

MÉTODO ESTATÍSTICO DE TAGUCHI NO PRÉ-TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)

Ana Paula Barbosa Rodrigues de Freitas

Universidade de São Paulo-Escola de Engenharia de Lorena

ana.paula@dequi.eel.usp.br

Leandro Valim de Freitas

Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho"-Faculdade de Engenharia de

Guaratinguetá

lvalimdefreitas@yahoo.com.br

Messias Borges Silva

Universidade de São Paulo-Escola de Engenharia de Lorena

messias@dequi.eel.usp.br

Carla Cristina Almeida Loures

Universidade de São Paulo-Escola de Engenharia de Lorena

ccaloures@hotmail.com

Ivy dos Santos Oliveira

Universidade de São Paulo-Escola de Engenharia de Lorena

ivyso@dequi.eel.usp.br

Oswaldo Luiz Cobra Guimarães

Universidade de São Paulo-Escola de Engenharia de Lorena

oswaldocobra@debas.eel.usp.br

Resumo

Este artigo tem como objetivo avaliar, através de planejamento de experimentos, o efeito do processo oxidativo avançado no pré-tratamento de efluentes têxteis. O efeito da intensidade de luz UV, pH e concentrações de H₂O₂ e TiO₂ na degradação do efluente, bem como a variável resposta, remoção do carbono orgânico total, foram estudados através do método estatístico de Taguchi. Os experimentos foram realizados através de um arranjo ortogonal L₉ com quatro fatores e três níveis cada, realizados em duplicata. A análise de variância (ANOVA) dos efeitos dos fatores em conjunto com análise de regressão linear múltipla mostrou que a radiação ultravioleta e o pH são os fatores mais influentes no processo a 95% de confiança.

Palavras-chave: Método de Taguchi, Planejamento de Experimentos, Processos Oxidativos Avançados, Estatística

Abstract

This article aims to evaluate, through design of experiments, the effect of advanced oxidation process in the pre-treatment of textile effluents. The intensity of UV light, pH and concentrations of H₂O₂ and TiO₂ in the degradation of the effluent, as well as the response variable, removal of total organic carbon, were studied using the statistical method of Taguchi. The experiments were performed using a L₉ orthogonal array with four factors and three levels each performed in duplicate. The analysis of variance (ANOVA) of the effects of the factors in conjunction with multiple linear regression analysis showed that ultraviolet radiation and pH are the major factors in the process with 95% confidence.

Keywords: Taguchi Method, Design of Experiments, Advanced Oxidation Processes, Statistics

1. Introdução

A degradação do meio ambiente é um assunto de interesse mundial, pois países desenvolvidos e em desenvolvimento vêm sofrendo os impactos da poluição que são agravados pelo crescimento econômico acelerado e pela exploração dos recursos naturais (Lima; Vieira; Lima, 2005).

Os tratamentos convencionais apresentam baixa eficiência na oxidação de substâncias altamente poluentes. Uma alternativa para esse problema ambiental é a utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POA's), que se caracterizam pela mineralização dos efluentes através do uso de diferentes técnicas (Al-Kdasi et al., 2004). Uma delas é a fotocatalise heterogênea, na qual a degradação dos poluentes orgânicos é realizada com a utilização de partículas semicondutoras. O dióxido de titânio é amplamente aplicado nos POA's como catalisador da reação, devido ao baixo custo e estabilidade química (Quan et al., 2004).

Os POA's consistem na oxidação do efluente através da geração de radicais hidroxila (OH^\cdot) no meio reacional (Peixoto; Silva; Izário Filho, 2009).

Com o aumento das restrições impostas pelas legislações vigentes, o tratamento de efluentes têxteis tem se tornado um grande desafio para a engenharia ambiental (Al-Kdasi et al., 2004).

O artigo visa a aplicação do método estatístico de Taguchi no estudo do tratamento de efluentes têxteis por Processos Oxidativos Avançados (POA's), especificamente a fotocatalise heterogênea.

2. Análise Estatística

2.1 Arranjo Ortogonal de Taguchi

O Planejamento Experimental tem sido amplamente utilizado na otimização de parâmetros de processos e na melhoria da qualidade de produtos através da aplicação de conceitos da engenharia e estatística (Wang; Huang, 2007). O Método de Taguchi utiliza arranjos ortogonais que permitem estudar diversos fatores com um número reduzido de experimentos (Sharma et al., 2005). Além disso, o método é capaz de oferecer outras vantagens como: a redução da variabilidade do processo, conformidades próximas dos resultados desejados e, conseqüentemente, a redução dos custos operacionais (Barros; Bruns; Scarminio, 1995).

A aplicação do Método de Taguchi consiste em: (1) selecionar as variáveis de saída, a serem otimizadas; (2) identificar os fatores (variáveis de entrada) e escolher os seus níveis; (3) selecionar o arranjo ortogonal apropriado conforme literatura (Taguchi e Konish, 1987); (4) executar os experimentos de maneira aleatória para evitar a incorporação de erros sistemáticos; (5) analisar os resultados utilizando análise de variância (ANOVA); (6) determinar o melhor ajuste dos parâmetros; (7) realizar experimento de confirmação, se necessário (Silva et al, 2009).

A análise de variância (ANOVA) foi empregada para se identificar os fatores significativos, estatisticamente, conforme as equações que seguem:

- STQ: soma total dos quadrados para os y_i e média \bar{y} .

$$STQ = \sum(y_i - \bar{y})^2 \quad (1)$$

- SMQ: Soma média quadrática, para as somas de quadrados das fontes de variação SQ_{efeito} e gl graus de liberdade.

$$SMQ = \frac{SQ_{\text{efeito}}}{gl} \quad (2)$$

gl: graus de liberdade definido como o número de níveis dos fatores menos 1.

- F: relação entre soma média quadrada dos efeitos e a soma média quadrática do erro. Utilizada para verificar a significância de cada fator na variável resposta.

$$F = \frac{SMQ_{\text{efeito}}}{SMQ_{\text{erro}}} \quad (3)$$

2.2 Regressão Linear Múltipla

A regressão linear múltipla (MRL) relaciona a propriedade de interesse com uma combinação linear das medidas independentes. A modelagem por MRL pode ser representada pela equação 4, onde para um conjunto com n amostras, com $i = 1$ a n, Y é a variável resposta, X é a variável independente e e_i é o erro da estimativa (Steiner et al., 2008):

$$Y = b_0 + b_1X_{i1} + BX_{i2} + \dots + e_i \quad (4)$$

3. Materiais e Métodos

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP. O efluente, resina de poliéster, foi fornecido pela indústria Valspar, situada na cidade de São Bernardo do Campo no estado de São Paulo. As análises estatísticas foram realizadas pelo aplicativo *Statistica* versão 2.0, disponível na faculdade.

As amostras foram acondicionadas a 4 °C, em uma câmara fria na EEL-USP. A reação de oxidação do efluente foi realizada em um reator fotocatalítico, irradiado por lâmpadas ultravioleta, conforme representado na Figura 1.

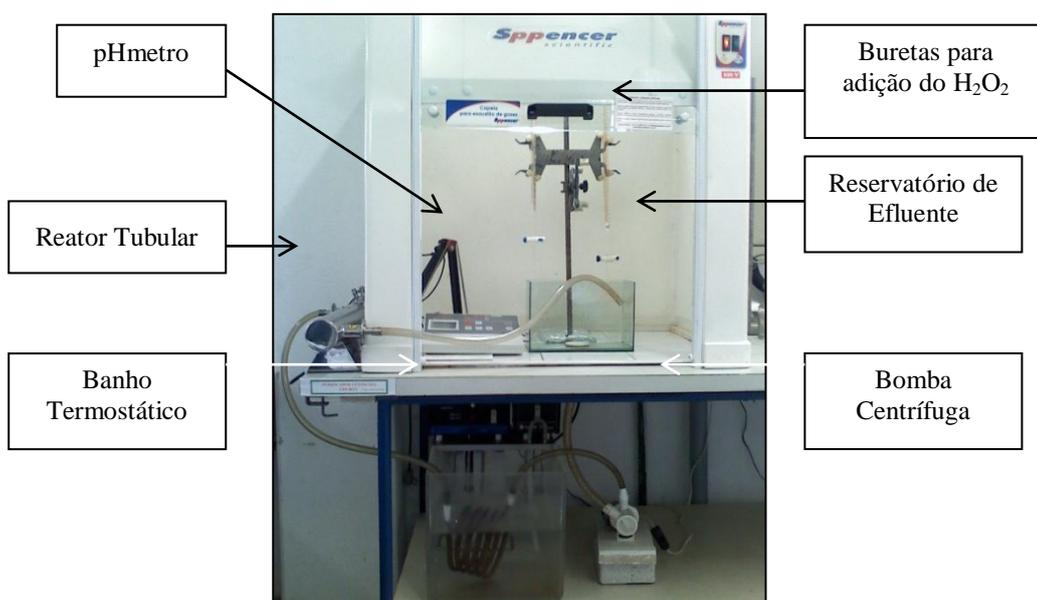


Figura 1 - Layout do esquema para a etapa de tratamento com POA's.

PESQUISA OPERACIONAL PARA O DESENVOLVIMENTO

As variáveis de controle do processo oxidativo avançado são representadas na Tabela 1 e o Arranjo Ortogonal de Taguchi, na Tabela 2.

Tabela1 – Variáveis de controle e seus níveis.

Variáveis de Controle (Fatores)	Nível 1	Nível 2	Nível 3
A- pH	3,0	5,0	7,0
B- TiO ₂ [g/L]	0,083	0,167	0,250
C- H ₂ O ₂ * [mL]	108,0	136,0	164,0
D- UV [W]	Sem	15	21

* [H₂O₂] = 30 % m/m

Tabela 2 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L₉, com 4 fatores e 3 níveis cada

Experimento	pH Fator A	TiO ₂ Fator B	H ₂ O ₂ Fator C	UV Fator D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

A reação de oxidação do efluente foi realizada num reator tubular Germetec (modelo GPJ-463/1).

Nos experimentos do planejamento de Taguchi L₉ foram utilizados 1,0 litro do efluente *in natura* (previamente condicionado à temperatura ambiente e homogeneizado) e 2,0 litros de água destilada. No início da reação, o pH de cada condição experimental foi ajustado em função da adição de ácido sulfúrico para acidificar a amostra ou hidróxido de sódio para alcalinizá-la e, em seguida, foi adicionado dióxido de titânio (TiO₂). A solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30 % m/m) foi adicionada durante os 50 minutos iniciais de reação, através de buretas de 25 e 50 mL. Foram utilizadas lâmpadas de ultravioleta de 15 e 21 Watts de potência.

A temperatura da reação durante todo o processo fotocatalítico foi controlada em 25°C através de um banho termostático Optherm DC1. A circulação do efluente entre o reator tubular e o tanque de armazenagem foi realizada por meio de uma bomba centrífuga.

A degradação do efluente foi avaliada em função da porcentagem de remoção de carbono orgânico total (COT), medida através da relação de COT entre a amostra coletada no tempo final da reação (t = 60 min) e o efluente *in natura*.

Os parâmetros de resposta serão dados em função da porcentagem de carbono orgânico total.

4. Carbono Orgânico Total

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas através de um analisador da Shimadzu, modelo TOC-VCPH, que consiste na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e na determinação do teor de CO₂ na amostra por espectroscopia no infravermelho.

A amostra foi preparada a partir de uma alíquota de 5mL do efluente, em seguida foi acidificada em um pH compreendido entre 2,00 e 3,00 e diluída a 25,0 mL com água destilada e posteriormente foi filtrada em uma membrana de porosidade 0,45 µm. Após homogeneização, uma alíquota da amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para se determinar o teor de carbono total (CT). A outra alíquota foi injetada na segunda câmara de reação do equipamento contendo ácido fosfórico, com o objetivo de se determinar o teor de carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO₂ foi determinado por infravermelho não dispersivo e o COT foi determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a equação 5.

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (5)$$

Onde: COT = Carbono Orgânico Total

CT = Carbono Total

CI = Carbono Inorgânico

5. Resultados e Discussões

Inicialmente foi calculada a quantidade de COT da amostra de efluente in natura, que apresentou um valor médio de 7920mg/L, e, em seguida, foi submetida ao pré-tratamento. Para cada experimento realizado foi calculada a quantidade de COT de cada amostra *in natura* e no tempo igual a 60 minutos de reação. Em seguida, foi calculada a porcentagem de redução de COT para cada experimento, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 3 e 4. A porcentagem de redução de COT é calculada através da seguinte expressão:

$$\% \text{ redução de COT} = \frac{\text{COT}_{\text{in natura}} - \text{COT}_{t=60\text{min}}}{\text{COT}_{\text{in natura}}} \quad (5)$$

Tabela 3 – Resultado da réplica 1 da porcentagem de redução obtido pelos experimentos, para uma quantidade inicial de COT de 7920mg/l.

Experimento	pH Fator A	TiO ₂ Fator B	H ₂ O ₂ Fator C	UV Fator D	redução do carbono orgânico total (%)
1	1	1	1	1	31,970
2	1	2	2	2	34,981
3	1	3	3	3	39,489
4	2	1	2	3	37,216
5	2	2	3	1	29,962
6	2	3	1	2	30,095
7	3	1	3	2	30,549
8	3	2	1	3	33,504
9	3	3	2	1	28,182

PESQUISA OPERACIONAL PARA O DESENVOLVIMENTO

Tabela 4 – Resultado da réplica 2 da porcentagem de redução obtido pelos experimentos, para uma quantidade inicial de COT de 7920mg/l.

Experimento	pH Fator A	TiO ₂ Fator B	H ₂ O ₂ Fator C	UV Fator D	redução do carbono orgânico total (%)
1	1	1	1	1	31,269
2	1	2	2	2	34,498
3	1	3	3	3	36,443
4	2	1	2	3	35,720
5	2	2	3	1	31,648
6	2	3	1	2	30,019
7	3	1	3	2	30,739
8	3	2	1	3	33,011
9	3	3	2	1	27,481

Foi possível avaliar que para os experimentos realizados, os processos oxidativos reduziram a quantidade de COT em até 39,489% da quantidade inicial.

A Figura 2 representa os valores dos efeitos dos fatores sobre a média para cada nível físico, mostrando que os fatores pH e UV apresentam maior influência que o TiO₂ e o H₂O₂.

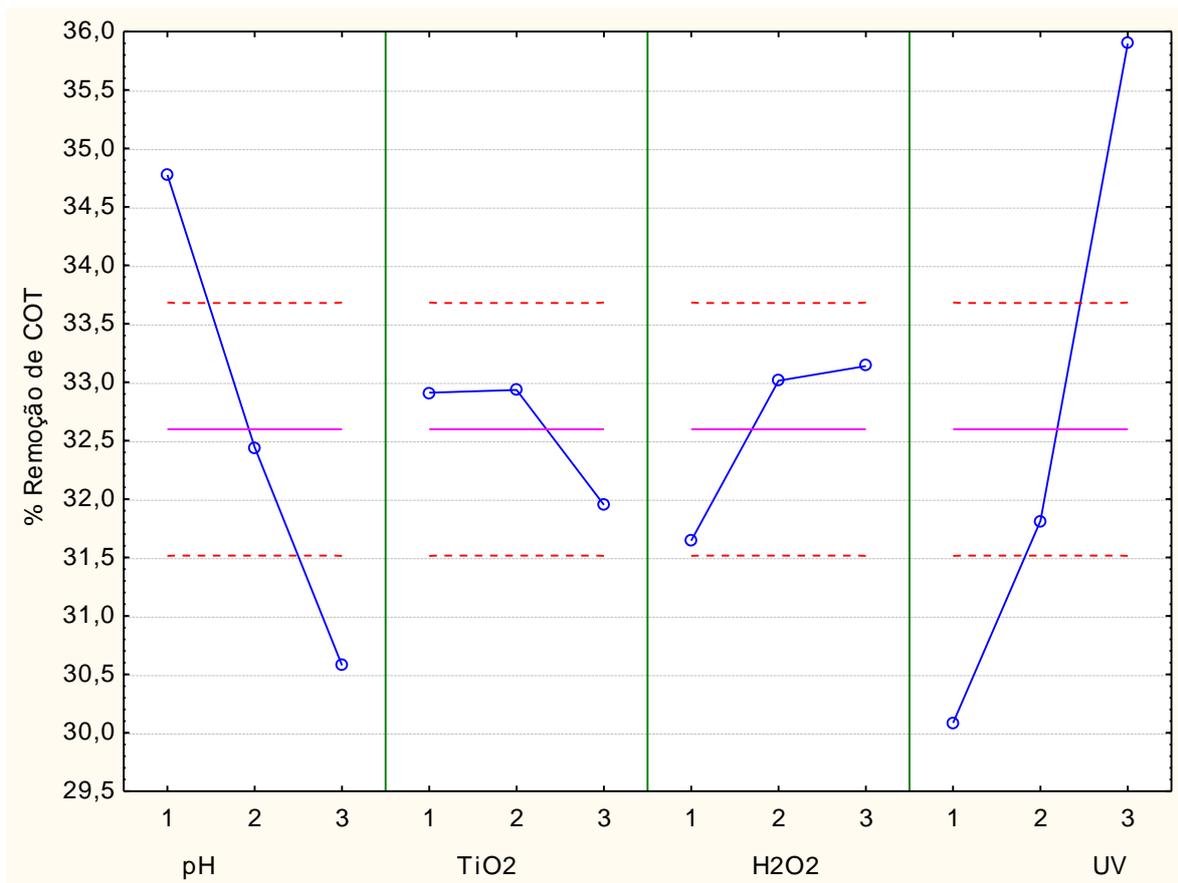


Figura 2 – Efeitos dos Fatores sobre a média

A análise de variância (ANOVA) dos efeitos dos fatores para a média está representada na Tabela 5.

PESQUISA OPERACIONAL PARA O DESENVOLVIMENTO

Tabela 5 – ANOVA para os fatores investigados.

Fonte de variação	SQ	GL	SMQ	F	Significância
pH	53,0700	2	26,53499	30,11586	0,00010
TiO ₂	3,7711	2	1,88554	2,13999	0,17366
H ₂ O ₂	8,2382	2	4,11909	4,67497	0,04053
UV	106,8806	2	53,44030	60,65201	<0,00001
Erro	7,9299	9	0,88110		

Segundo a Distribuição F, os fatores pH, H₂O₂ e UV são significativos de acordo com o teste estatístico F, cujo valor crítico é 4,26 com 95% de confiança.

O erro experimental foi obtido em função da replicata com 9 graus de liberdade .

Uma outra abordagem estatística para variáveis quantitativas é a análise de regressão, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 6:

Tabela 6 – Parâmetros da regressão.

Nome	Coeficiente	Valor de t	Coef. Beta	Probab.
pH	-1,04933	-4,573584	-0,542040	0,0003
TiO ₂	-5,73042	-1,042771	-0,123584	0,1580
H ₂ O ₂	0,0266726	1,627560	0,192891	0,0638
UV	0,245688	5,791488	0,686380	0,0000
Constante	32,2247			

A regressão linear múltipla apresentou um coeficiente de determinação, R², de 0,817404.

Com o objetivo de verificar a validade da equação da regressão, foi realizada a ANOVA conforme representado na Tabela 7:

Tabela 7 – ANOVA da regressão linear múltipla.

Fontes de Variação	GL	SQ	SMQ	F	Significância
Devido a Regressão	4	147,0425	36,76063	14,55	0,0001
Independente	13	32,84718	2,526706		

O valor 0,0001 de significância para a análise demonstrou que a regressão é significativa à 95% de confiança.

A Figura 3 representa os dois fatores mais influentes no processo, comprovando que quanto menor o valor de pH e maior a potência da lâmpada, maior será o percentual de remoção de COT.

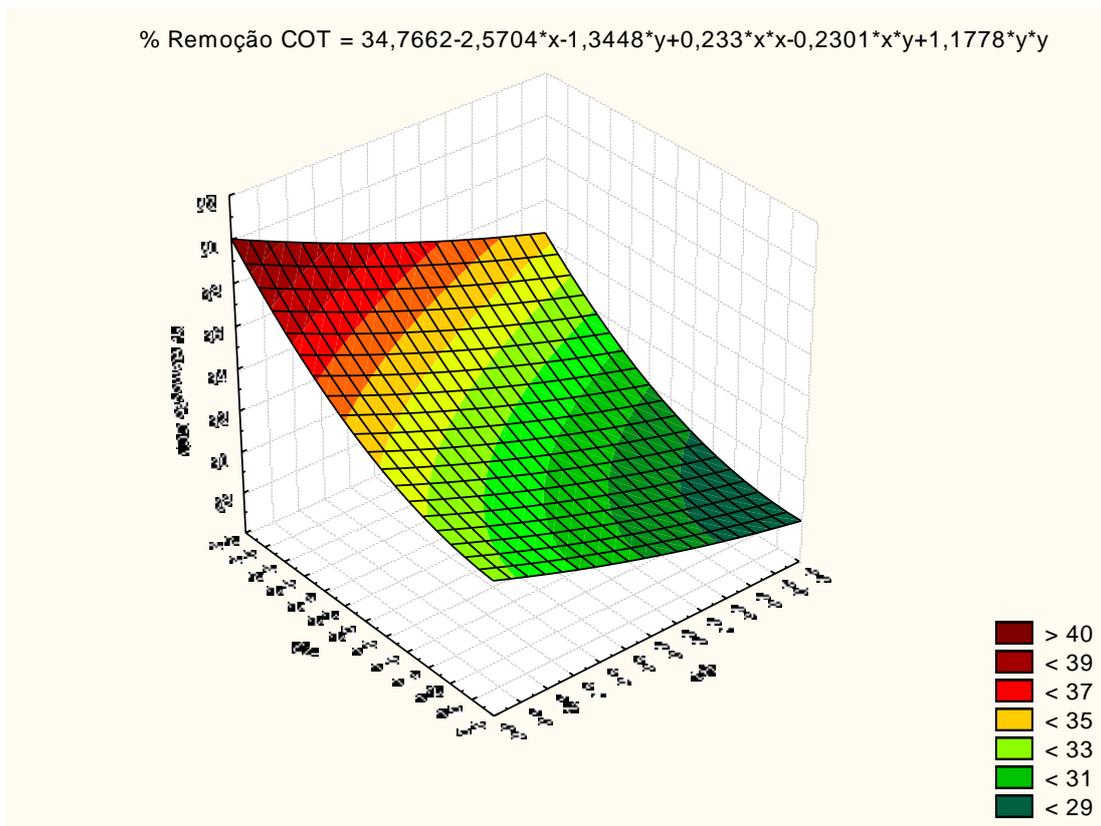


Figura 3 – Gráfico dos dois fatores mais influentes no processo

Os dados da literatura mostram que a adição de peróxido em pH ácido associada à maior potência da lâmpada maximiza a degradação do efluente.

6. Conclusões

A aplicação do método de Taguchi contribuiu para o aumento no desempenho na remoção do carbono orgânico total no processo de oxidação. O Método proporcionou outras vantagens como redução no tempo para execução dos experimentos, custos de materiais e modelagem matemática robusta.

O melhor ajuste proposto para processo, visando maximizar a variável resposta dentro da faixa em estudo, foi no pH nível 1; TiO_2 em qualquer nível; H_2O_2 no nível 2 ou 3 e UV no nível 3. Conforme resultado da ANOVA, verificou-se que o TiO_2 não é um fator influente, portanto, este fator pode ser ajustado em qualquer nível e o peróxido, embora seja influente, é bem menos significativo quando comparado ao pH e à potência da lâmpada, portanto, pode ser ajustado tanto no nível 2 quanto no nível 3 e ainda estaria dentro do erro experimental a 95% de confiança. Segundo ANOVA da MRL, conclui-se que a regressão é significativa a 95% de confiança.

Referências

AL-KDASI, A., & IDRIS, A. & SAED, K. & GUAN, C.T. (2004). Treatment of textile waste water by advanced oxidation processes – a review. *Journal of Global Nest*, 6, 222-230.

BARROS, N. & BRUNS R.E. & SCARMINIO, I.S. (1995). Otimização e planejamento de experimentos. UNICAMP, Inc., Campinas, São Paulo.

LIMA, C.A.P. & VIEIRA, F.F. & LIMA, G.G.C. (2005). Estudo cinético de degradação do alaranjado de metila em um reator tanque batelada, usando lâmpadas germicidas, 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental.

PEIXOTO, A.L.C. & SILVA, M.B. & FILHO, H.J.I. (2009). Leachate treatment process at a municipal stabilized landfill by catalytic ozonation: an exploratory study from Taguchi orthogonal array. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 481-492.

QUAN, X. & CHEN, S. & SU, X. & CHEN, J. & CHEN, G. (2004). Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo-and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode. *Journal of Separation and Purification Technology*, 34, 73–79.

SHARMA, P. & VERMA, A. & SIDHU, R.K. & PANDEY, O.P. (2005). Process parameter selection for strontium ferrite sintered magnets using Taguchi L₉ orthogonal design. *Journal of Materials Processing Technology*, 168, 147-151.

SILVA, M.B. & ROSA, J. L. & ROBIN, A. & BALDAN, C.A. & PERES, M. P. (2009). Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi Experimental Design Approach. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 1181-1188.

STEINER, M.T.A. & NETO, A.C. & BRAULIO, S.N. & ALVES, V. (2008). Métodos estatísticos multivariados aplicados à engenharia de avaliações. *Gestão & Produção*, 15, 23-32.

TAGUCHI, G. & KONISHI, S. (1987). Taguchi methods: orthogonal arrays and linear graphs: tools for quality engineering. American Supplier Institute, Inc. Dearborn, Michigan.

WANG, T.Y. & HUANG, C.Y. (2007). Improving forecasting performance by employing the Taguchi method. *European Journal of Operational Research*, 176, 1052-1065