a produção de cloro livre pela célula eletroquímica. Vale salientar que a titulação foi realizada rapidamente, logo após a coleta da amostra e, também, sempre mantendo agitação.

Um total de 32 experimentos foram realizados de acordo com um planejamento fatorial de 2^4 (dois níveis e quatro variáveis) e com replica em todos os pontos. Os valores correspondentes aos níveis deste processo foram escolhidos utilizando o bom senso da equipe, como também, as limitações físicas dos equipamentos, os quais estão apresentados na Tabela 1. O delineamento experimental e análise de dados foram feitos usando o software STATISTICA.

Tabela 1 – Fatores variáveis com os valores codificados e reais.

Variáveis	Símbolos	Valores reais dos níveis codificados	
		-1	+1
Espaçamento (mm)	X1	3,90	7,35
Corrente (A)	X2	0,05	0,15
Concentração de NaCl (mol/L)	X3	0,1	1
pH	X4	3	11

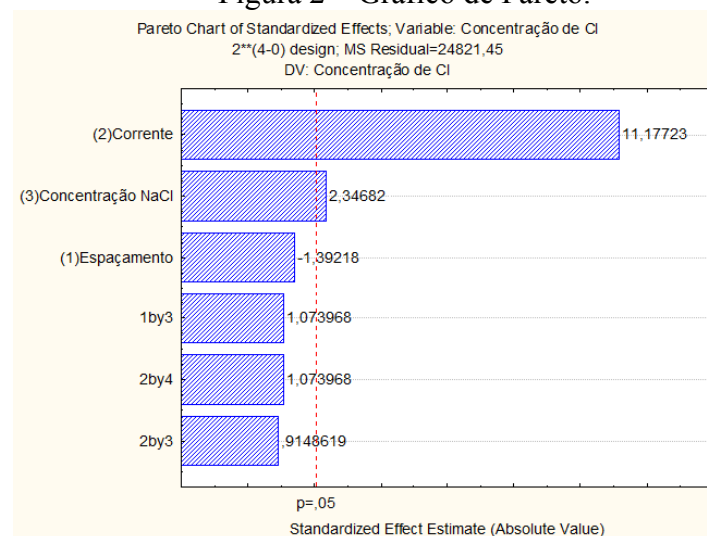
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a análise das variáveis independentes e dependentes foi adotado um intervalo de confiança 95%. O modelo simplificado obtido é expresso pela Equação 3.

$$[Cl] = 967,12 - 38,8X_1 + 311,3X_2 + 65,4X_3 + 29,9X_1X_3 + 25,5X_2X_3 + 29,9X_2X_4 \quad (3)$$

Para realização da análise das variáveis com efeitos mais significativos, plotou-se o gráfico de Pareto (Figura 2).

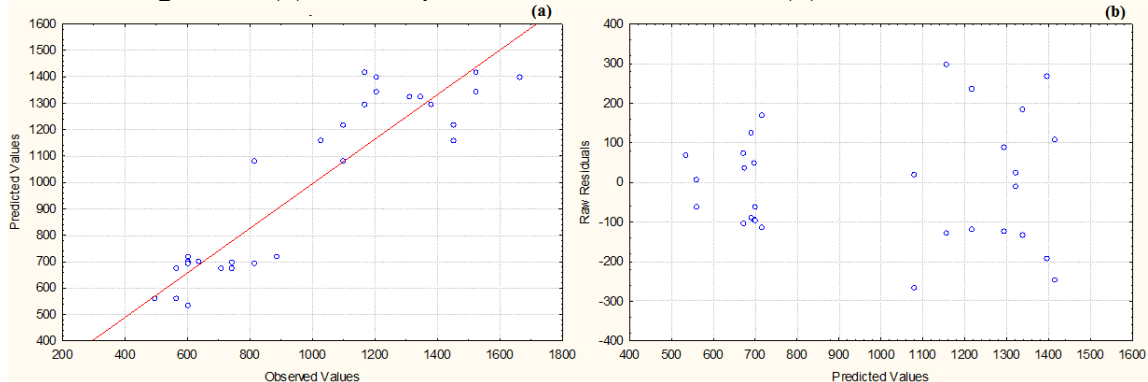
Figura 2 – Gráfico de Pareto.



Vê-se que o efeito do coeficiente linear X2 (corrente) tem grande significância positiva no processo. Também, X3 (concentração de NaCl) se mostra um pouco significativo. Já a variável X1 (espaçamento) não aparenta significância para o intervalo de confiança de 95%, apresentando um comportamento negativo. Os termos eliminados e que se mostraram

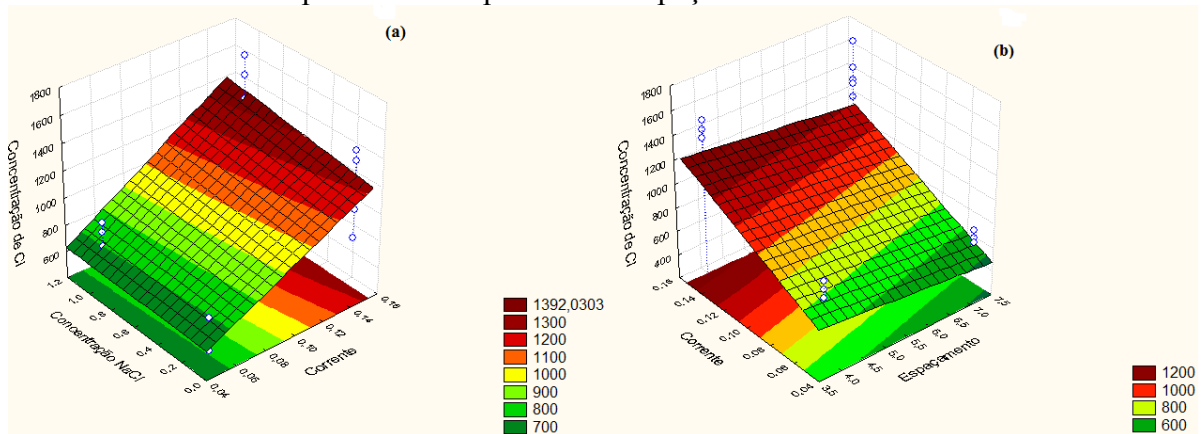
estatisticamente insignificantes foram as interações entre X1X2 (espaçamento e corrente), X1X4 (espaçamento e pH) e X3X4 (concentração de NaCl e pH), e também a variável X4 (pH). Plotou-se, também, o gráfico dos valores preditos versus os observados, para analisar o ajuste do modelo assim como, o gráfico dos resíduos (Figura 3).

Figura 3 – (a) Valores preditos versus observados. (b) Gráfico dos resíduos.



A partir dos gráficos verifica-se que o modelo é apropriado para análise dos dados e que as suposições são verdadeiras, pois os valores variam aleatoriamente em torno de zero, não observando nenhuma tendência. Em seguida plotou-se as superfícies de resposta das variáveis que se mostram mais significativas (Figuras 4).

Figura 4 – (a) Superfície de resposta entre corrente e concentração de NaCl. (b) Superfície de resposta entre espaçamento e corrente.



Pela análise da superfície de resposta é visto que quanto maior o valor da corrente maior o valor da resposta estudada, sendo que a melhor resposta é para o maior valor de concentração de NaCl e o menor valor de espaçamento.

6. CONCLUSÃO

O Design fatorial salienta que a variável mais significativa na produção de cloro residual é a corrente, a qual apresenta influência positiva. Já a segunda variável significativa é a concentração de NaCl, também com influencia positiva na resposta. As variáveis

espaçamento e o pH não mostram muita influencia na repostagem. Nenhuma interação entre as variáveis manifestaram significância na produção de cloro residual. Trabalhos a finalizar: Doravante, será necessário a execução do planejamento composto central (PCC) para verificação final das condições ótimas de produção por métodos eletroquímicos de cloro livre. Também será apresentada a degradação de poluentes orgânicos com as condições ótimas do processo para verificar a sua eficácia.

7. REFERÊNCIAS

- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. e HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building*. New York, Wiley, 1978.
- COSTA, M. C. B. A; ALMEIDA, C. R. R. *A importância do ensino da ferramenta de planejamento fatorial para estudantes de engenharia*. In: Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, 39., 2011, Blumenau. Anais...Blumenau, 2011.
- FLORÊNCIO, T.M.; MALPASS, G.R.P. *A Brief Explanation about Environmental Licenses in Brazil*. The Nexus. American Chemical Society. Sept/Oct. 2012.
- KRAFT, A.; STADELMANN, M.; BLASCHKE, M.; KREYSIG, D.; SANDT, B.; SCHRODER, F.; RENNAU, J., 1999, *Electrochemical water disinfection, Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions*, Journal of Applied Electrochemistry, 29, 861-868.
- MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; SANTOS, R.L.; VIEIRA, E.M.; MOTHEO, A.J. *Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl*. Environmental Chemistry Letters, v. 1, p. 1, 2011.
- WHITE, G.C. (1992). *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Nova York, Van Nostrand Reinhold, v.3.