

TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO DE CORANTE AZUL DE METILENO POR ELETROFLOCULAÇÃO

TREATMENT OF SYNTHETIC METHYLENE BLUE DYE EFFLUENT BY ELECTROFLOCCULATION

**Jairo César A. Pina Júnior¹, Luana Seidel Albuquerque², Natassia Malovini Delfino³,
Eduardo Perini Muniz⁴, Sandra Mara Santana Rocha⁵, Paulo Sérgio da Silva Porto⁶**

1 Engenheiro Químico. Centro Universitário Norte do Espírito Santo – Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, ES. jairocezar@hotmail.com

2 Engenheira Química. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, ES. luanaseidel@hotmail.com

3 Engenheira Química. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, ES. natassiadelfino@hotmail.com

4 Doutor em Físico Química. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, ES. eduardo.muniz@hotmail.com

5 Doutora em Engenharia Química. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, ES. rochasms@gmail.com

6 Doutor em Engenharia Química. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, ES. pssporto@gmail.com

Recebido em: 24/11/2017 - Aprovado em: 06/12/2017 - Disponibilizado em: 20/12/2017

RESUMO: No presente estudo a técnica de eletrofloculação foi aplicada à remoção do corante azul de metileno em solução sintética. Colorimetria foi utilizada para avaliar o grau de remoção de corante do efluente. Testes foram feitos para sete combinações de temperatura da água e pH. A análise dos dados experimentais demonstrou que a quantidade de corante removido depende do pH, da temperatura e da interação entre estas duas variáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Azul de Metileno. Eletrofloculação. Tratamento de Efluentes. Corante.

ABSTRACT: In the present study the technique of electroflocculation was applied to the removal of the methylene blue dye in synthetic solution. Colorimetry was used to evaluate the degree of dye removal from the effluent. Tests were done for seven combinations of water temperature and pH. The analysis of the experimental data showed that the amount of dye removed depends on the pH, temperature and the interaction between these two variables.

KEYWORDS: Methylene Blue. Electroflocculation. Effluent Treatment. Dye.

1. INTRODUÇÃO

Corantes são poluentes comuns a uma grande variedade de efluentes industriais (PABLO CAÑIZARES *et al.*, 2006). Aproximadamente cem mil tipos de corantes e pigmentos são empregados em atividades industriais, como na indústria têxtil e alimentícia (AQUINO NETO *et al.*, 2011). A produção anual de corantes é estimada em 7.10^5 toneladas, sendo que 10-50% destes corantes vão parar nos efluentes (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Corantes interferem na cor, aumentam os valores de demanda química de oxigênio (DQO), a concentração de sólidos dissolvidos e também causam grande variação de pH do efluente (CERQUEIRA; RUSSO; MARQUES, 2009).

A mudança da intensidade da cor do efluente causada pelo aumento da concentração dos corantes reduz sua transparência (diminui a penetração da luz) e assim, interfere na atividade fotossintética, na vida marinha. Os corantes básicos têm alta intensidade de cores e são muito visíveis mesmo presentes em baixas concentrações (YAGUB *et al.*, 2014). Certos corantes, por possuírem geralmente cromo em sua composição, são tóxicos ou carcinogênicos (ABER; AMANI-GHADIM; MIRZAJANI, 2009).

Dentre as aplicações industriais dos corantes, destacam-se aquelas em várias indústrias de processamento como têxtil, papel, plástico, couro, alimentícia e mineral (GOLDER *et al.*, 2005). As indústrias têxteis estão entre as mais poluidoras em termos de volume e complexidade quanto às suas descargas de efluentes (MERZOUK *et al.*, 2009). Sabe-se que, entre esses efluentes, é comum a presença do corante azul de metileno por ser empregado na produção de materiais como papel, poliésteres e nylons. O azul de metileno torna-se um resíduo difícil de se tratar e, sendo catiônico, tem alta reatividade com diversos substratos (WANG *et al.*, 2014).

Os despejos gerados desse corante produzem novos reagentes devido a sua capacidade de reagir com substratos diversos, em consequência disso, são regulamentados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). As resoluções CONAMA nº 357/2005 e CONAMA nº 430/2011 são as vigentes no Brasil atualmente que dispõem sobre a classificação dos corpos d'água e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento e, ainda, estabelecem os padrões de lançamento de efluentes. Essas resoluções apresentam os valores máximos de algumas substâncias para que o efluente possa ser descartado em corpos d'água (BRASIL, 2005); (BRASIL, 2011).

Certos métodos têm sido investigados para remoção de azul de metileno presente em água. Entre estes métodos, a adsorção é considerada o método mais versátil e amplamente utilizado devido ao seu custo inicial, ao projeto simples, facilidade de operação e insensibilidade a substâncias tóxicas (HAMDAOUI; CHIHA, 2007). Porém, outros métodos de tratamento para esse tipo de efluente vêm sendo aperfeiçoados nos últimos anos. Dentre eles, destaca-se o processo de eletrofloculação por ser fácil de montar, ocupar pouco espaço e não demandar o uso de produtos químicos.

O processo de eletrofloculação baseia-se em eletrocoagulação e eletroflotação causados pela passagem de corrente elétrica por uma célula eletrolítica. No processo, hidróxidos do metal que compõe o eletrodo são liberados no meio aquoso, constituindo-se no agente coagulante (MORENO-CASILLAS *et al.*, 2007).

Tendo em vista a atual necessidade e importância da remoção de corantes em geral de efluentes contaminados e os riscos associados ao corante azul de metileno especificamente, o objetivo do presente trabalho é analisar o tratamento de efluente sintético de azul de metileno pelo método de eletrofloculação empregando-se eletrodos de alumínio. Nessa análise visa-se obter as condições iniciais ótimas de temperatura e pH do meio para a máxima remoção do corante em estudo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo do Efluente Sintético

A solução a ser submetida ao tratamento foi um efluente sintético de azul de metileno. O volume total usado por cada experimento foi igual a 4 L, cuja concentração foi definida em $1,3375 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. A solução foi preparada a partir de 10,7 mL de azul de metileno na concentração de 0,05 mol.L⁻¹ diluídos em 4 L de solução final. Foram adicionados 40 mL de ácido sulfúrico PA e 59 g de hidróxido de sódio à solução para que houvesse a presença do íon sulfato, que auxilia a coagulação.

2.2 Eletrofloculação

Os ensaios de eletrofloculação foram realizados utilizando-se uma fonte de corrente constante a 5 A. Os eletrodos de alumínio com de 13 x 6,5 cm foram montados de tal forma que permanecessem em paralelo e com distanciamento uniforme em todos os experimentos.

Antes de se iniciar a eletrofloculação, foi realizada a limpeza dos eletrodos de alumínio com hexano a fim de remover a camada de verniz que os recobria. Para avaliar os parâmetros que influenciam no processo de eletrofloculação, realizou-se os experimentos sobre uma chapa de aquecimento com agitação regulada para temperaturas de 30, 45 e 60 °C. Os valores de pH foram ajustados com o uso de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para 4, 7 e 10.

O tempo de eletrólise foi de 60 minutos, após o que as amostras do efluente foram retiradas para posterior análise de concentração e pH (colorímetro e pHmetro, respectivamente).

O percentual de remoção de azul de metileno (%RAM) foi estimado utilizando-se a Eq. 1:

$$\%RAM = \frac{c_0 - C}{c_0} \quad (1)$$

Em que: C_0 a concentração inicial, C a concentração de azul de metileno, após 60 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1, são apresentados os resultados dos experimentos de eletrofloculação com relação a eficiência de remoção de azul de metileno se comparado entre pH (ácido, neutro e básico) e temperatura de 30, 45 e 60 °C.

É possível perceber que o experimento envolvendo pH ácido e temperatura de maior aquecimento foi eficiente em relação aos demais para tempo de operação de 60 min com resultado satisfatório em se tratando de eletrodo de Al, de fácil aquisição, formado apenas por duas placas paralelas.

Tabela 1 – Resultados de diminuição da concentração do corante em cada experimento.

Experimento	pH	Temperatura(°C)	%RAM
1	4	30	25
2	10	30	32
3	4	60	64
4	10	60	13
5	7	45	25
6	7	45	19

Os dados experimentais foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem e os coeficientes de regressão foram obtidos (FIG. 1). Esse modelo expressa a relação entre estas variáveis na forma de uma superfície tridimensional em que o eixo z (%RAM) representa a variável resposta e os eixos x e y as variáveis de entrada pH e temperatura, respectivamente.

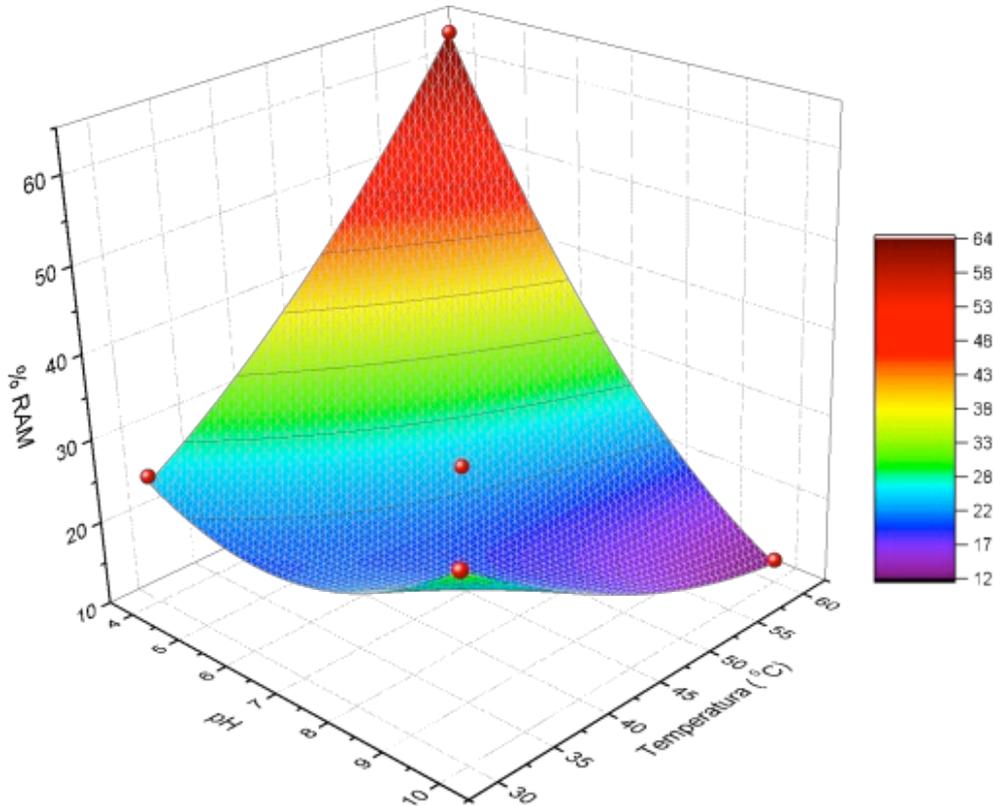


Figura 1. %RAM em função do pH e temperatura.

Considerando-se nível de significância igual a 94%, a relação entre %RAM e as variáveis pH e temperatura pode ser ajustada conforme Eq. 2:

$$\%RAM = (12 \pm 2)10^{-1}.T + (7 \pm 1)10^{-1}.pH^2 + (15 \pm 4)10^{-3}.T^2 - (32 \pm 3)10^{-2}.T.pH \quad (2)$$

Em que: T é a temperatura.

Como considerou-se um nível de significância igual a 94%, apenas coeficientes com p-valor abaixo de 0,06 são considerados significativos para a variável resposta.

Pela Eq. 2 e a FIG. 1 percebe-se uma tendência à redução na quantidade de azul de metileno com o aumento da temperatura (linear e quadrática).

O pH linear não apresenta efeito significativo sobre a redução da concentração de azul de metileno (variável resposta). A dependência com o pH é mais complexa, pois embora ocorra um aumento com pH quadrático ele é superado pelo termo de interação entre pH e temperatura.

O pH é responsável por determinar quais hidróxidos serão formados com a degradação do eletrodo e consequente solubilização do alumínio que o compõe (CAÑIZARES *et al.*, 2009). Dependendo do hidróxido de alumínio formado haverá maior interação com determinado tipo de efluente, a dependência quadrática da remoção de alumínio com o pH indica que hidróxidos formados com pH alto ou baixo são mais eficientes para remoção de azul de metileno, isto é ruim para a aplicação industrial onde o pH neutro seria preferível.

Nos ensaios de eletrofloculação, foi possível comparar a evolução da remoção até o final da operação em 60 minutos. Observou-se que a coloração azul da solução em cada tratamento não foi totalmente removida, persistindo mesmo após 60 minutos de eletrólise. Há quatro etapas distintas nos ensaios conforme visualizadas na FIG. 2 (a, b, c e d) que representam os tempos de tratamento. Essa sequência encontra-se dispostas na ordem da esquerda para direita

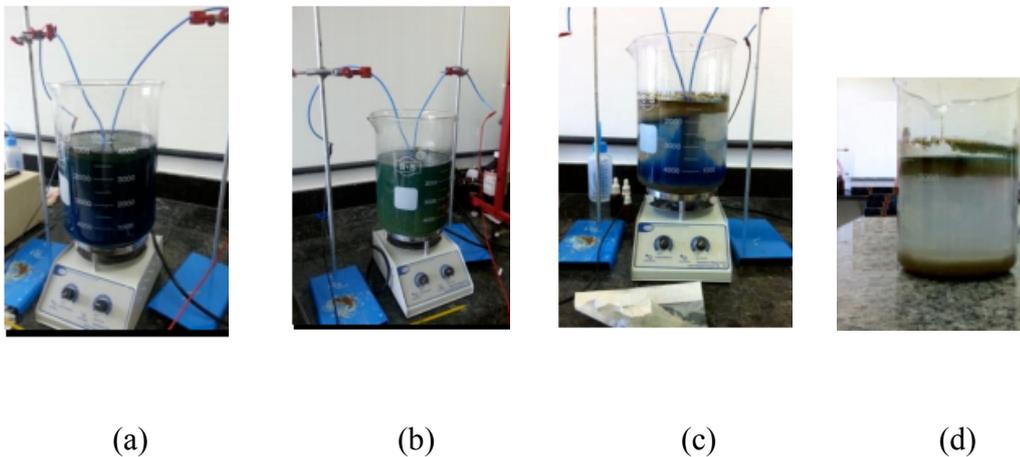


Figura 2 – Mudança de coloração da solução de azul de metileno durante a eletrofloculação para os tempos de 0, 10, 30 e 60 minutos, respectivamente.

Houve diminuição da intensidade da cor no efluente durante o processo e, também, a formação de material floculado. O máximo de remoção, no entanto, foi 64 % o que é associado à pequena área de superfície dos eletrodos de alumínio em relação ao volume de 4L de solução a ser tratada.

4. CONCLUSÕES

Utilizando um sistema simples de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio foi possível obter 64 % de remoção do corante azul de metileno de um efluente sintético.

Tanto o pH quanto a temperatura são parâmetros importantes na redução da quantidade de corante, sendo o melhor resultado obtido para o menor pH e maior temperatura em estudo. A dependência com estas variáveis, no entanto, não é linear o que leva a uma superfície de resposta quadrática.

REFERÊNCIAS

- ABER, S; AMANI-GHADIM, A R; MIRZAJANI, V. Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. **Journal of hazardous materials** v. 171, n. 1–3, p. 484–490 , nov. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409009406>>.
- AQUINO NETO, Sidney De *et al.* 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.
- BRASIL. *Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005*. Disponível em: <www.mma.gov.br>. Acesso em: 22 nov. 2017.
- BRASIL. *Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011*. Disponível em: <www.mma.gov.br>. Acesso em: 22 nov. 2017.
- CAÑIZARES, Pablo *et al.* The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials** v. 163, n. 1, p. 158–164 , 2009.2348038626501.
- CERQUEIRA, A; RUSSO, C; MARQUES, M R C. *Electrofloculation for textile wastewater treatment* .**Brazilian Journal of Chemical Engineering** . [S.l.]: scielo . , 2009
- GOLDER, A K *et al.* Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. **Journal of hazardous materials** v. 127, n. 1, p. 134–140 , 2005.
- HAMDAOUI, Oualid; CHIHA, Mahdi. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran. **Acta Chimica Slovenica** v. 54, n. 2 , 2007.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, Anil K. *Electrocoagulation for the treatment of textile*

- industry effluent - A review*. **Journal of Environmental Management**. [S.l.]: Academic Press. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479713004465>>. Acesso em: 21 nov. 2017. , 15 out. 2013
- MERZOUK, B *et al.* Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering Journal** v. 149, n. 1, p. 207–214 , 2009.
- MORENO-CASILLAS, Hector A *et al.* Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology** v. 56, n. 2, p. 204–211 , 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607000846>>.
- PABLO CAÑIZARES *et al.* Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Dyes. **Environmental Science & Technology** v. 40, n. 20, p. 6418–6424 , 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0608390>>. Acesso em: 17 out. 2017.
- WANG, Peifang *et al.* Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. **Applied Surface Science** v. 290, p. 116–124 , 30 jan. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213020710?via%3Dihub>>. Acesso em: 24 nov. 2017.0169-4332.
- YAGUB, Mustafa T *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science** v. 209, p. 172–184 , 2014.
- ABER, S; AMANI-GHADIM, A R; MIRZAJANI, V. Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. **Journal of hazardous materials** v. 171, n. 1–3, p. 484–490 , nov. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409009406>>.
- AQUINO NETO, Sidney De *et al.* 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.
- BRASIL. *Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005*. Disponível em: <www.mma.gov.br>. Acesso em: 22 nov. 2017.
- BRASIL. *Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011*. Disponível em: <www.mma.gov.br>. Acesso em: 22 nov. 2017.
- CAÑIZARES, Pablo *et al.* The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials** v. 163, n. 1, p. 158–164 , 2009.2348038626501.
- CERQUEIRA, A; RUSSO, C; MARQUES, M R C. *Electrofloculation for textile wastewater treatment* .**Brazilian Journal of Chemical Engineering** . [S.l.]: scielo . , 2009
- GOLDER, A K *et al.* Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. **Journal of hazardous materials** v. 127, n. 1, p. 134–140 , 2005.
- HAMDAOUI, Oualid; CHIHA, Mahdi. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran. **Acta Chimica Slovenica** v. 54, n. 2 , 2007.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, Anil K. *Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review* .**Journal of Environmental Management**. [S.l.]: Academic Press. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479713004465>>. Acesso em: 21 nov.

2017. , 15 out. 2013

MERZOUK, B *et al.* Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering Journal** v. 149, n. 1, p. 207–214 , 2009.

MORENO-CASILLAS, Hector A *et al.* Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology** v. 56, n. 2, p. 204–211 , 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607000846>>.

PABLO CAÑIZARES *et al.* Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Dyes. **Environmental Science & Technology** v. 40, n. 20, p. 6418–6424 , 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0608390>>. Acesso em: 17 out. 2017.

WANG, Peifang *et al.* Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. **Applied Surface Science** v. 290, p. 116–124 , 30 jan. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213020710?via%3Dihub>>. Acesso em: 24 nov. 2017.0169-4332.

YAGUB, Mustafa T *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science** v. 209, p. 172–184 , 2014.