

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA AMBIENTAL**

EDILAINE CARDOSO DANTAS REGHINI

**MODELAGEM EMPÍRICA DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO EM UM
REATOR ELETROQUÍMICO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE
TÊXTIL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2017

EDILAINE CARDOSO DANTAS REGHINI

**MODELAGEM EMPÍRICA DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO EM UM REATOR
ELETROQUÍMICO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheira
Ambiental, da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng

MEDIANEIRA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Medianeira
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

MODELAGEM EMPÍRICA DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO EM UM REATOR ELETROQUÍMICO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

por

EDILAINE CARDOSO DANTAS REGHINI

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado às 8 horas no dia 23 de junho de 2017, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Eduardo Eyng
Orientador

Prof. Dr. Laércio Mantovani Frare
Membro Titular

Prof. Dr. Fábio Orssatto
Membro Titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela sua imensa generosidade em encaixar as coisas no tempo certo e me proporcionar saúde, força e fé para superar todas as dificuldades encontradas ao longo desse tempo distante de meus familiares.

A minha família por ser meu suporte em momentos difíceis e meu incentivo em momentos de conquista, que me faz entender que tudo é possível quando não temos medo de nos arriscar e nos esforçar para superar desafios.

Em especial a minha irmã Edivania Cardoso Reghini que esteve presente e me serviu de exemplo de persistência e força de vontade para ultrapassar barreiras pessoais e me manter firme na busca de meus objetivos.

A toda família Valim Dias Xavier, por serem uma família para mim, me acolhendo como membro de sua família.

Em especial a Leonardo Dias Xavier pelo amor, companheirismo, amizade, apoio e por ter tornado essa jornada muito menos difícil.

A equipe do retiro Getsêmani, por terem me proporcionado crescimento pessoal, espiritual, amigos incríveis e me mostrarem outra forma de ver e sentir.

A todos meus colegas de graduação pelos momentos de suporte, brincadeiras, amizade e todo carinho proporcionado a mim.

A todos os professores que contribuíram para minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Eduardo Eyng, por partilhar seu conhecimento e servir de inspiração profissional não só para mim, mas para muitos de seus alunos. E em especial pela paciência, disponibilidade e confiança depositada em mim durante o tempo de orientação.

Por fim, todos que se fizeram presentes durante a jornada acadêmica e contribuíram de alguma forma para minha formação pessoal e profissional.

RESUMO

REGHINI, Edilaine Cardoso Dantas. **Modelagem empírica do perfil de concentração em um reator eletroquímico para tratamento de efluente têxtil**. 2017. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

Juntamente com o progressivo desenvolvimento industrial, ocorreu o aumento da geração de efluentes, que acarretou no progresso da contaminação de cursos hídricos por efluentes tratados de forma ineficiente. O setor têxtil representa parcela de destaque econômico e também na geração de grandes volumes de efluentes, sendo estes de difícil tratabilidade devido a grande variabilidade de suas características físico-químicas. Pesquisas direcionadas ao desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias empregadas no tratamento de efluente têxtil são crescentes, destacando-se o emprego de reatores eletroquímicos. Visando a melhoria da eficiência e viabilidade econômica do tratamento eletroquímico, o uso de planejamentos experimentais, como o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) vem ganhando espaço. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi a obtenção da modelagem empírica do perfil de concentração de um reator eletroquímico para tratamento de efluente têxtil, analisando a relação entre a remoção de corante 5G (R_c), o tempo de retenção hidráulica (TRH) e a densidade de corrente elétrica aplicada (J). Analogamente se analisou a validação dos modelos obtidos, bem como o erro associado a tais, através do uso de ferramentas estatísticas. A matriz do delineamento experimental apresentou valores de TRH entre 5 e 20 minutos e densidade de corrente elétrica entre 5 a 15 mA.cm⁻², sendo realizada a amostragem de 9 pontos distribuídos linearmente, em ordem crescente, a partir da entrada do efluente no módulo de eletrocoagulação. Através da análise estatística dos dados de remoção percentual obteve-se 9 modelos matemáticos, sendo realizado ensaio de validação com TRH de 15,15 minutos e J de 11,78 mA.cm⁻², definidos com base nos resultados. Dentre os modelos, três apresentaram correlação linear forte e muito forte (R^2 superior a 0,8), já os modelos para os pontos de amostragem 1, 3 e 9 obtiveram os menores erros percentuais médios na comparação da remoção percentual de corante prevista pelos modelos e obtidas experimentalmente. Através dos perfis de remoção de corante obtidos teórica (modelos) e experimentalmente (ensaio de validação), foi possível constatar uma estabilidade a partir da metade do comprimento do reator, com altos níveis de remoção. Por fim, os modelos gerados podem ser utilizados como ferramenta importante na projeção de módulos eletroquímicos, uma vez que através deles é possível se planejar os melhores ajustes de densidade de corrente aplicada, bem como se estimar número de pares de eletrodos necessários para se obter uma remoção de corante desejada a uma vazão conhecida, ou ainda se ajustar valores de TRH para a área útil conhecida dos eletrodos utilizados.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Eletrocoagulação. Corantes. DCCR.

ABSTRACT

REGHINI, Edilaine Cardoso Dantas. **Empirical modeling of the concentration profile in an electrochemical reactor for treatment of textile effluent**. 2017. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

Along with the progressive industrial development, there was an increase in the generation of effluents, which led to the progress of the contamination of water courses by inefficiently treated effluents. The textile sector represents a prominent economic part and also in the generation of large volumes of effluents, which are difficult to treat because of the great variability of their physical and chemical characteristics. Researches aimed at the development and improvement of technologies used in the treatment of textile effluent are increasing, especially the use of electrochemical reactors. In order to improve the efficiency and economic viability of electrochemical treatment, the use of experimental designs, such as the Rotational Compound Central Design (DCCR), has been gaining ground. In this way, the objective of the present work was to obtain the empirical modeling of the concentration profile of an electrochemical reactor for treatment of textile effluent, analyzing the ratio between 5G (R_c) dye removal, hydraulic retention time (HRT) and the applied electric current density (J). Analogously, the validation of the models obtained, as well as the associated error, were analyzed through the use of statistical tools. The matrix of the experimental design presented values of HRT between 5 and 20 minutes and electrical current density between 5 and 15 mA.cm⁻², being performed the sampling of 9 distributed linearly, in ascending order, from the effluent inlet in the electrocoagulation module. Through the statistical analysis of the percentage removal data, 9 mathematical models were obtained, with a validity test with HRT of 15.15 minutes and J of 11.78 mA.cm⁻², defined based on the results. Among the models, three presented strong and very strong linear correlation (R^2 higher than 0.8), whereas the R_{c1} , R_{c3} e R_{c9} models obtained the lowest average percentage errors in the comparison of the percentage of dye removal predicted by the models and obtained experimentally. Through the dye removal profiles obtained theoretically (models) and experimentally (validation test), it was possible to verify a stability of half the length of the reactor, with high levels of removal. . Finally, the generated models can be used as an important tool in the projection of electrochemical modules, since through them it is possible to plan the best adjustments of applied current density, as well as to estimate the number of pairs of electrodes needed to obtain a removing the desired dye at a known flow rate, or adjusting HRT values to the known working area of the electrodes used.

Keywords: Textile effluent. Electrocoagulation. Dyes. DCCR.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL E EFLUENTES GERADOS.....	14
3.2 CORANTES TÊXTEIS.....	15
3.2.1 Fixação da Cor	15
3.2.2 Tipos de Corantes	16
3.3 CORANTE REATIVO AZUL 5G	17
3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	18
3.5 ELETROCOAGULAÇÃO.....	20
3.5.1 Etapas da Eletrocoagulação.....	20
3.5.2 Vantagens e Desvantagens	21
3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL- DCCR	23
4 METODOLOGIA	24
4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CORANTE REATIVO AZUL 5G	24
4.2 MÓDULO DE TRATAMENTO	24
4.3 PROCEDIMENTO DOS ENSAIOS	25
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	27
4.4.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)	27
4.4.2 Decodificação dos valores reais da matriz experimental.....	27
4.4.3 Determinação da vazão e corrente aplicada	29
4.4.4 Determinação da remoção do corante reativo azul 5G	30
4.4.5 Cálculo da concentração de corante	30
4.4.6 Software utilizado	31

4.4.7 Ensaio de Validação.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 OBTENÇÃO DO PERFIL LINEAR DE CONCENTRAÇÃO PARA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G AO LONGO DE REATOR ELETROQUÍMICO	32
5.2 TESTE DE VALIDAÇÃO	36
6 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS.....	41
APÊNDICES	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura molecular do corante reativo Azul 5G.....	18
Figura 2- Representação do módulo de eletrocoagulação e seus componentes	25
Figura 3- Vista superior da localização dos pontos de amostragem	26
Figura 4- Módulo de eletrocoagulação com malha e pontos amostrados	26
Figura 5- Gráfico da remoção percentual predita e observada versus distância.....	37
Figura 6- Gráfico de concentração de corante predita e observada versus distância	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores Reais Correspondentes aos Codificados	27
Tabela 2- Matriz do DCCR	28
Tabela 3- Valores de Vazão e Corrente Utilizados.....	29
Tabela 4- Valores Médios de Absorbância.....	32
Tabela 5- Remoção Percentual de Corante Reativo Azul 5G	33
Tabela 6- Análise Antes da Supressão dos Termos Menos Significativos	34
Tabela 7- Análise Depois da Supressão dos Termos Menos Significativos	34
Tabela 8- Modelos Finais de Remoção de Corante Reativo Azul 5G	35
Tabela 9- Remoção de Corante Preditada e Observada	36

1 INTRODUÇÃO

Segundo Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções, o setor têxtil representa parcela de destaque industrial nacional e mundial. Nacionalmente é o segundo maior empregador na indústria de transformação, ficando atrás somente do setor alimentício (alimentos e bebidas juntos), sendo o quinto maior produtor têxtil do mundo, responsável por um faturamento de US\$ 36,2 bilhões em 2015.

O crescente aumento da parcela populacional ligada nas tendências da moda está intrinsecamente relacionado com o aumento de consumismo o que, conseqüentemente, aumenta a demanda de produção do setor, bem como a utilização de corantes e a geração de efluentes que necessitam de um tratamento adequado visando o atendimento à legislação e a preservação da qualidade ambiental.

Na indústria têxtil o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos. Além da beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, como elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viáveis economicamente (GUARATINI; ZANONI, 1999; IMMICH, 2006).

O alto consumo de água no setor têxtil se dá nas etapas de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos, bem como a higienização da área industrial e de equipamentos, sendo a maior geração no setor de tingimento. Devido a grande variabilidade de fibras, corantes e produtos químicos utilizados no processo, o efluente gerado também possui características variadas, geralmente com elevadas concentrações de poluentes de difícil tratamento.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais, como os biológicos (especialmente lodo ativado), empregados pelas indústrias têxteis (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Devido à difícil tratabilidade de tais efluentes, há estudos que buscam formas alternativas eficientes e viáveis economicamente. Geralmente essas alternativas estão associadas a formas híbridas de tratamento, mesclando tratamentos físicos, químicos e biológicos, como tratamento eletroquímico, que envolve processos físicos e químicos para a degradação de corantes têxteis.

O processo eletroquímico de eletrocoagulação é considerado um processo moderno e de alta eficiência de remoção. É necessário equipamento geralmente simples, compacto e de fácil controle (IMMICH, 2006). Primeiramente ocorre a formação do coagulante pela oxidação eletrolítica do 'eletrodo de sacrifício', desestabilização dos contaminantes, suspensão das partículas e quebra de emulsões e, agregação das fases desestabilizadas para formar flocos. A água é eletrolisada em uma reação paralela, gerando pequenas bolhas de oxigênio no ânodo e hidrogênio no catodo. Tais bolhas atraem as partículas floculadas e, por meio de flutuação natural, os poluentes floculados flutam até a superfície (MOLLAH, 2004).

Alguns parâmetros estão interligados com a eficiência do tratamento e devem ser avaliados no projeto, como: tipo do poluente a ser removido, temperatura de reação, tempo de retenção hidráulica, pH, condutividade de eletrólito, material e distância entre eletrodos, tensão e corrente elétrica (MENESES, 2011).

Além da escolha do método de tratamento, o planejamento experimental é de fundamental importância no sucesso e eficiência da remoção da cor no tratamento de efluentes têxteis, uma vez que, por ser um tratamento com aplicabilidade recente, existe ainda lapsos em relação aos parâmetros adotados, necessitando empregar metodologias de planejamento para obtenção de informações mais seguras sobre o tratamento (PINTO et al, 2015).

Tais métodos são estudados visando a melhoria nos métodos de tratamento em geral, como economia de tempo e recursos dentro da indústria em questão. Apesar das perspectivas favoráveis da eletrocoagulação a falta de conhecimento técnico tanto sobre o processo quanto para a projeção 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 de experimento é importante na busca por um modelo (mesmo que empírico) representativo de tal processo. Assim, a principal contribuição deste trabalho foi estudar o perfil de concentração do corante reativo Azul 5G ao longo de um reator eletroquímico, visando embasar seu projeto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a modelagem empírica do perfil de concentração do corante reativo Azul 5G em um reator eletroquímico para tratamento de efluente têxtil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a remoção do corante 5G ao longo do reator de eletrocoagulação
- Ajustar modelos matemáticos capazes de prever a remoção de corante 5G de efluente têxtil
- Avaliar a extensão necessária do reator para a remoção satisfatória do corante 5G do efluente têxtil

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL E EFLUENTES GERADOS

O setor da indústria têxtil representa grande potencial econômico devido ao grande parque industrial instalado e também poluidor, se tornando um problema ambiental quando não realizado o tratamento adequado dos resíduos gerados (CERQUEIRA, 2006).

O consumo de água está atrelado principalmente as etapas de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos, bem como de lavagem de pisos e equipamentos (IMMICH, 2006).

Esse grande potencial poluidor se deve principalmente ao fato da grande quantidade de efluente gerado no processo produtivo bem como as características do mesmo. Segundo IMMICH (2006), são necessários aproximadamente 80 a 150 litros de água para produzir 1 kg de tecido, sendo que 80% do volume utilizado é descartado como efluente. As características desses efluentes variam de acordo com a tecnologia e processos, tipos de fibras e produtos químicos empregados. Por requerer grandes quantidades de corantes e produtos químicos ao longo da complexa cadeia produtiva, os efluentes gerados são de alta complexidade de tratamento, possuem grande potencial poluidor associado a elevada carga orgânica, difícil biodegradabilidade e compostos tóxicos (ZAFRILLA et al., 2008; PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005; MARTINS et al., 2011).

A cor é um dos parâmetros mais importantes de qualidade da água. Durante a etapa de tingimento, presente na indústria têxtil, cerca de 5 - 20% do corante são perdidas devido à sua adsorção parcial nas fibras (PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005). O uso vigoroso de diversos corantes, associados ao grande volume de efluente gerado pelo setor têxtil agravam o risco oferecido ao meio ambiente (RODRIGUES et al., 2010).

Um grande problema para o tratamento de efluentes do setor, é a grande variabilidade temporal das cargas e tipos de poluentes que são gerados pela indústria, pois há uma ampla diversificação de fibras descontínuas e de corantes utilizados no

processo, diversificando também as características do efluente gerado, dificultando alcançar um tratamento eficiente (CERQUEIRA et al., 2009).

Fica evidente a importância do tratamento adequado de tais efluentes, uma vez que podem causar impactos relacionados a compostos tóxicos, impacto visual relacionado a presença de corantes e ainda alterações em ciclos biológicos, devido a interferências no processo de fotossíntese, solubilidade dos gases e ainda interferindo na biota aquática (KUNZ et al., 2012), sendo ainda capazes de se degradarem em aminas, benzidinas e outros compostos intermediários com potencial carcinogênico, dependendo das condições do meio (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3.2 CORANTES TÊXTEIS

Segundo Guaratini e Zanoni (2000) o tipo de corante a ser utilizado no processo industrial é escolhido de acordo com a natureza da fibra a ser tingida e da característica da sua estrutura química, verificando a afinidade entre o corante e o tecido a ser tingido a fim de alcançar uma boa fixação da cor.

3.2.1 Fixação da Cor

A fixação da cor na fibra geralmente se dá através de solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de ligações, sendo elas: ligação iônica, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (IMMICH, 2006). Guaratini e Zanoni (2000) detalham sobre os tipos de ligação da seguinte forma:

- **Ligação iônica:** tingimentos baseados na interação mútua entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula de corante ou vice-versa, encontradas na tintura de lã, seda e poliamida, por exemplo.
- **Interação de Van der Waals:** tingimentos baseados na interação oriunda da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula de fibra, de tal

maneira que as moléculas de corante são ancoradas sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação em si, podem ser encontradas na tintura de lã, poliéster com corante de alta afinidade com celulose, por exemplo.

- **Ligação de hidrogênio:** tinturas oriundas de ligações entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra, encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.
- **Ligação covalente:** tinturas oriundas da formação de ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (eletrolítico) e resíduos nucleofílicos da fibra, encontradas por exemplo, na tintura de fibras de algodão.

3.2.2 Tipos de Corantes

Segundo Bastian (2009), os corantes podem ser classificados de acordo com sua constituição química, aplicação, solidez, tipo de excitação eletrônica quando exposto a luz, etc. Os principais grupos de corantes classificados pela fixação encontram-se a seguir:

- **Corantes à tina:** possuem, como característica química, a presença de um grupo cetônico ($>C=O$) e são essencialmente insolúveis em água, podem ser geralmente subdivididos em indigóides e antraquinônicos, sendo o corante índigo parte do primeiro subgrupo.
- **Corantes reativos:** se caracterizam por terem pelo menos um grupo cromóforo (responsável pela cor) e um grupo reativo (parte química que reage com as hidroxilas da celulose), sendo solúveis em água.
- **Corantes dispersos:** insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, como o acetato da celulose. São empregados para tingir poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.
- **Corantes diretos:** originalmente concebidos para tingir algodão, aniônicos e com grande afinidade com a celulose.

- **Corantes ácidos:** aniônicos, bastante solúveis em água, aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não possuem afinidade com fibras celulósicas (como algodão) e são largamente empregados para a poliamida. Alguns são metalizados e de tal estabilidade desses complexos que esses corantes permanecem estáveis durante o processo de tingimento, mesmo sob severas condições de uso, não liberando o metal de sua estrutura mesmo que haja flutuações dramáticas de pH e temperatura.
- **Corantes catiônicos ou básicos modificados:** São corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino (NH_2). Suas aplicações são direcionadas principalmente para as fibras acrílicas, e em casos especiais para a lã, seda e acetato de celulose. Em contrapartida os catiônicos não modificados, possuem pouca solidez (principalmente à luz) praticamente não sendo mais utilizados na indústria.
- **Corantes ao Enxofre (sulfurosos):** caracterizados por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas ($-\text{S}-\text{S}-$), são insolúveis em água, boa solidez à luz e à lavagem e pouco resistentes ao cloro.
- **Corantes naturais:** obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, são principalmente, do tipo mordente, embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Não existem corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre. A toxicologia de corantes sintéticos não difere fundamentalmente dos corantes naturais, quando avaliados sob os mesmos critérios.

3.3 CORANTE REATIVO AZUL 5G

Os corantes reativos são amplamente utilizados na indústria têxtil por apresentarem procedimentos simples de tingimento, sendo a principal classe de corantes utilizada para tingir celulose e algodão (KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002). Entretanto, esses corantes são altamente solúveis em água, sendo em boa

parte perdidos no efluente (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006), estando associados a ele poluentes como cor, ácidos orgânicos, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antiredutores orgânicos, antiespumante, entre outros (BASTIAN, 2009).

Processos de remoção do corante reativo azul 5G, em particular, são muito estudados, pois esse corante é um dos mais utilizados pelas indústrias e lavanderias têxteis no tingimento de tecido de algodão (CERVELIN, 2010). 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) é também chamado de azul reativo 203 (CANEVESI et al.,2009).

A estrutura molecular do corante Reativo azul 5G pode ser observada na Figura 1.

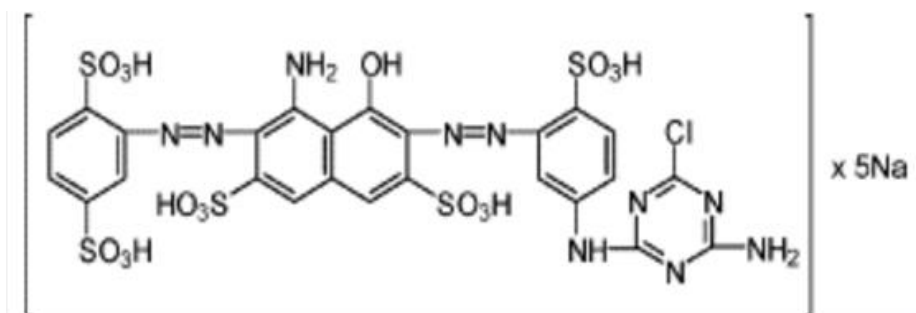


Figura 1- Estrutura molecular do corante reativo Azul 5G

Fonte: KOPRIVANAC et al., (2005).

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).

3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES

As principais técnicas empregadas na remoção da cor envolvem processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, coagulação/floculação, flotação etc. (ZAFRILLA et al., 2008; PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005). Métodos de tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais empregados no tratamento de efluentes, visam geralmente a transferência de fase do contaminante do efluente a ser tratado, ou ainda

transformar substâncias que possuem algum grau de toxicidade, em compostos inertes ou em substâncias menos agressivas ao meio ambiente (AQUINO NETO et al., 2011).

As tecnologias convencionais para descoloração de efluentes têxteis com corantes reativos possuem limitações, tendo em vista suprir tais limitações se vem buscando o desenvolvimento de tecnologias efetivas, tanto no âmbito técnico quanto econômico, para resolução do impasse ambiental. Assim, a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs) tornaram-se uma alternativa potencial para reduzir a cor desses efluentes, que geralmente está relacionada à presença de substâncias recalcitrantes (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006). Os POAs podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, destacando-se entre eles os processos de Fenton, foto-fenton, a fotocatalise, fotocatalise heterogênea, e também a ozonização. Porém, tais processos se restringem a baixas concentrações de contaminantes e apresentam custo elevado (AQUINO NETO et al., 2011).

O tratamento biológico é o método mais utilizado para a remoção de resíduos, sendo o método mais econômico comparado com processos físicos e químicos. Alguns métodos de biodegradação, utilizando fungos, bactérias e algas, adsorção por biomassa microbológica, e sistemas de biorremediação, são frequentemente aplicados no tratamento de efluentes industriais, porém, sua cinética de degradação é lenta e sua ação é limitada a compostos de baixa toxicidade, a concentrações baixas de contaminantes demandando ainda grandes áreas para implementação do tratamento (CRINI, 2005).

Alguns compostos presentes em efluentes industriais, especialmente os corantes sintéticos presentes em efluentes têxteis não são sofrem degradação biológica de forma eficiente, principalmente devido a sua complexa e estável constituição química, tornando sua remoção árdua (CARLIELL et al., 1996).

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membrana (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), troca iônica e técnicas de adsorção. A maior inconveniência do processo de membrana é o custo de instalação do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente muitas vezes sua utilização (IMMICH, 2006).

Muitas pesquisas estão sendo direcionadas a indústria têxtil, principalmente relacionadas ao tratamento de seus efluentes, buscando o desenvolvimento de novos

métodos de tratamento desses rejeitos (MARTINS et al., 2011; KUNZ et al., 2002). De acordo com Cerqueira (2009), o interesse no desenvolvimento de processos eletroquímicos eficientes para a remoção de contaminantes de águas residuais orgânicos tóxicos vem expandindo horizontes, como é o caso da eletrocoagulação.

3.5 ELETROCOAGULAÇÃO

O processo da eletrocoagulação, também chamado de eletrofloculação ou eletroflotação é essencialmente um processo eletrolítico que envolve a desestabilização de poluentes emulsificados, ou em suspensão, em meio aquoso (AQUINO NETO et al., 2011). Um reator eletroquímico é o centro das reações de coagulação, variáveis envolvidas no processo devem ser observadas, como material dos eletrodos de sacrifício (geralmente ferro ou alumínio), espaçamento entre os mesmos, tipo de resíduo a ser tratado, temperatura de reação, tempo de tratamento, faixa de pH, condutividade elétrica do efluente (SILVA, 2005).

3.5.1 Etapas da Eletrocoagulação

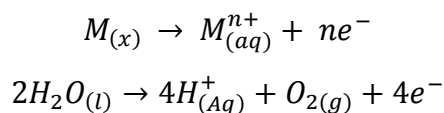
Segundo Mollah et al. (2004), a eletrofloculação envolve fenômenos físicos e químicos, utilizando eletrodos metálicos que fornecem íons para a solução aquosa, possibilitando assim o tratamento. O processo pode ser dividido em três etapas.

A **primeira etapa** consiste na formação dos coágulos provenientes da oxidação eletrolítica dos eletrodos de sacrifício. O coagulante é gerado in situ pela oxidação de um ânodo metálico (M) de sacrifício; assim que os respectivos cátions são gerados na fase anódica, estes reagem com moléculas de água para formação dos respectivos hidróxidos e poli-hidróxidos. Os materiais mais utilizados como ânodos de sacrifício são o ferro e o alumínio, devido a seu baixo custo, disponibilidade e eficácia.

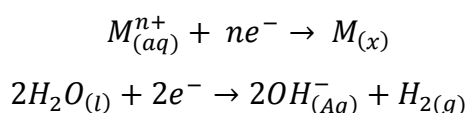
Paralelamente, tem-se a eletrólise da água e a formação de microbolhas de

oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo que carregarão, na última etapa, o material floculado para a superfície:

No ânodo:



No cátodo:



Na **segunda** etapa ocorre a desestabilização das partículas presentes na solução. Os hidróxidos formados adsorvem-se em partículas coloidais originando flóculos, havendo o transporte dessas espécies que entram em contato com as impurezas, podendo ocorrer a remoção dos poluentes por complexação ou ainda por atração eletrostática seguida de coagulação.

Na **terceira** etapa as partículas desestabilizadas são agregadas formando flocos maiores, que podem ser removidos do efluente por flotação, onde microbolhas fazem os flocos ascenderem à superfície.

Estudo realizado por Yuksel et al (2011), buscou comparar a viabilidade técnica e econômica entre o tratamento de coagulação/floculação convencional e a eletrocoagulação verificando 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, faz-se necessário utilizar metodologias de planejamentos experimentais que proporcionam a obtenção de informações seguras sobre o processo (PINTO et al., 2015).

3.5.2 Vantagens e Desvantagens

Mollah et al. (2001), pontua algumas vantagens e desvantagens da utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes:

a. Vantagens

- Equipamentos simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podendo ser automatizados medidores e controladores;
- Maior controle na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais;
- Formação de flocos mais estáveis, podendo ser melhor removidos por simples filtração;
- Remoção de partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas; facilitando a coagulação;
- Limitação do uso de substâncias químicas, causando a redução do impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos lançados no ambiente, fato que acontece quando é empregada a coagulação química, que faz utilização de polieletrólitos, no tratamento de efluentes;
- Bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o contaminante ao topo do reator, onde pode ser concentrado e removido mais facilmente, por raspagem ou sucção;
- Célula eletrolítica é eletricamente controlada, não requerendo dispositivos adicionais, o que requer menos manutenção;
- Utilização em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que, evidentemente, haja disponível uma fonte de energia elétrica alternativa como a fornecida por um painel solar, por exemplo.
- Uma das maiores vantagens é a remoção de óleos e graxas, devido à facilidade de coagulação e flotação dessas moléculas, como consequências da interação das mesmas com o hidróxido de alumínio, levando a formação de colóides com densidade menor que a da água, causando a emersão natural para a superfície do líquido.

b. Desvantagens

- Necessidade de substituição regular dos eletrodos, caso sofram passivação ou desgaste;
- Consumo de energia elétrica pode causar custos elevados em algumas regiões;
- Possibilidade de formação de um filme de óxido impermeável no catodo, conduzindo à perda de eficiência da unidade;
- Requer alta condutividade do efluente.

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL- DCCR

A busca por modelos matemáticos que visam descrever de forma adequada processos dos mais variados campos da ciência é amplamente estudada. Tais modelos consistem basicamente, em equações que representem fenômenos estudados, fornecendo informações e previsões acerca de situações reais, sendo obtidos através de dados conhecidos previamente (NUNES, 2008).

Modelos matemáticos que sejam coerentes com os processos estudados em um sistema físico podem proporcionar um entendimento mais abrangente do sistema, podendo ser utilizados para projetar processos e analisar possíveis condições operacionais desde que sejam validados experimentalmente (CAÑIZARES et al., 2008).

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).

Segundo Rodrigues e lemma (2014), a resolução do problema por meio de um planejamento estatístico conhecido como planejamento experimental fatorial, visando a solução de um projeto experimental pode ser feita usando um número menor de medidas e explorando todo o espaço experimental.

O Delineamento Compostos Central Rotacional (DCCR) se baseia em um grupo de procedimentos matemáticos e estatísticos que podem ser empregados no estudo de interrelações entre uma ou mais variáveis dependentes (resposta) com fatores (variáveis independentes). É uma técnica que consiste na utilização de planejamentos fatoriais, introduzida na década de 50, sendo aplicada na modelagem de variados processos industriais até os dias atuais (BARROS NETO; SCARMINIO, BRUNS, 1996).

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CORANTE REATIVO AZUL 5G

Para operação do módulo utilizou-se uma solução aquosa de corante preparada sinteticamente, com concentração aproximada de 50mg.L^{-1} de corante reativo Azul 5G e 2 g.L^{-1} de Cloreto de Sódio (NaCl), composto este responsável por auxiliar na condutividade elétrica (SANTOS, 2015).

4.2 MÓDULO DE TRATAMENTO

O módulo de tratamento por eletrocoagulação é constituído por uma cuba de vidro temperado de 60 cm de comprimento, 13 cm de largura e 11 cm de altura, possuindo capacidade de tratar aproximadamente 8,5 litros de efluente (volume útil).

Foram utilizadas para o fornecimento da corrente elétrica duas fontes de alimentação da marca Instrutherm modelos FA3005 e FA3050, sempre se ajustando o máximo de tensão e a corrente definida pela matriz de delineamento experimental para cada ensaio. A corrente foi aplicada em quatro pares de eletrodos de ferro (que são fixados ao módulo através de ventosas) com dimensões de 9cm de largura e 13 cm de altura (11 cm de altura útil) e uma área útil de 99 cm^2 por par de eletrodos (área útil total de 396 cm^2), atuando na distribuição da corrente elétrica aplicada e também na hidráulica do sistema como chicanas. Os mesmos estão espaçados entre si 6 cm e ligados por uma rosca sem fim, fixados por porcas em ambos os lados para garantir uma boa condutibilidade da corrente elétrica aplicada. A polaridade dos eletrodos foi alternada ao longo do módulo, sendo o primeiro eletrodo o ânodo (positivo), o segundo o cátodo (negativo) e assim consecutivamente (Figura 2).

O efluente foi armazenado em galões de 20 litros, sendo alimentado pela bomba submersa (B) fixada em um deles para dentro da câmara de mistura (C) do

reator, seguindo para a câmara eletrolítica (Ce) com comprimento útil de 60cm que é limitada por defletores (D), percorrendo então o módulo de fluxo contínuo entrando em contato com os quatro pares de eletrodos de ferro (E) e deixando o módulo na extremidade contrária a de entrada, seguindo o efluente tratado para galões de armazenamento temporário (S), sendo o fluxo e componentes como mostra o esquema da Figura 2.

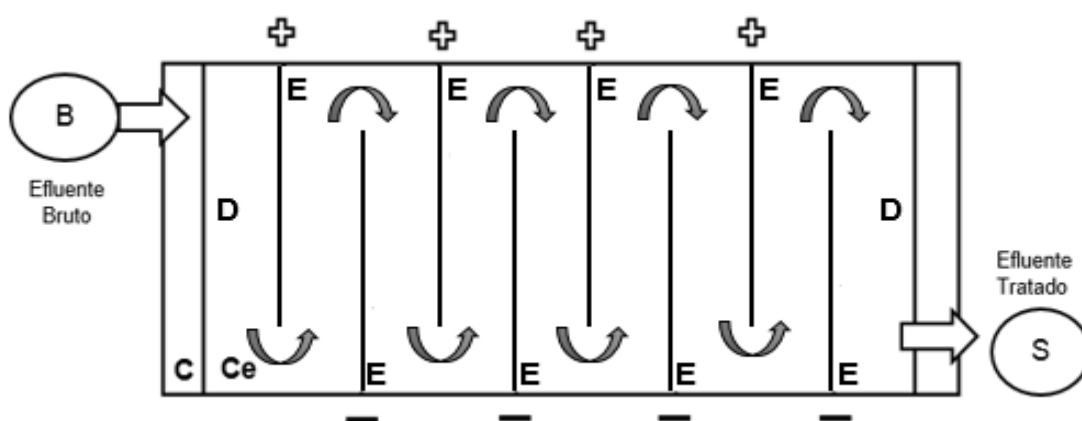


Figura 2- Representação do módulo de eletrocoagulação e seus componentes

4.3 PROCEDIMENTO DOS ENSAIOS

Os ensaios realizados tiveram como tempo de retenção hidráulica (TRH) valores entre 5 e 20 minutos. Já a densidade de corrente elétrica (J) esteve na faixa de 5 a 15 mA.cm⁻².

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. Os pontos amostrados (P1 a P9) e suas respectivas coordenadas estão apresentados no esquema da Figura 3 e na Figura 4.

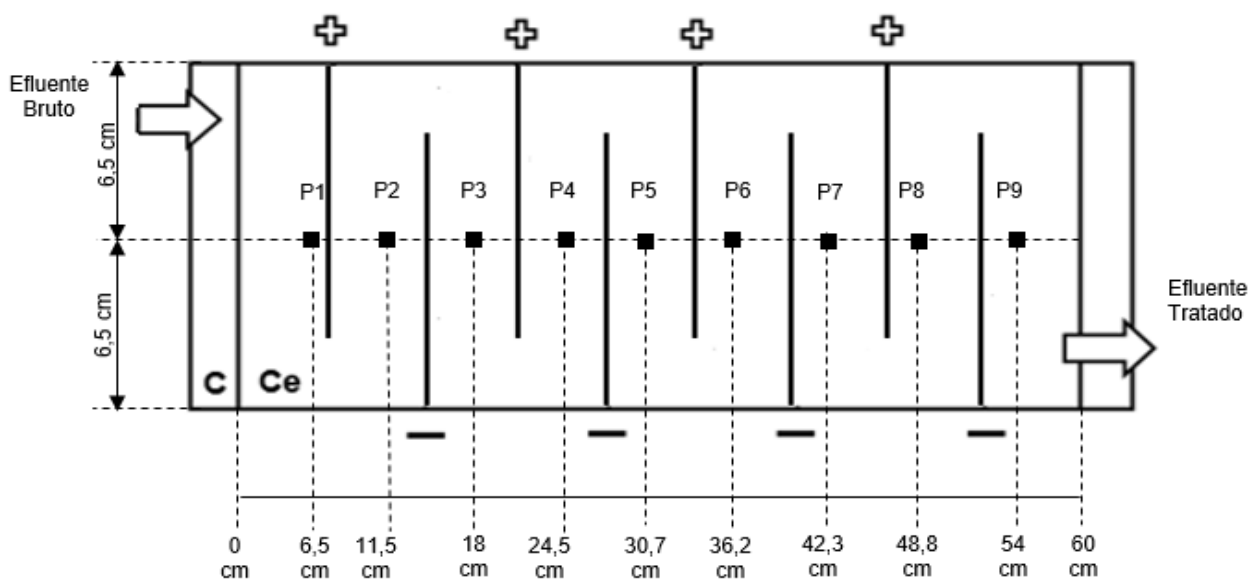


Figura 3- Vista superior da localização dos pontos de amostragem

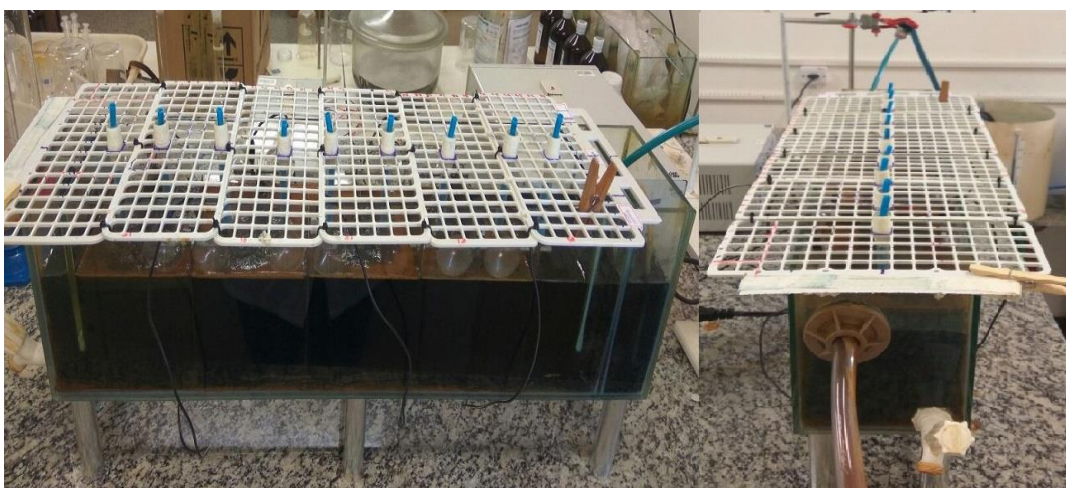


Figura 4- Módulo de eletrocoagulação com malha e pontos amostrados

Conforme o planejamento experimental DCCR foram realizados 2^2 ensaios fatoriais, seis repetições nos pontos centrais e quatro nos pontos axiais, totalizando 14 ensaios, sendo amostragem realizada em duplicata e coletada após tempo correspondente a duas vezes o TRH de cada ensaio, para garantir que o tratamento se encontrava em estado estacionário.

Desta forma, para cada ponto de análise ao longo do módulo, foi aplicado um DCCR, resultando em 9 modelos de predição da remoção de corante ponto a ponto,

possibilitando-se traçar o perfil linear de concentração de corante reativo azul 5G ao longo do reator.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Foi avaliada a influência das variáveis de tempo de retenção hidráulica (TRH) e a densidade da corrente aplicada (J) através do DCCR. Buscando como variável resposta a remoção da cor (Rc) para os pontos analisados ao longo do reator.

Os valores reais e codificados referentes a faixa de estudo das variáveis em questão estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Valores Reais Correspondentes aos Codificados

	-1,41	-1	0	1	1,41
TRH (min)	5	7,2	12,5	17,8	20
J (mA.cm ⁻²)	5	6,45	10	13,5	15

4.4.2 Decodificação dos valores reais da matriz experimental

A fim de codificar os valores reais da matriz experimental foi necessário calcular os valores correspondentes a cada valor real das variáveis, para isso utilizou-se interpolação linear.

Sendo X_1 o valor codificado para os valores de tempo de retenção hidráulica (TRH) e X_2 o valor codificado para a densidade de corrente elétrica aplicada (J), segue-se os cálculos abaixo.

$$\frac{X_1 - (-1,41)}{TRH - 5} = \frac{1,41 - (-1,41)}{20 - 5} \quad (1)$$

$$\frac{X_2 - (-1,41)}{J - 5} = \frac{1,41 - (-1,41)}{15 - 5} \quad (2)$$

Desta forma, conhecendo-se os valores codificados, pode-se isolar os valores reais de densidade de corrente (J) e tempo de retenção hidráulica (TRH), para a obtenção dos mesmos através das equações 3 e 4.

$$TRH = \frac{15X_1 + 32,25}{2,82} \quad (3)$$

$$J = \frac{10X_2 + 28,2}{2,82} \quad (4)$$

O modelo matemático a ser ajustado é apresentado na equação 5, onde os coeficientes (a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 e a_6) do modelo codificado são obtidos por regressão.

$$Rc = a_1 + a_2 X_1 + a_3 X_1^2 + a_4 X_2 + a_5 X_2^2 + a_6 X_1 X_2 \quad (5)$$

Os valores da matriz de ensaios experimentais, para cada ponto de amostragem ao longo do reator, com seus valores codificados e reais encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2- Matriz do DCCR

Ensaio	Valores codificados X_1	Valores reais TRH (min)	Valores codificados X_2	Valores reais J (mA.cm ⁻²)
1	-1	7,2	-1	6,45
2	1	17,8	-1	6,45
3	-1	7,2	1	13,55
4	1	17,8	1	13,55
5	0	12,5	0	10
6	0	12,5	0	10
7	0	12,5	0	10
8	0	12,5	0	10
9	0	12,5	0	10
10	0	12,5	0	10
11	-1,41	5	0	10
12	1,41	20	0	10
13	0	12,5	-1,41	5
14	0	12,5	1,41	15

4.4.3 Determinação da vazão e corrente aplicada

Após determinar os valores de TRH e J, foram calculados os valores de vazão e corrente serem ajustados para os ensaios.

Os valores de vazão foram determinados a partir da razão entre volume útil do módulo (8,5 L) e tempo de retenção hidráulico de cada ensaio (Equação 6).

$$Q = \frac{V}{TRH} \quad (L \cdot min^{-1}) \quad (6)$$

A corrente total aplicada foi calculada utilizando a área útil total de 396cm² (A_u) e a densidade de corrente aplicada de cada ensaio em mA. cm⁻² (J), como mostra a Equação 7.

$$i_t = A_u \cdot J \quad (mA) \quad (7)$$

Fazendo uso do valor de corrente total e do número de pares de eletrodos ($n=4$) é possível calcular a corrente aplicada (Equação 8).

$$i = \frac{i_t}{n} \cdot 10^{-3} \quad (A) \quad (8)$$

A tabela 3 mostra os valores de vazão e corrente utilizados em cada ensaio.

Tabela 3- Valores de Vazão e Corrente Utilizados

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

4.4.4 Determinação da remoção do corante reativo azul 5G

Para avaliar a remoção do corante do corante (R_c) para dado ensaio em cada ponto de amostragem, foi realizada a leitura da absorvância das amostras após 48 horas da coleta para que ocorresse a decantação do ferro residual visando evitar a interferência do mesmo nos resultados. Para a análise de absorvância utilizou-se o espectrofotômetro de absorção molecular Hach, modelo DR 2800 no comprimento de onda 618nm que corresponde a absorvância de interesse para o corante reativo azul 5G.

Para o cálculo de remoção percentual da cor (R_c), foi aplicado a equação 9.

$$R_c(\%) = \frac{(A_b - A_p)}{A_b} \cdot 100 \quad (9)$$

Onde R_c é a remoção percentual de corante, A_b é a absorvância do efluente bruto, A_p é a absorvância do efluente em dado ponto de amostragem.

4.4.5 Cálculo da concentração de corante

Para o cálculo da concentração de corante foi utilizado a Equação 10, obtida através da curva de calibração realizada por Gasparovic (2017), com R^2 igual a 99,97%.

$$A = 0,028 \cdot C_c + 0,0023 \quad (10)$$

Em que A é absorvância no comprimento de onda de 618nm e C_c é a concentração de corante (mg.L^{-1}).

4.4.6 Software utilizado

Para a análise dos resultados utilizou-se o software Statistica® 10.0, sendo realizado o ajuste dos modelos matemáticos de remoção de corante ao longo do reator e posteriormente teste estatístico avaliando-se a validade dos mesmos através do Software Excel.

4.4.7 Ensaio de Validação

Foi realizado um teste de validação dos modelos ajustados, sendo utilizada uma condição intermediária para TRH e J que difere da matriz de delineamento experimental, sendo os valores codificados definidos de acordo com os resultados obtidos.

Os mesmos procedimentos empregados nos ensaios da matriz do DCCR foram adotados para o ensaio de validação, para a comparação entre valores de remoção percentual experimental e os preditos pelos modelos. A amostragem foi realizada em duplicata e as leituras de absorbância foram realizadas em duplicata.

Após a obtenção dos valores experimentais e teóricos de absorbância média foi realizado o cálculo da remoção percentual média através da Equação 9, calculando-se posteriormente o erro percentual médio para cada ponto de amostragem (Equação 11).

$$E_m (\%) = \left| \frac{Rc_o - Rc_m}{Rc_o} \right| * 100 \quad (11)$$

Onde E_m é o erro percentual médio da remoção de corante predita e observada, obtida em módulo, Rc_o é a remoção percentual média do corante obtida no teste de validação e Rc_m é a remoção percentual de corante calculada pelo modelo.

Obtendo a concentração do efluente bruto (C_c) pela da Equação 10, calculou-se o erro absoluto (E_a) através da Equação 12.

$$E_a (\%) = C_c * (Rc_o - Rc_m) \div 100 \quad (mg.L^{-1}) \quad (12)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO DO PERFIL LINEAR DE CONCENTRAÇÃO PARA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G AO LONGO DE REATOR ELETROQUÍMICO

Através das leituras das amostras no espectrofotômetro se obteve os dados de absorvância média para a matriz do delineamento experimental, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4- Valores Médios de Absorbância

Ensaios	Bruto	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8	Ponto 9
1	1,172	1,171	1,122	1,168	1,108	1,100	1,064	1,054	1,010	0,998
2	1,188	1,145	1,090	1,035	0,910	0,840	0,663	0,322	0,161	0,084
3	1,160	1,158	1,135	1,112	1,012	0,930	0,981	0,923	0,423	0,283
4	1,169	0,753	0,609	0,523	0,110	0,105	0,103	0,058	0,046	0,030
5	1,165	1,104	1,087	1,030	0,899	0,757	0,539	0,106	0,105	0,078
6	1,359	1,330	1,172	1,092	0,924	0,828	0,612	0,250	0,123	0,074
7	1,183	1,141	1,131	1,085	0,918	0,634	0,493	0,179	0,110	0,076
8	1,182	1,163	1,116	1,090	0,908	0,820	0,615	0,405	0,120	0,097
9	1,196	1,126	1,115	1,050	0,937	0,822	0,737	0,453	0,277	0,250
10	1,189	1,152	1,126	1,106	0,958	0,973	0,742	0,581	0,128	0,127
11	1,225	1,116	0,936	0,744	0,362	0,145	0,133	0,127	0,070	0,054
12	1,175	0,935	0,874	0,704	0,406	0,114	0,108	0,066	0,061	0,060
13	1,218	1,215	1,155	1,134	1,090	1,040	0,996	0,984	0,913	0,891
14	1,197	0,998	0,950	0,793	0,589	0,183	0,139	0,137	0,112	0,039

Nota-se que houve relativa variação nas absorvâncias dos pontos centrais, tal variação pode estar relacionada ao fato da vazão e concentração ajustadas serem valores aproximados do desejado. A vazão é ajustada manualmente e a pesagem do corante é realizada em balança semianalítica, o que conseqüentemente acarreta em variações no TRH e na absorvância (diretamente relacionada a concentração de corante do efluente).

O erro do DCCR está relacionado ao erro apresentado nos ensaios centrais, visto que não há repetições para os demais ensaios. Nota-se através dos dados destacados a variação no mesmo ponto não teve um padrão, ou seja, cada variação se deu em algum ensaio do ponto central, não tendo um ensaio no ponto central

específico que apresentou mais pontos discrepantes, optando-se assim por utilizar todos os ensaios realizados.

Durante as leituras de absorvância foi constatado a presença de ferro sobrenadante a partir do ponto 6 em algumas amostras, o que pode ter aumentado a concentração de corante nas mesmas, visto que o ferro também tem resposta espectral no comprimento de onda de 618nm.

Utilizando os dados da Tabela 4, calculou-se a remoção percentual média do para cada ponto de amostragem, através da Equação 9, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Remoção Percentual de Corante Reativo Azul 5G

Ensaio	X ₁	X ₂	RC ₁	RC ₂	RC ₃	RC ₄	RC ₅	RC ₆	RC ₇	RC ₈	RC ₉
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. Sendo analisados por meio do gráfico de Pareto, os efeitos das variáveis X₁ e X₂ que correspondem respectivamente ao tempo de retenção hidráulica (TRH) e densidade de corrente aplicada (J) para cada modelo. Por fim, fez-se uso do teste F para a validação dos modelos gerados.

A extensão das barras representa a relevância dos termos lineares (L) e quadráticos (Q) e da interação linear entre as variáveis analisadas. Desta forma o gráfico de Pareto tem por finalidade apresentar a representatividade dos resultados com 95% de confiança, onde os termos que mais se aproximam da linha vertical ($p = 0,05$) ou a ultrapassem tem maior significância nos resultados. Analogamente os

valores na frente das barras indicam o tamanho do efeito e os sinais representam a interferência da remoção do corante, sendo negativo quando ocorre a redução da remoção da cor, e positivo quando há aumento da remoção.

Analisando as tabelas e gráficos dos Apêndices A e B, verificou-se que o termo X2 (Q) apresentou efeito menos significativo para os modelos R₁ a R₅. Para o modelo R₆ os termos com efeitos menos significativos foram X2(Q) e interação entre X1 e X2, o modelo R₇ os termos X1(Q) e a interação entre X1 e X2 foram menos relevantes e para os modelos R₈ e R₉ o termo X1(Q) apresentou efeito menos significativo.

Foi efetuada a análise de variância (ANOVA) e o teste F, cujos dados encontram-se na íntegra nos Apêndice A e C, para a validação dos dados, antes e após supressão dos termos menos significativos em cada ponto analisado. As tabelas 6 e 7 apresentam um resumo da análise antes e depois da supressão dos termos menos significativos.

Tabela 6- Análise Antes da Supressão dos Termos Menos Significativos

	p-valor	Fcalculado	Ftabelado	R ²	Modelo Válido
Rc₁	0,000207332	21,011	3,687	0,92870	SIM
Rc₂	0,007764023	7,209		0,81699	SIM
Rc₃	0,023246282	4,947		0,75461	SIM
Rc₄	0,020158528	5,208		0,76566	SIM
Rc₅	0,05291237	3,603		0,69299	NÃO
Rc₆	0,123093096	2,466		0,60972	NÃO
Rc₇	0,162010099	2,139		0,57482	NÃO
Rc₈	0,013807321	5,946		0,78848	SIM
Rc₉	0,008981609	6,872		0,81153	SIM

Tabela 7- Análise Depois da Supressão dos Termos Menos Significativos

	p-valor	Fcalculado	Ftabelado	R ²	Modelo Válido
Rc₁	0,000117045	21,891	3,633	0,90610	SIM
Rc₂	0,003111908	9,148	3,633	0,80110	SIM
Rc₃	0,008510927	6,758	3,633	0,74921	SIM
Rc₄	0,006603247	7,312	3,633	0,76539	SIM
Rc₅	0,020278245	5,078	3,633	0,69297	SIM
Rc₆	0,041473407	3,995	3,708	0,56276	SIM
Rc₇	0,035497256	4,242	3,708	0,56280	SIM
Rc₈	0,004242788	8,355	3,633	0,78833	SIM
Rc₉	0,002578921	9,655	3,633	0,81139	SIM

Nota-se através das tabelas que a supressão dos termos menos relevantes para o modelo implica em uma pequena redução do R^2 , ou seja, o modelo diminui o percentual de explicação dos resultados, aumentando o erro entre a remoção percentual prevista e a remoção real. Porém essa redução do R^2 é pouco significativa, sendo a exclusão de tais termos vantajosa, visto que simplifica o modelo matemático.

Após serem desprezados os termos com efeitos menos expressivos, o modelo Rc_1 apresentou correlação linear muito forte (R^2 entre 0,9 e 1), já os modelos Rc_2 , Rc_3 , Rc_4 , Rc_8 e Rc_9 apresentaram uma relação forte (R^2 entre 0,7 e 0,89), e por fim os modelos Rc_5 , Rc_6 e Rc_7 apresentaram uma correlação moderada (R^2 entre 0,4 e 0,69).

Para o teste F a exclusão dos termos menos significativos também é positiva, visto que os modelos Rc_5 , Rc_6 e Rc_7 se tornam válidos após os termos serem desconsiderados (F calculado $>$ F tabelado e p valor $<0,05$). Os modelos Rc_1 , Rc_2 e Rc_9 são os mais representativos, ou seja, possuem valores de R^2 mais elevados e o F calculado é bem maior que o F tabelado.

Após a supressão dos termos foi realizada a estimativa de efeitos (Apêndice D) no software Statistica para a obtenção dos coeficientes dos modelos, se determinando então os modelos finais de remoção percentual de corante (Tabela 8).

Tabela 8- 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	$Rc_5 = 50,84 + 12,22X_1 + 19,72 X_1^2 + 21,83 X_2 + 12,01 X_1 X_2$
6	$Rc_6 = 55,03 + 14,18X_1 + 12,85 X_1^2 + 19,09 X_2$
7	$Rc_7 = 62,56 + 18,06X_1 + 16,34 X_1^2 - 15,65 X_2$
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	$Rc_9 = 76,14 + 12,42 X_1 + 20,54 X_2 - 16,44 X_2^2 - 14,06 X_1 X_2$

5.2 TESTE DE VALIDAÇÃO

Após a obtenção dos modelos finais, analisou-se os efeitos obtidos na estimativa de efeitos realizado pelo software Statistica, observando-se que a maioria foram valores positivos. Logo, escolheu-se o valor codificado positivo de $X_1=X_2= 0,5$ para a realização do teste de validação, sendo o mesmo substituído nos modelos para o cálculo da remoção percentual estimada, que correspondem a TRH de 15,15 minutos e J de $11,78 \text{ mA.cm}^{-2}$ calculados através das Equações 3 e 4, respectivamente.

Calculou-se também a remoção de corante observada a partir das absorbâncias obtidas no ensaio de validação. Tendo em vista que a absorbância média da solução preparada para o ensaio de validação (efluente bruto) foi de 1,234, obtém-se através da Equação 10 uma concentração de $43,99 \text{ mg.L}^{-1}$ (C_c), desta forma determinou-se o erro absoluto utilizando a Equação 12. Os resultados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9- Remoção de Corante Predita e Observada

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

Os modelos do ponto 5 ao ponto 9 mostraram uma remoção experimental superior a predita, já os modelos dos pontos 1 a 4 tiveram remoção menor que a predita. A Figura 5 mostra a remoção percentual predita pelos modelos e observada

ao longo do comprimento do reator. Já a Figura 6 mostra a concentração de corante predita e observada ao longo da extensão do módulo.

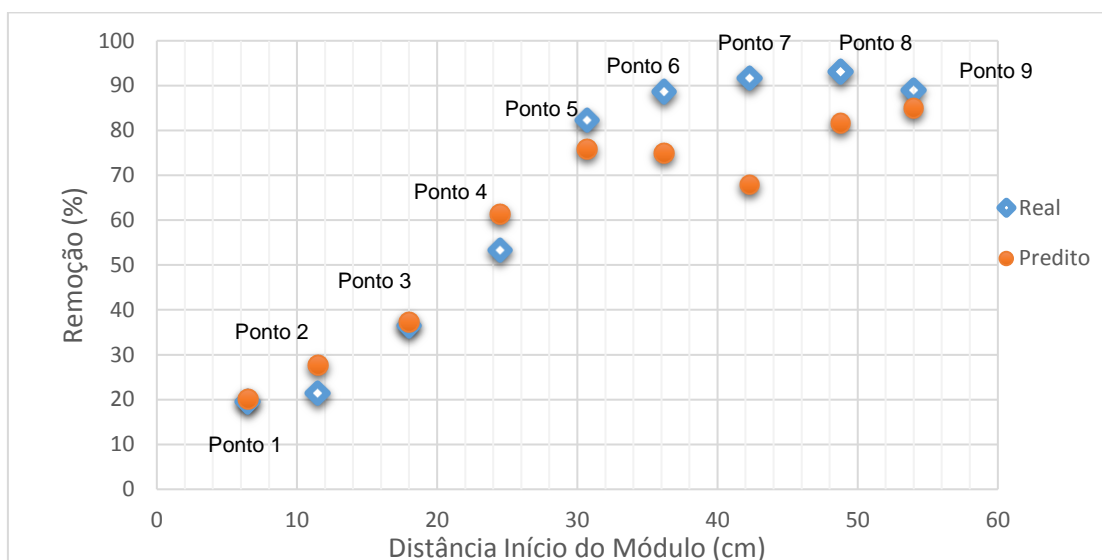


Figura 5- Gráfico da remoção percentual predita e observada versus distância

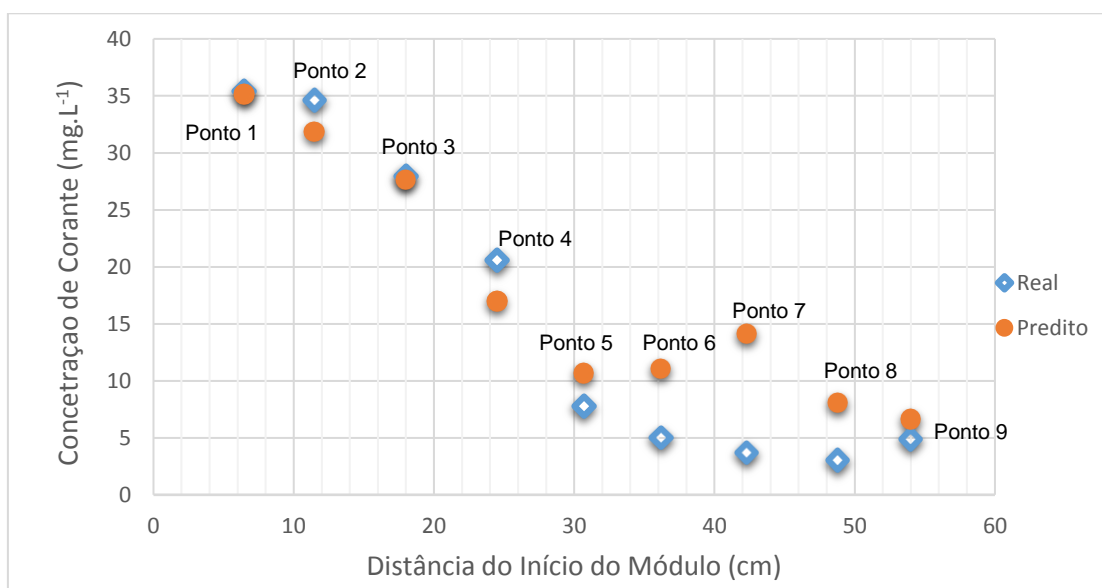


Figura 6- Gráfico de concentração de corante predita e observada versus distância

Os pontos 1 e 3 praticamente se sobrepõem em ambos os gráficos, evidenciando que possuem os menores erros percentuais (respectivamente 3 e 2%). Já os pontos 7 e 2 apresentaram erros mais relevantes, de aproximadamente 26 e 30%, respectivamente. Dentre estes o ponto 2 teve remoção percentual significativamente menor que a predita pelo modelo.

Analisando as figuras 5 e 6, percebe-se que perfil de concentração descrito pelos modelos se aproximou do perfil observado experimentalmente. Apesar da remoção percentual ter apresentado erro percentual médio elevado nos pontos 7 e 2, comparando com os valores absolutos de concentração de corante (Figura 6), as diferenças de concentração para tais pontos, são de 10 e 3 mg.L⁻¹, portanto a maior diferença de concentração ocorre no ponto 7, que também é o ponto no qual o modelo obteve menor R².

Se tomarmos como exemplo o ponto 8 percebe-se que a remoção foi maior que a esperada, é possível analisar qual a densidade de corrente aplicada (J) seria necessária para alcançar a remoção percentual

Visto que o modelo 9 (R_{C_9}) teve um erro percentual de 4,43% e uma correlação de R² de 0,81139, considerada forte. Pode-se fixar valores desejados de TRH (min) ou J (mA.cm⁻²), e realizar ajustes quanto a vazão a ser utilizada ou ainda quantos pares de eletrodos de ferro podem ser aplicados para se obter a eficiência desejada de remoção de corante Azul 5G.

Desta forma, fixando-se por exemplo o TRH codificado de 0,5 (valor real de 15,15min) e uma eficiência de remoção de corante de 95%, pode-se calcular J codificado através da substituição de valores no modelo R_{C_9} e posteriormente se obter o valor real da densidade de corrente através da Equação 4. Conhecendo-se a área útil por par de eletrodos ainda é possível se obter o número de pares necessários para a remoção desejada de 95%.

Através do 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 uma estabilidade, a níveis altos de remoção. Sendo assim, na ausência de dados experimentais da remoção do corante, o projetista chegaria a mesma conclusão observando o perfil de remoção do corante predito pelos modelos ajustados.

Ainda é possível avaliar a extensão necessária do reator para uma remoção satisfatória do corante, ajustando através dos modelos a densidade de corrente aplicada para se obter a remoção desejada. Analisando o modelo R_{C_5} , tem-se que o efluente coletado em tal ponto passou por dois pares de eletrodos (Figura 3), conhecendo a área útil dos mesmos e estabelecendo um TRH e percentual de remoção desejada, é possível se ajustar a densidade de corrente aplicada para que

tal remoção seja alcançada já no ponto 5 (aproximadamente 50% da extensão total do módulo), sem utilizar os demais pares de eletrodos.

Da mesma forma, estabelecendo-se um TRH e J, codificando esses valores através da substituição dos mesmos nas Equações 3 e 4 (isolando X_1 e X_2 respectivamente), e aplicando os valores codificados nos modelos, se consegue avaliar em qual ponto a remoção de corante alcançará valores aceitáveis.

Geralmente a vazão do efluente é determinada pelo processo industrial, portanto o tratamento deve ser dimensionado de forma a atender a vazão que é estabelecida pela indústria. Porém, para fins experimentais pode-se utilizar dos modelos obtidos e das Equações 3 e 6 para se determinar o valor de TRH e vazão aplicada.

6 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos foi possível traçar o perfil 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.

Através dos testes estatísticos (ANOVA e Teste F) os modelos R_{c1} , R_{c2} e R_{c9} obtiveram melhores ajustes, sendo os menores erros percentuais médios obtidos no teste de validação para os modelos R_{c1} , R_{c3} e R_{c9} .

Quando comparados os erros médios no percentual de remoção em torno de 15% com os valores absolutos na concentração do corante, isso representa um erro de aproximadamente $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$, que se confunde com o erro nas determinações analíticas de concentração.

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 conseqüentemente na remoção percentual obtida. Tal empecilho poderia ser minimizado coletando-se as amostras a uma profundidade maior, onde a quantidade de ferro é menor que na profundidade de 6cm em que a amostragem foi realizada.

Os modelos obtiveram resultados satisfatórios em alguns pontos, podendo-se utiliza-los na determinação da quantidade de pares de eletrodos necessárias para a remoção desejada do corante, bem como se ajustar valores de TRH para a área útil conhecida dos eletrodos utilizados.

É possível também analisar qual a extensão necessária do reator para se obter uma remoção satisfatória, pela simples substituição de valores de TRH e J preestabelecidos nos modelos, sendo possível retirar pares de eletrodos após o ponto que se obteve a remoção desejada, economizando material.

REFERÊNCIAS

ABIT- Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecções. **Dados do Setor**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/dadosdosetor/>, acesso em 29 out 2016.

AQUINO NETO, S; MAGRI, T. C; SILVA, G. M; ANDRADE, A. R. **Tratamento de Resíduos de Corante por Eletrofloculação: Um Experimento para Cursos de Graduação em Química**. Química Nova, v.34, n.8, p.1468-1471, 2011. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4527, acesso em: 05 out 2016.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. Química Nova, v.29, p.11-14, 2006.

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. Disponível em: http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2BI.pdf, acesso em: 05 out 2016, 22:00.

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.

CAÑIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M.A.; SÁEZ, C. **The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters**. J. Hazard. Mater. v.163, p. 158–164, 2008 doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.073.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

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.

CERVELIN, P.C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita *Salvinia sp.*** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UNIOESTE, Toledo, 2010.

CARLIELL, C. M., BARCLAY, S.J., BUCKLEY, C.A. **Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: Laboratory and full-scale trials** *Water S.A.*, v. 22, p. 225–233, 1996.

CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review.** *Bioresource Technology.* v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2005.

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. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000300013&lng=pt, acesso em: 29 out 2016, 18:00.

GASPAROVIC, Claudia Luiza Manfredi. **Dinâmica de fluidos computacional aplicada à simulação de reator eletroquímico destinado ao tratamento de efluente têxtil.**122f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B.; **Corantes têxteis.** *Revista Química Nova*, p. 71-78, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf>, acesso em: 03 out 2016, 21:00.

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

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S.G.; DURAN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Química Nova*, 25, No. 1, 78-82, 2002. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol25No1_78_13.pdf, acesso 03 out 2016, 19:30.

KURBUS, T.; SLOKAR, Y. M.; MARECHAL, A.M. **The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II.** *Dyes Pigments*, v.54, p.54-67, 2002.

MARTINS, L. M. et al. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC**. Eng. Sanitária Ambiental. Rio de Janeiro, v.16, n.3, set. 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v16n3/v16n3a09>, acesso em 04 out 2016, 13:30.

MOLLAH, M. Y. A. et al. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation**. Journal of Hazardous Materials, v. B114, p. 199-210, 2004.

NUNES, D. G. **Modelagem de autodepuração e qualidade da água do Rio Turvo Sujo**. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

PASCHOAL, F. M. M; TREMILIOSI-FILHO, G. **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais**. Química Nova, v.28, n.5, p.766-772, 2005.

PINTO, A.H; et al. **Otimização de reator eletroquímico aplicado ao tratamento de soluções de corante reativo azul 5G**. V Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção, Ponta Grossa-PR, 2015.

RODRIGUES, K. et al. **Viabilidade do Tratamento de Água Residuária Sintética Têxtil em Reator Aeróbio de Leito Fixo**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.15 n.1, p.99- 106, 2010.

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.

SILVA, P. F. C. **Tratamento de Resíduos Líquidos Industriais pelo Processo Eletrolítico: Uma Alternativa para o Gerenciamento dos Resíduos Líquidos Gerados nas Indústrias Mecânicas Fabricantes de Equipamentos para Produção de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Gestão)- Universidade Federal Fluminense. Niterói- RJ, 2005.

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.

ZAFRILLA, J. M. G; ESCRIBANO, D. S.; GARCIA, J. L.; HIDALGO, M. C. L.; **Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry.** Desalination. Vol. 222, p. 272–279, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A- Análise de variância antes e depois da supressão de termos menos significativos, respectivamente.

ANOVA RC₁

ANOVA; Var.:Rc1; R-sqr=,9287; Adj:,88413; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=11,83157 DV: Rc1

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	383,057	1	383,0566	32,37582	0,00046
X1 (Q)	194,251	1	194,2507	16,418	0,003674
(2)X2 (L)	382,002	1	382,0019	32,28667	0,000464
X2 (Q)	30,016	1	30,0156	2,5369	0,149878
1L by 2L	253,616	1	253,6159	21,43553	0,001688
Error	94,653	8	11,8316		
Total SS	1327,472	13			

ANOVA; Var.:Rc1; R-sqr=,90609; Adj:,86435; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=13,85201 DV: Rc1

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	383,057	1	383,0566	27,65351	0,000522
X1 (Q)	184,129	1	184,1295	13,29262	0,005352
(2)X2 (L)	382,002	1	382,0019	27,57736	0,000527
1L by 2L	253,616	1	253,6159	18,30896	0,002053
Error	124,668	9	13,852		
Total SS	1327,472	13			

ANOVA RC₂

ANOVA; Var.:Rc2; R-sqr=,81699; Adj:,7026; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=47,90363 DV: Rc2

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	347,944	1	347,9441	7,26342	0,027281
X1 (Q)	469,418	1	469,4177	9,799211	0,014007
(2)X2 (L)	442,296	1	442,2958	9,233034	0,016098
X2 (Q)	33,284	1	33,2836	0,694802	0,428719
1L by 2L	433,706	1	433,7057	9,053712	0,016841
Error	383,229	8	47,9036		
Total SS	2094,053	13			

ANOVA; Var.:Rc2; R-sqr=,8011; Adj:,7127; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=46,27917 DV: Rc2

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	347,944	1	347,9441	7,518374	0,022774
X1 (Q)	453,595	1	453,5949	9,801276	0,012108
(2)X2 (L)	442,296	1	442,2958	9,557124	0,012899
1L by 2L	433,706	1	433,7057	9,371508	0,013543
Error	416,513	9	46,2792		
Total SS	2094,053	13			

ANOVA RC₃

ANOVA; Var.:Rc3; R-sqr=,75461; Adj:,60124; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=111,0883 DV: Rc3

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	527,323	1	527,3226	4,746879	0,060983
X1 (Q)	944,516	1	944,5159	8,50239	0,019413
(2)X2 (L)	883,991	1	883,9908	7,957553	0,022462
X2 (Q)	19,563	1	19,5633	0,176106	0,685784
1L by 2L	372,394	1	372,394	3,352235	0,104491
Error	888,706	8	111,0883		
Total SS	3621,58	13			

ANOVA; Var.:Rc3; R-sqr=,74921; Adj:,63774; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=100,9188 DV: Rc3

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	527,323	1	527,3226	5,225215	0,048098
X1 (Q)	929,603	1	929,6031	9,211394	0,014131
(2)X2 (L)	883,991	1	883,9908	8,759424	0,015969
1L by 2L	372,394	1	372,394	3,690035	0,086925
Error	908,269	9	100,9188		
Total SS	3621,58	13			

ANOVA RC₄

ANOVA; Var.:Rc4; R-sqr=,76566; Adj:,6192; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=248,4056 DV: Rc4

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	985,471	1	985,471	3,967185	0,081548
X1 (Q)	2420,865	1	2420,865	9,745613	0,01419
(2)X2 (L)	2162,918	1	2162,918	8,707202	0,018403
X2 (Q)	2,346	1	2,346	0,009446	0,924965
1L by 2L	896,874	1	896,874	3,610522	0,093948
Error	1987,245	8	248,406		
Total SS	8480,247	13			

ANOVA; Var.:Rc4; R-sqr=,76539; Adj:,66111; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=221,0657 DV: Rc4

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	985,471	1	985,471	4,45782	0,063929
X1 (Q)	2445,393	1	2445,393	11,06184	0,008856
(2)X2 (L)	2162,918	1	2162,918	9,78405	0,012162
1L by 2L	896,874	1	896,874	4,05705	0,074818
Error	1989,591	9	221,066		
Total SS	8480,247	13			

ANOVA RC₅

ANOVA; Var.:Rc5; R-sqr=,69299; Adj:,50112; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=466,9465 DV: Rc5

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	1191,36	1	1191,361	2,551387	0,148865
X1 (Q)	2843,14	1	2843,142	6,088796	0,038859
(2)X2 (L)	3800,48	1	3800,477	8,138998	0,021384
X2 (Q)	0,28	1	0,281	0,000602	0,98103
1L by 2L	577,1	1	577,101	1,235903	0,298552
Error	3735,57	8	466,946		
Total SS	12167,77	13			

ANOVA; Var.:Rc5; R-sqr=,69297; Adj:,55651; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=415,0948 DV: Rc5

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	1191,36	1	1191,361	2,870094	0,124483
X1 (Q)	2862,98	1	2862,976	6,897163	0,027528
(2)X2 (L)	3800,48	1	3800,477	9,155684	0,014343
1L by 2L	577,1	1	577,101	1,390287	0,268587
Error	3735,85	9	415,095		
Total SS	12167,77	13			

ANOVA RC₆

ANOVA; Var.:Rc6; R-sqr=,60972; Adj:,3658; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=515,9884 DV: Rc6

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	1603,86	1	1603,861	3,108327	0,115908
X1 (Q)	1208,86	1	1208,862	2,342809	0,164394
(2)X2 (L)	2906,34	1	2906,344	5,632576	0,045014
X2 (Q)	229,92	1	229,924	0,445599	0,523218
1L by 2L	413,72	1	413,718	0,801797	0,396699
Error	4127,91	8	515,988		
Total SS	10576,92	13			

ANOVA; Var.:Rc6; R-sqr=,54887; Adj:,41353; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=477,1549 DV: Rc6

Factor	SS	df	MS	F	p
(1) X1 (L)	1603,86	1	1603,861	3,36130	0,09664
X1 (Q)	1295,16	1	1295,165	2,71435	0,13047
(2)X2 (L)	2906,34	1	2906,344	6,09099	0,03322
Error	4771,55	10	477,155		
Total SS	10576,92	13			

ANOVA RC₇

ANOVA; Var.:Rc7; R-sqr=,57482; Adj:,30908; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=617,1554 DV: Rc7

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	2602,96	1	2602,964	4,217681	0,074081
X1 (Q)	105,53	1	105,529	0,170992	0,690094
(2)X2 (L)	2129,01	1	2129,01	3,449715	0,10034
X2 (Q)	1729,31	1	1729,306	2,802059	0,132678
1L by 2L	34,47	1	34,47	0,055853	0,819113
Error	4937,24	8	617,155		
Total SS	11612,13	13			

ANOVA; Var.:Rc7; R-sqr=,56276; Adj:,43159; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=507,7242 DV: Rc7

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	2602,96	1	2602,964	5,126729	0,04703
(2)X2 (L)	2129,01	1	2129,01	4,193242	0,067764
X2 (Q)	1802,91	1	1802,914	3,550972	0,088877
Error	5077,24	10	507,724		
Total SS	11612,13	13			

ANOVA RC₈

ANOVA; Var.:Rc8; R-sqr=,78848; Adj:,65628; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=238,2134 DV: Rc8

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	1407,784	1	1407,784	5,90976	0,041138
X1 (Q)	1,329	1	1,329	0,00558	0,942283
(2)X2 (L)	2888,269	1	2888,269	12,12471	0,008295
X2 (Q)	2382,897	1	2382,897	10,0032	0,013339
1L by 2L	402,179	1	402,179	1,68831	0,230015
Error	1905,707	8	238,213		
Total SS	9009,64	13			

ANOVA; Var.:Rc8; R-sqr=,78833; Adj:,69426; 2 factors, 1 Blocks, 14 Runs; MS Residual=211,8929 DV: Rc8

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	1407,784	1	1407,784	6,64384	0,029815
(2)X2 (L)	2888,269	1	2888,269	13,63079	0,004982
X2 (Q)	2404,373	1	2404,373	11,34711	0,008276
1L by 2L	402,179	1	402,179	1,89803	0,201586
Error	1907,036	9	211,893		
Total SS	9009,64	13			

ANOVA RC₉

ANOVA; Var.:Rc9; R-sqr=,81153; Adj:,69374; 2 factors, 1
Blocks, 14 Runs; MS Residual=214,1921 DV: Rc9

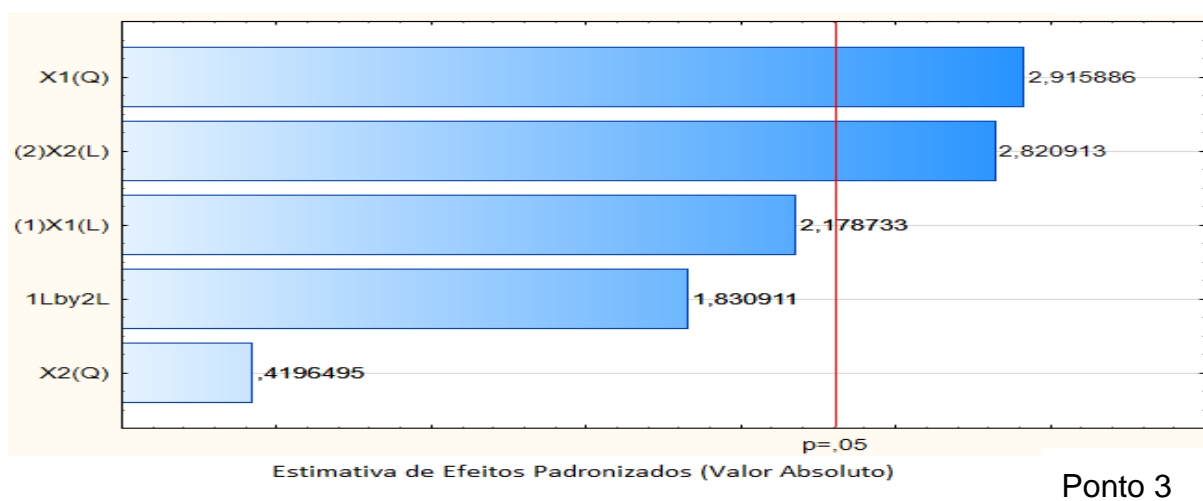
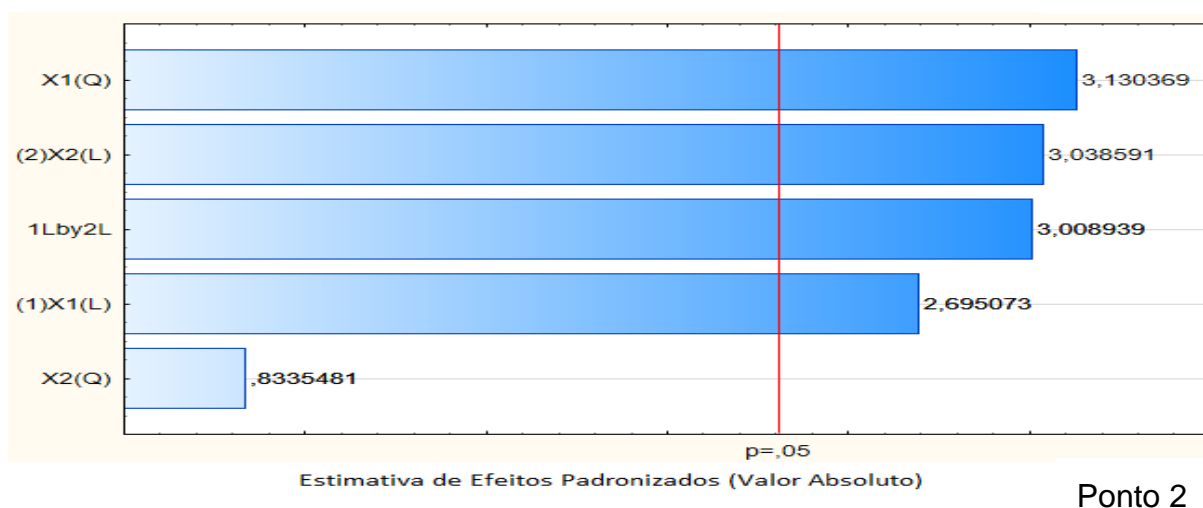
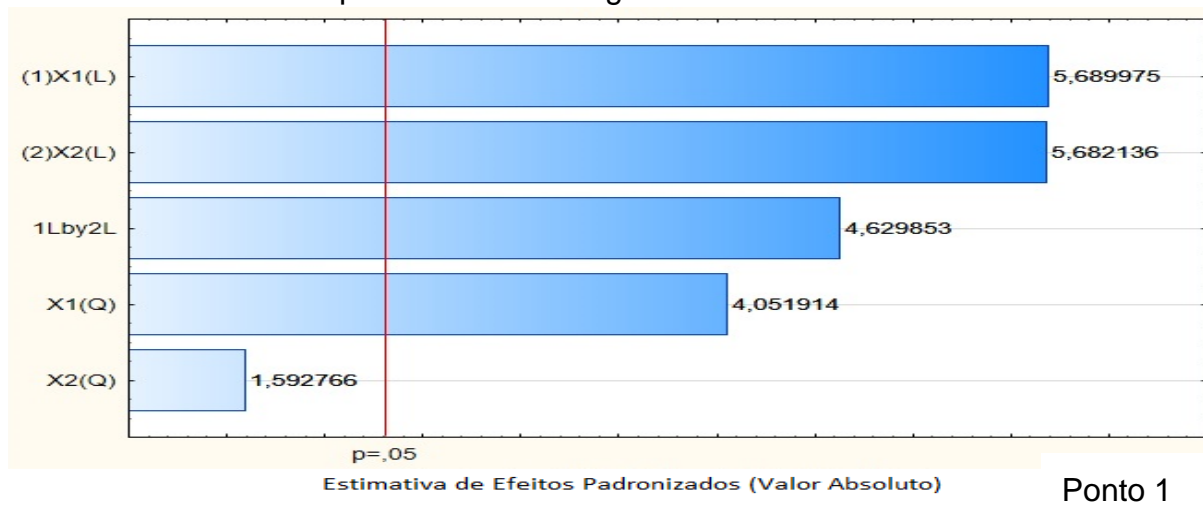
	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	1231,171	1	1231,171	5,74798	0,043346
X1 (Q)	1,318	1	1,318	0,00615	0,939398
(2)X2 (L)	3366,448	1	3366,448	15,71696	0,004151
X2 (Q)	1970,18	1	1970,18	9,19819	0,016239
1L by 2L	790,877	1	790,877	3,69237	0,090897
Error	1713,537	8	214,192		
Total SS	9091,946	13			

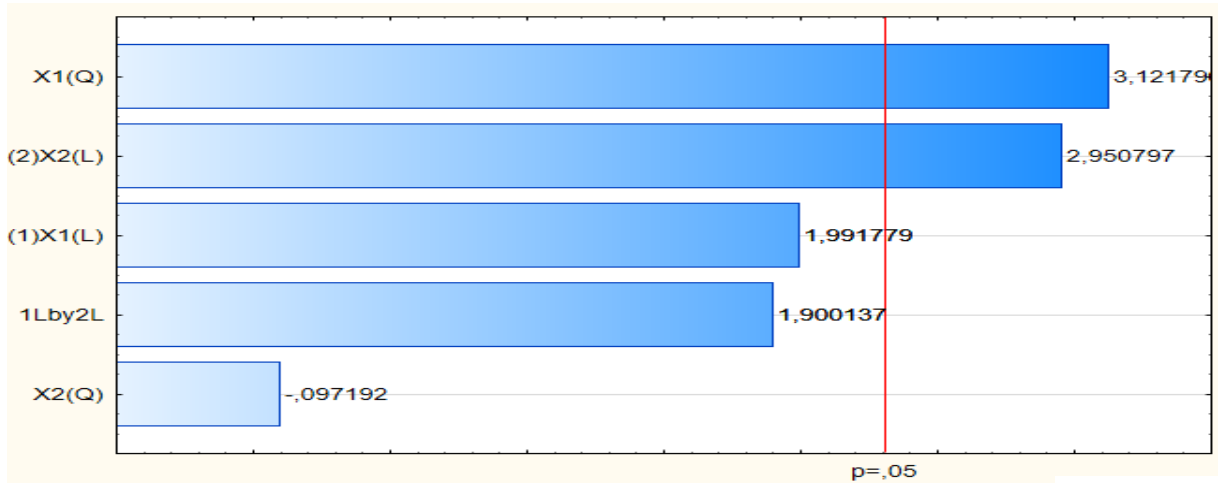
ANOVA; Var.:Rc9; R-sqr=,81139; Adj:,72756; 2 factors, 1
Blocks, 14 Runs; MS Residual=190,5394 DV: Rc9

	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	1231,171	1	1231,171	6,4615	0,03161
(2)X2 (L)	3366,448	1	3366,448	17,66798	0,002295
X2 (Q)	1988,596	1	1988,596	10,43666	0,010313
1L by 2L	790,877	1	790,877	4,15072	0,072075
Error	1714,855	9	190,539		
Total SS	9091,946	13			

APÊNDICE B- Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados

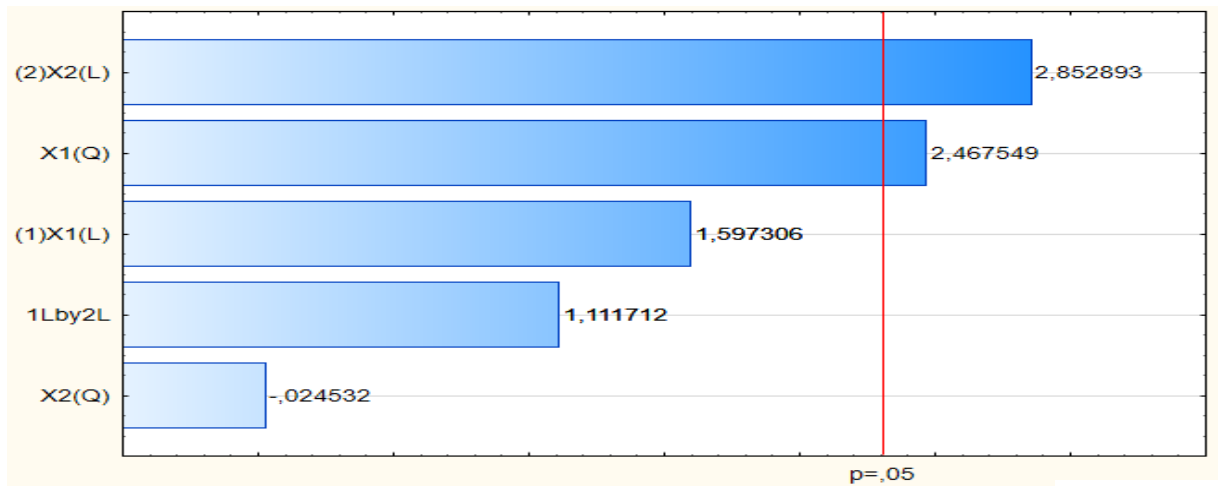
Análise dos dados dos pontos de amostragem de 1 a 9.





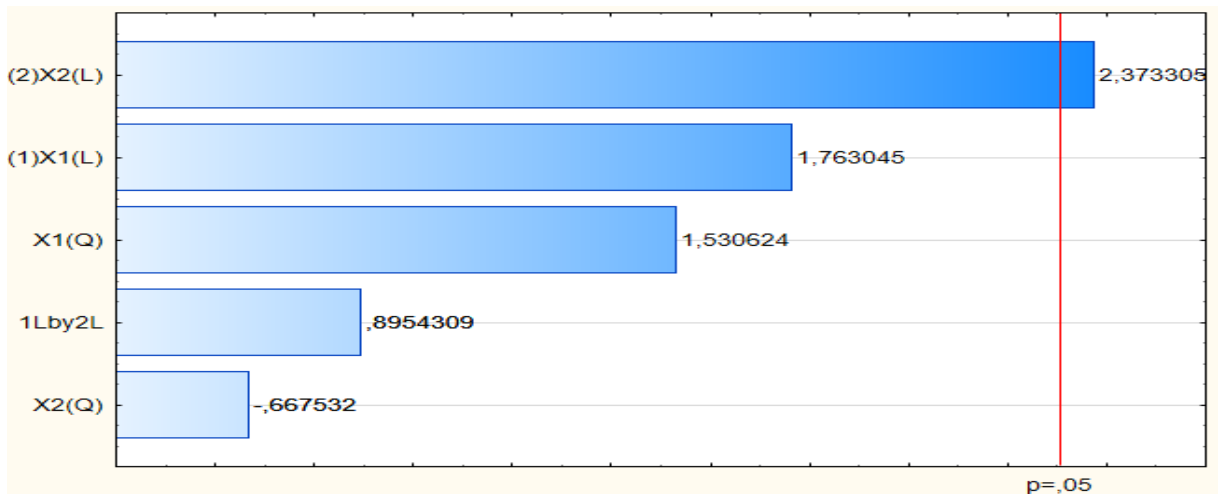
Estimativa de Efeitos Padronizados (Valor Absoluto)

Ponto 4



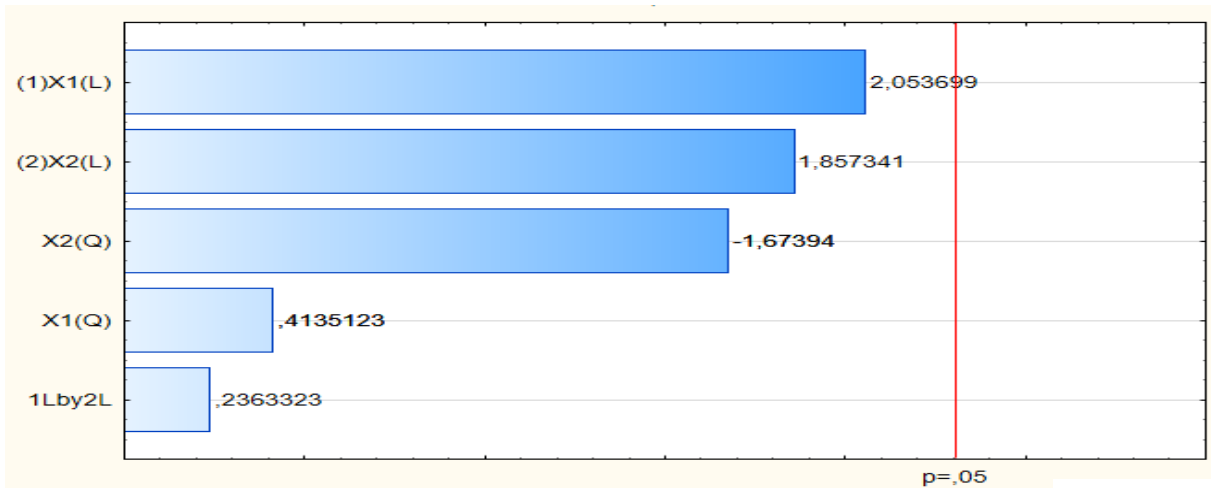
Estimativa de Efeitos Padronizados (Valor Absoluto)

Ponto 5



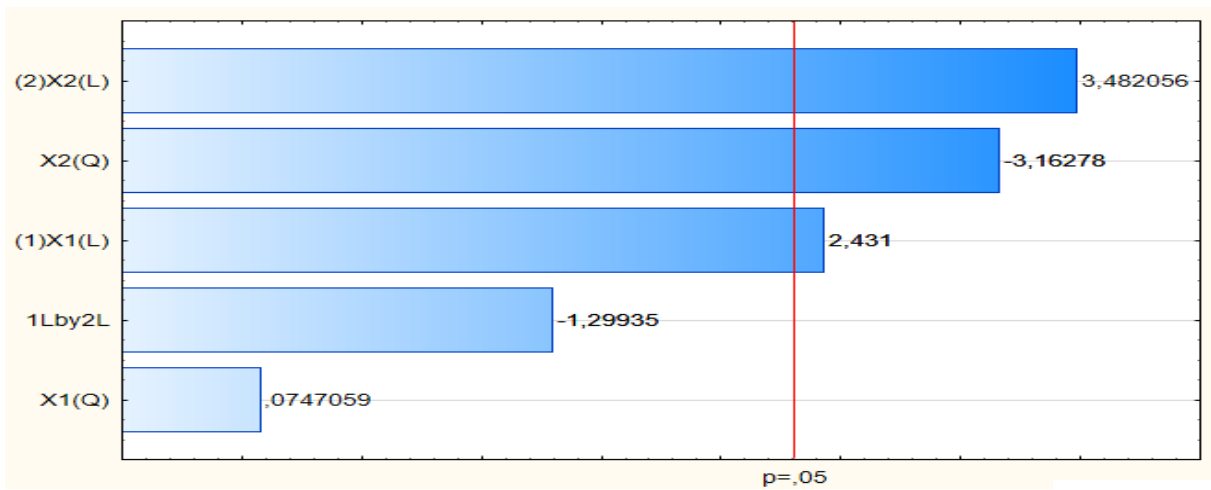
Estimativa de Efeitos Padronizados (Valor Absoluto)

Ponto 6



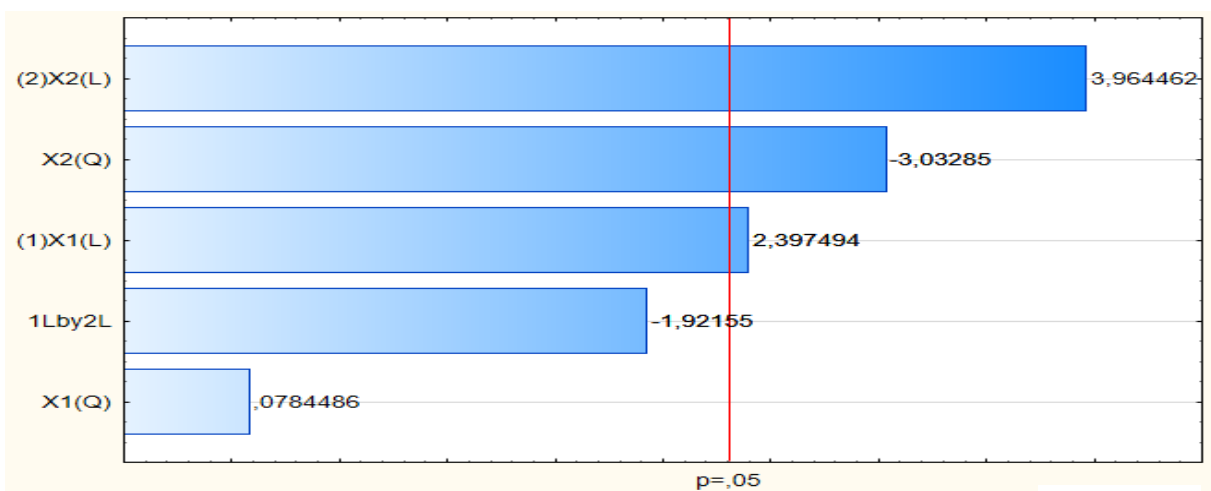
Estimativa de Efeitos Padronizados (Valor Absoluto)

Ponto 7



Estimativa de Efeitos Padronizados (Valor Absoluto)

Ponto 8



Estimativa de Efeitos Padronizados (Valor Absoluto)

Ponto 9

APÊNDICE C- Teste F antes e após a exclusão dos termos menos significativo, respectivamente.

Teste F antes da supressão– Rc ₁						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	1242,940721	5	248,5881443	21,0105861	3,687498666	0,000207332
Resíduos	94,65253109	8	11,83156639			
Total		13				
Teste F depois da supressão– Rc ₁						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	1212,925169	4	303,2312924	21,89078043	3,633088511	0,000117045
Resíduos	124,668083	9	13,85200922			
Total		13				
Teste F antes da supressão– Rc ₂						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	1726,646879	5	345,3293758	7,208835818	3,687498666	0,007764023
Resíduos	383,229009	8	47,90362613			
Total		13				
Teste F depois da supressão– Rc ₂						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	1693,363322	4	423,3408305	9,147545081	3,633088511	0,003111908
Resíduos	416,5125661	9	46,27917401			
Total		13				
Teste F antes da supressão– Rc ₃						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	2747,786567	5	549,5573134	4,947032654	3,687498666	0,023246282
Resíduos	888,7061829	8	111,0882729			
Total		13				
Teste F depois da supressão– Rc ₃						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	2728,223293	4	682,0558232	6,758459578	3,633088511	0,008510927
Resíduos	908,2694567	9	100,9188285			
Total		13				

Teste F antes da supressão– Rc ₄						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	6468,473746	5	1293,694749	5,207993657	3,687498666	0,020158528
Resíduos	1987,244739	8	248,4055923			
Total		13				
Teste F depois da supressão– Rc ₄						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	6466,127256	4	1616,531814	7,312449975	3,633088511	0,006603247
Resíduos	1989,591228	9	221,065692			
Total		13				
Teste F antes da supressão– Rc ₅						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	8412,361232	5	1682,472246	3,603137195	3,687498666	0,05291237
Resíduos	3735,571877	8	466,9464846			
Total		13				
Teste F depois da supressão– Rc ₅						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	8431,914593	4	2107,978648	5,078306997	3,633088511	0,020278245
Resíduos	3735,852883	9	415,0947647			
Total		13				
Teste F antes da supressão– Rc ₆						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	6362,708153	5	1272,541631	2,466221609	3,687498666	0,123093096
Resíduos	4127,906838	8	515,9883547			
Total		13				
Teste F depois da supressão– Rc ₆						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	5719,066387	3	1906,355462	3,995255253	3,708264819	0,041473407
Resíduos	4771,548604	10	477,1548604			
Total		13				

Teste F antes da supressão– Rc ₇						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	6601,279732	5	1320,255946	2,139260072	3,687498666	0,162010099
Resíduos	4937,243353	8	617,1554191			
Total		13				
Teste F depois da supressão– Rc ₇						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	6461,280877	3	2153,760292	4,241988474	3,708264819	0,035497256
Resíduos	5077,242208	10	507,7242208			
Total		13				
Teste F antes da supressão– Rc ₈						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	7082,457278	5	1416,491456	5,946314155	3,687498666	0,013807321
Resíduos	1905,706855	8	238,2133568			
Total		13				
Teste F depois da supressão– Rc ₈						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	7081,128	4	1770,282	8,355	3,633	0,004242788
Resíduos	1907,036	9	211,893			
Total		13				
Teste F antes da supressão– Rc ₉						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	7359,993107	5	1471,998621	6,872330054	3,687498666	0,008981609
Resíduos	1713,536585	8	214,1920731			
Total		13				
Teste F depois da supressão– Rc ₉						
Fonte de Var.	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Regressão	7358,675	4	1839,669	9,655	3,633	0,002578921
Resíduos	1714,855	9	190,539			
Total		13				

APÊNDICE D- Estimativa dos efeitos, coeficientes dos termos e p valor após supressão de termos menos significativos.

Ponto 1			
	EFFECT	Coef.	p- valor
Mean/ Interc.	4,80524	4,805237	0,004227
X1(L)	13,86001	6,930004	0,000522
X1 (Q)	10,00296	5,001482	0,005352
X2 (L)	13,84091	6,920456	0,000527
1L by 2L	15,92532	7,962662	0,002053
Média Remoção de Corante (%)		9,927983	

Ponto 2			
	EFFECT	Coef.	p- valor
Mean/ Interc.	8,39305	8,39305	0,005487
X1(L)	13,20951	6,60476	0,022774
X1 (Q)	15,70005	7,85003	0,012108
X2 (L)	14,89321	7,44661	0,012899
1L by 2L	20,82560	10,41280	0,013543
Média Remoção de Corante (%)		16,0783788	

Ponto 3			
	EFFECT	Coef.	p- valor
Mean/ Interc.	12,10466	12,10466	0,006264
X1(L)	16,26186	8,13093	0,048098
X1 (Q)	22,47584	11,23792	0,014131
X2 (L)	21,05503	10,52751	0,015969
1L by 2L	19,29751	9,64876	0,086925
Média Remoção de Corante (%)		22,63302908	

Ponto 4			
	EFFECT	Coef.	p- valor
Mean/ Interc.	23,26138	23,26138	0,001285
X1(L)	22,23074	11,11537	0,063929
X1 (Q)	36,45368	18,22684	0,008856
X2 (L)	32,93457	16,46728	0,012162
1L by 2L	29,94785	14,97393	0,074818
Média Remoção de Corante (%)		39,24043818	

Ponto 5			
	EFFECT	Coef.	p- valor
Mean/ Interc.	33,39062	33,39	0,000945
X1(L)	24,44295	12,22	0,124483
X1 (Q)	39,44354	19,72	0,027528
X2 (L)	43,65671	21,83	0,014343
1L by 2L	24,02292	12,01	0,268587
Média Remoção de Corante (%)		50,84	

Ponto 6			
	EFFECT	Coef.	p- valor
Mean/ Interc.	48,5702	48,57017	0,000786
X1(L)	28,3606	14,18030	0,115908
X1 (Q)	25,7008	12,85038	0,164394
X2 (L)	38,1773	19,08866	0,045014
Média Remoção de Corante (%)		55,02701909	

Ponto 7			
	EFFECT	Coef.	p- valor
Mean/ Interc.	75,1136	75,1136	0,000002
X1(L)	36,1298	18,0649	0,047030
X1 (Q)	32,6754	16,3377	0,067764
X2 (L)	-31,3007	-15,6504	0,088877
Média Remoção de Corante (%)		62,55993031	

Ponto 8			
	EFFECT	Coef.	p- valor
Mean/ Interc.	88,3883	88,3883	0,000000
X1(L)	26,5705	13,2853	0,029815
X2 (L)	38,0584	19,0292	0,004982
X2 (Q)	-36,1466	-18,0733	0,008276
1L by 2L	-20,0544	-10,0272	0,201586
Média Remoção de Corante (%)		72,52806496	

Ponto 9			
	EFFECT	Coef.	p- valor
Mean/ Interc.	90,5555	90,5555	0,000000
X1(L)	24,8480	12,4240	0,031610
X2 (L)	41,0883	20,5441	0,002295
X2 (Q)	-32,8731	-16,4365	0,010313
1L by 2L	-28,1225	-14,0613	0,072075
Média Remoção de Corante (%)		76,14198736	