

II-1038 - UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS PARA REMOÇÃO DO CORANTE RODAMINA B ATRAVÉS DE ADSORÇÃO E PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FENTON HETEROGÊNEO

Dely Damasceno Santos ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Isadora Felipe Pereira ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Izabela do Carmo Carvalho ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Laura Hamdan de Andrade ⁽¹⁾

Professora do Departamento de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Engenheira Química, mestre e doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Endereço⁽¹⁾: Rua Dom José Gaspar, Número 500 - Bairro Coração Eucarístico – Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 30535-901 – Brasil - Tel: +55 (31) 3319-4079 - e-mail: lauraha@ymail.com

RESUMO

Um dos corantes mais empregados nas indústrias têxtil, de plástico, de cosméticos e de alimentos é a Rodamina B (RhB). Além de conferir cor à água, o que prejudica os processos fotossintéticos, a RhB tem efeitos potencialmente cancerígenos e tóxicos, o que faz com que a remoção desse corante de efluente antes de seu lançamento seja imperativa. Uma vez que métodos convencionais tais como coagulação/floculação e processos biológicos não são eficientes para esse poluente, é necessária a aplicação de processos avançados como adsorção ou processos oxidativos avançados. O presente trabalho visou estudar a remoção de RhB reutilizando resíduos industriais. Foram avaliados o Processo Oxidativo Avançado Fenton heterogêneo, empregando um rejeito de mineração como fonte de ferro, e a adsorção, usando como material adsorvente zeólitas produzidas a partir de cinzas de termoelétrica. Os experimentos foram realizados com efluente sintético composto de uma solução de RhB. As zeólitas utilizadas como adsorventes foram sintetizadas a partir de cinzas leves provenientes de uma termoelétrica a carvão e solução básica sob aquecimento. Foram produzidas zeólitas em dois diferentes pHs. Um rejeito, proveniente do underflow do espessador do processo de produção de Sinter Feed, foi utilizado como fonte de ferro para a realização da reação de Fenton heterogêneo. As variáveis $[Fe]/[corante]$ e $[H_2O_2]/[Fe]$ foram avaliadas por planejamento fatorial. Observou-se que quanto maior a massa de zeólita, maior foi a eficiência de remoção do corante. Dosagens de pelo menos 10 g de adsorvente por L de efluente proporcionaram remoção de RhB maior que 99% e de DQO maior que 93%. Não foram observadas diferenças entre as zeólitas a pH 8,8 e 10,0. Já para o Fenton heterogêneo, observou-se que apenas a variável $[Fe]/[corante]$ influenciou significativamente a eficiência do processo, sendo que quanto maior essa relação, maior é a eficiência de remoção. A cinética de reação é lenta, demandando 24 horas para atingir eficiência de remoção de corante próxima a 75%. Há de se destacar que se por um lado a adsorção proporcionou maiores eficiências de remoção, por outro, o processo oxidativo levou à degradação da molécula poluente, não apenas a sua transferência de fase. Dessa forma, esse estudo pôde mostrar a potencialidade de ambos métodos, baseados na reutilização de dois resíduos, para o tratamento de efluentes contendo corante RhB, o que pode contribuir positivamente para a sustentabilidade dos sistemas.

PALAVRAS-CHAVE: Rodamina B, Processo Oxidativo Avançado, Fenton heterogêneo, Adsorção, Zeólita.

INTRODUÇÃO

Corantes são substâncias ou misturas de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a cor de determinados materiais, sejam eles alimentos, bebidas, tecidos ou cosméticos (ABQUIM, 2012). Dentre os mais utilizados nas indústrias têxtil, de plástico, de cosméticos e de alimentos está a Rodamina B (RhB) (QI, et. al, 2014), um corante catiônico fluorescente.

Além de conferir cor à água, o que prejudica os processos fotossintéticos, a RhB tem efeitos potencialmente cancerígenos e tóxicos (JAIN et al., 2007). Dessa forma, a remoção desse corante de efluente antes de seu lançamento é imperativa. Porém, métodos convencionais tais como coagulação/floculação e processos biológicos não são eficientes para esse poluente (KATHERESAN et al., 2018), demandando a aplicação de processos avançados tais como adsorção (JAIN et al., 2007; KHAN et al., 2013) ou processos oxidativos avançados (RAHMANI et al., 2022).

As zeólitas são materiais com potencial para o tratamento de efluentes. Elas são definidas como um grupo mineral que apresenta estrutura tridimensional composta por átomos tetraedricamente coordenados, unidos entre si por átomos de oxigênio. Zeólitas podem ser naturais ou artificiais. No segundo caso, são sintetizadas por meio de reação hidrotérmica, fazendo uso de materiais ricos em Si e Al, tais como as cinzas leves da combustão do carvão (BRUNO, 2008). Possuem alta capacidade de adsorção e de permuta iônica (KHIVANTSEC et al., 2022), o que as tornam interessantes para a remoção de corantes.

Já os Processos de Oxidativos Avançados (POAs) proporcionam a oxidação por meio de radicais hidroxila e outros radicais (BAR-NIV et al., 2022). Devido à sua elevada reatividade e não-seletividade, os radicais podem oxidar corantes e outros compostos orgânicos refratários, transformando-os em espécies mineralizadas ou mais biodegradáveis e reduzindo a cor de efluentes.

Dentre os POAs destaca-se o processo Fenton heterogêneo, que consiste na geração de radicais por meio de reações entre peróxido de hidrogênio e um catalisador sólido que contém ferro em sua composição. Estudos mostram que resíduos oriundos da indústria de transformação, como a indústria siderúrgica na produção de aço, que apresentam em sua composição óxidos de ferro, podem ser empregados como catalisadores para a reação de Fenton heterogêneo (ANDRADE et al., 2020).

OBJETIVOS

O presente trabalho visou estudar a remoção do corante Rodamina B reutilizando resíduos industriais. Foram avaliados o Processo Oxidativo Avançado Fenton heterogêneo, empregando um rejeito de mineração como fonte de ferro, e a adsorção, usando como material adsorvente zeólitas produzidas a partir de cinzas leves provenientes da combustão de carvão em uma termoelétrica.

METODOLOGIA

1) Efluente sintético

Uma solução de 20 mg.L⁻¹ de Rodamina B (RhB) em água destilada foi empregada como efluente sintético. A concentração de RhB foi determinada através da construção de uma curva de calibração relacionando concentração e absorvância das soluções a 554 nm.

2) Tratamento por adsorção

2.1) Síntese das zeólitas

As zeólitas empregadas como adsorventes foram sintetizadas a partir de cinzas leves provenientes de uma termoelétrica a carvão. De acordo com laudo fornecido pela termoelétrica, o resíduo apresenta teores expressivos de alumínio, cádmio, chumbo, cromo, ferro, fluoretos, manganês, sulfato e zinco.

Para preparo das zeólitas, as cinzas foram misturadas à solução de NaOH 3,5 mol.L⁻¹ (0,125g de cinzas por mL de solução) e aquecidas em estufa a 100 °C por 24 h. A suspensão foi filtrada e os sólidos lavados repetidas vezes com água deionizada, até que a água de lavagem atingisse os pHs pré-definidos de 8,8 e 10,0 (HENMI, 1987).

2.2) Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em jar test, a temperatura ambiente, a 120 rpm. Em cada cuba, 100 mL do efluente sintético foi misturado a 0,05 a 1,5g de zeólita, em cada um dos pHs (8,8 e 10,0). Amostras foram coletadas

ao longo do tempo e analisadas quanto à concentração de RhB e DQO, até que o equilíbrio fosse atingido. Os dados de equilíbrio foram utilizados cálculo da capacidade de adsorção das zeólitas e verificação do ajuste em isothermas de Langmuir e Freundlich.

3) Tratamento por Fenton heterogêneo

3.1) Preparo do catalisador

Um rejeito, proveniente do underflow do espessador do processo de produção de Sínter Feed, foi utilizado como fonte de ferro para a realização da reação de Fenton heterogêneo. Segundo a empresa, o rejeito é composto de 45% Fe e 30% SiO₂. O rejeito foi seco em estufa a 100 °C.

3.2) Ensaios de Fenton heterogêneo

As variáveis [Fe]/[corante] e [H₂O₂]/[Fe] foram avaliadas por planejamento fatorial (Tabela 1). Os experimentos foram realizados em jar test, a temperatura ambiente e 210 rpm. Efluente sintético e catalisador (rejeito de ferro) foram misturados em proporções pré-estabelecidas e o pH foi ajustado para 3,5 (CUIPING et al., 2012). Aguardou-se o tempo para estabilização da concentração devido à adsorção da RhB no catalisador. Depois, adicionou-se H₂O₂, dando início à reação de Fenton. Amostras foram coletadas após 90 min e 24 h e analisadas quanto à concentração de RhB e DQO.

Tabela 1 – Condições dos experimentos do planejamento fatorial.

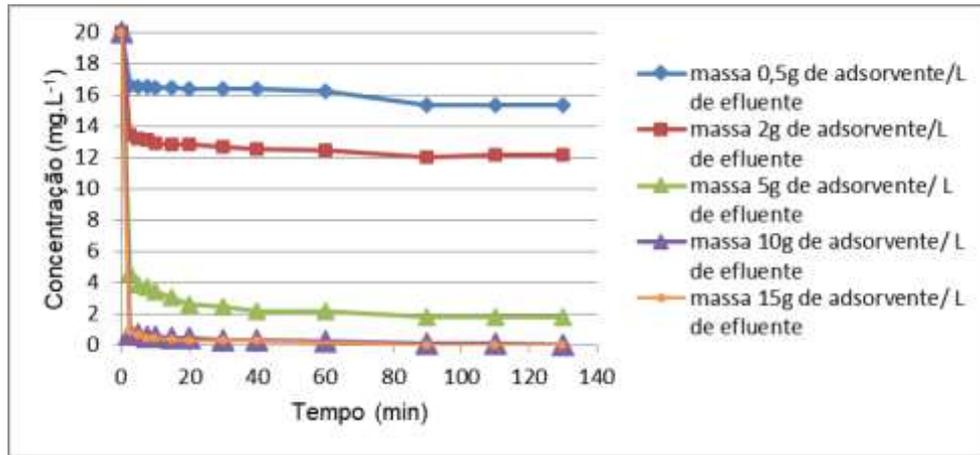
Ensaio	[Fe]/[corante] (mg _{Fe} .mg _{corante} ⁻¹)	[H ₂ O ₂]/[Fe] (mg _{H2O2} .mg _{Fe} ⁻¹)	Massa de Fe* (g) por 100mL de efluente	Volume de H ₂ O ₂ 29% (mL) por 100mL de efluente
1	1	1	0,54	23,3
2	1	-1	0,54	7,8
3	-1	1	0,18	7,8
4	-1	-1	0,18	2,6
5 (ponto central)	0	0	0,36	10,3
6 (ponto central)	0	0	0,36	10,3
7 (ponto central)	0	0	0,36	10,3

* determinada considerando que 45% do rejeito é Fe.

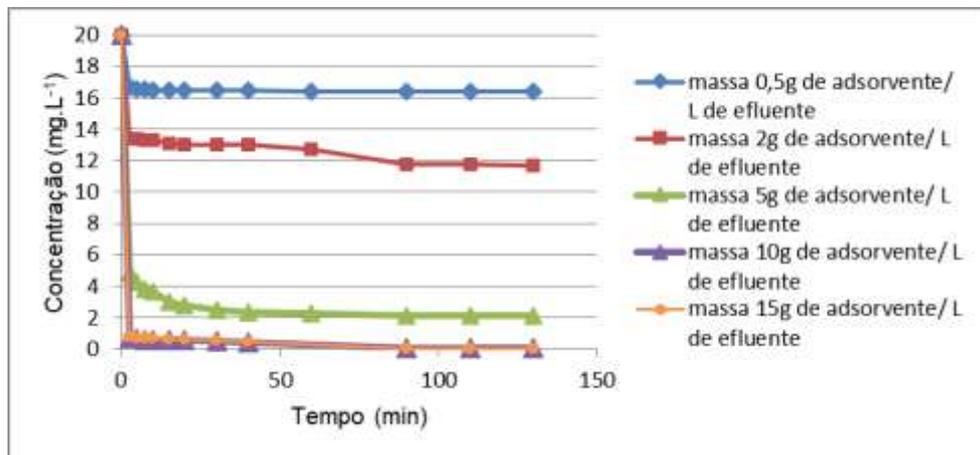
RESULTADOS

1) Tratamento por adsorção

A concentração de RhB em função do tempo de adsorção realizado com diferentes quantidades de zeólita, obtidas nos dois diferentes pHs, pode ser vista na Figura 1. A Figura 2 demonstra o efluente bruto (primeira imagem) e os efluentes após 90 minutos de adsorção. A Tabela 2 apresenta a concentração de RhB e DQO das amostras após 90 minutos de adsorção.



(a)



(b)

Figura 1 - Concentração de RhB em função do tempo de adsorção para as zeólitas de pH 8,8 (a) e pH 10,0 (b).



(a)



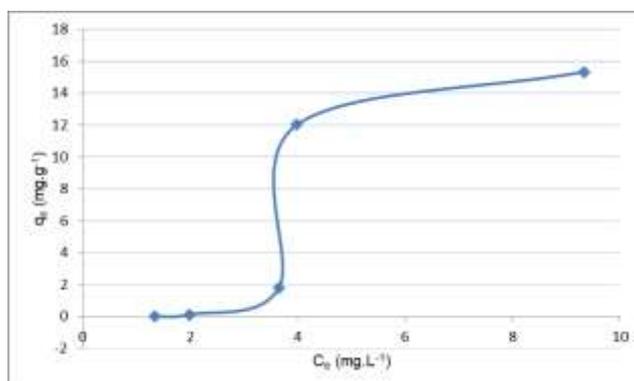
(b)

Figura 2 – Fotografia das amostras após a adsorção com zeólitas de pH 8,8 (a) e pH 10,0 (b).

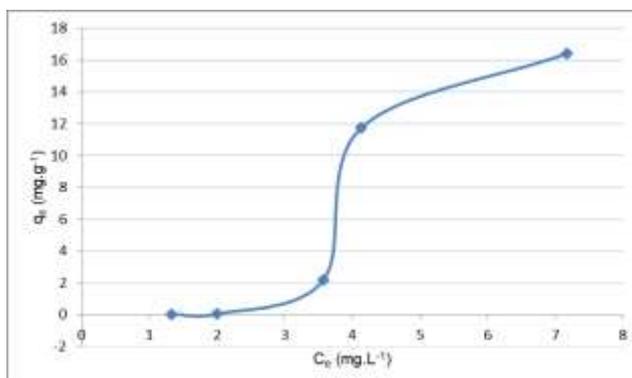
Tabela 2 – Concentração de RhB e DQO do efluente sintético bruto e das amostras após 90 minutos de adsorção.

Amostra	Razão (gzeólita/Lefluente)	Concentração de RhB (mg.L ⁻¹)	Remoção RhB (%)	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção DQO (%)
Efluente sintético bruto		20,0	-	152	-
Efluente após adsorção com zeólita pH 8,8	0,5	15,3	23,3	53	65,2
	2	12,0	39,9	49	67,9
	5	1,8	91,2	<24	87,7
	10	0,12	99,6	<10	>93,4
	15	0,00	100,0	<10	>93,4
Efluente após adsorção com zeólita pH 10,0	0,5	16,4	17,9	27	82,3
	2	11,7	41,3	49	67,9
	5	2,2	89,2	-	-
	10	0,04	99,8	<10	>93,4
	15	0,03	99,8	<10	>93,4

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção do corante para as zeólitas de pH 8,8 e 10,0, em que C_e representa a concentração de RhB na solução no equilíbrio e q_e , a capacidade de adsorção no equilíbrio (mgRhB/gzeólita).



(a)



(b)

Figura 3 - Isotherma de adsorção para zeólita de pH 8,8 (a) e pH 10,0 (b).

Os dados de equilíbrio foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich, apresentadas pelas equações 1 e 2 respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1 + bC_e} \quad \text{equação (1)}$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{equação (2)}$$

O comportamento favorável ou desfavorável do modelo de Langmuir foi avaliado também por meio da constante adimensional “RL”, denominada fator de separação ou parâmetro de equilíbrio e calculada por meio da Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{equação (3)}$$

Em que q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade de soluto adsorvido por unidade massa do adsorvente, q_{max} (mg.g^{-1}) é o valor máximo de adsorção da espécie, b (L.mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de Langmuir, C_e (mg.L^{-1}) é a concentração do adsorvato quando o sistema atinge o equilíbrio, K_f (mg.g^{-1}) é capacidade de adsorção, n é o fator de intensidade de adsorção e C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial do corante (FIGUEIREDO, 2014).

Os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para Rodamina B com zeólitas de pH 8,8 e 10,0

Modelo	Parâmetros	pH 8,8	pH 10,0
Langmuir	R^2	0,7255	0,8657
	q_{max} (mg.g^{-1})	6,6445	6,1237
	b	0,9359	0,9969
Freundlich	R^2	0,8206	0,8954
	K_f ($\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{-1/n}\text{.g}^{-1}$)	1,266	1,1503
	n	3,4942	1,6466

2) Tratamento por Fenton heterogêneo

Os p-valores obtidos para análise Anova para a eficiência de remoção de RhB em função dos parâmetros $[\text{Fe}]/[\text{corante}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ e da interação entre eles com 90 min e 24 h de reação são apresentados na Tabela 4. Já as superfícies respostas de eficiência de remoção de RhB são mostradas na Figura 4.

Tabela 4 – Resultados de p-valor para análise Anova da remoção de RhB em 90 min e 24 h de Fenton heterogêneo

Parâmetro	p-valor	
	90 min	24 h
$[\text{Fe}]/[\text{corante}]$	0,18059	0,00510
$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$	0,69808	0,20656
Interação	0,72207	0,47153

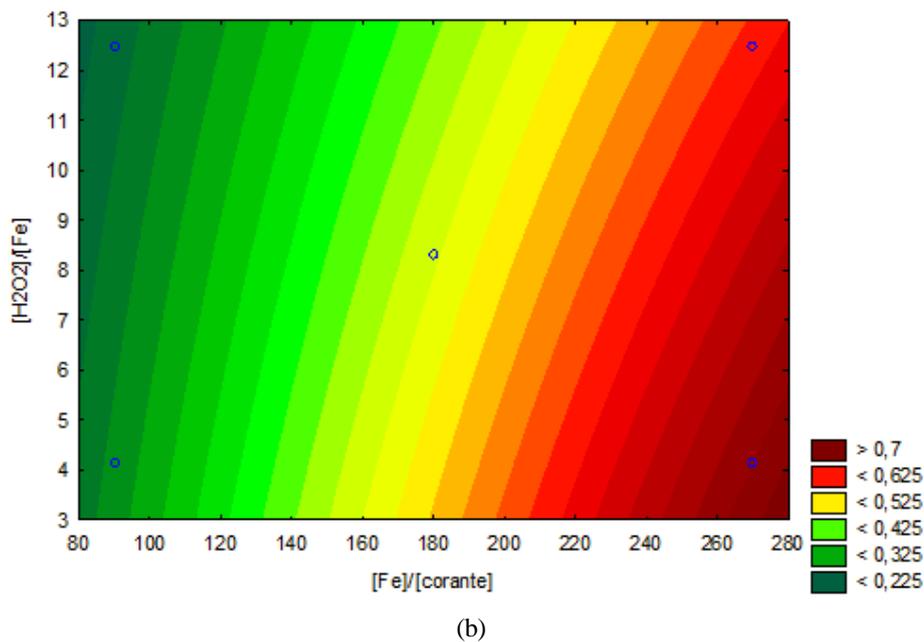
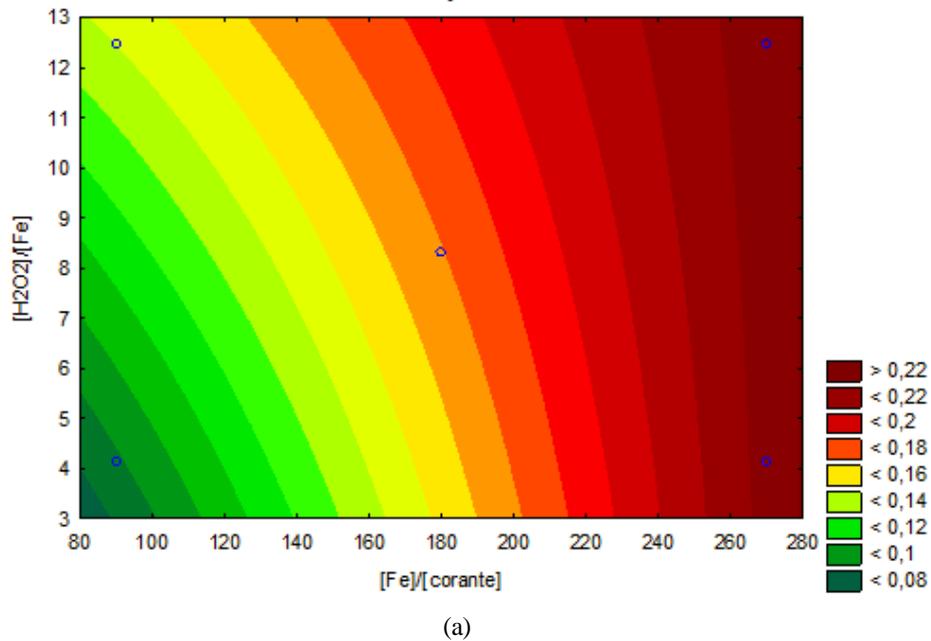


Figura 4 - Gráfico de superfície resposta para remoção de RhB em função de $[Fe]/[Corante]$ e $[H_2O_2]/[Fe]$ para os tempos de reação de 90 minutos (a) e 24 h (b).

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1) Tratamento por adsorção

Os percentuais de remoção para as zeólitas preparadas em ambos os pHs foram bastante semelhantes (Figura 1, Figura 2, Tabela 2), indicando que não houve alterações expressivas nas propriedades superficiais das zeólitas sintetizadas nessas duas condições.

A adsorção de RhB em zeólitas atinge o equilíbrio em até 90 minutos (Figura 1). Nota-se que quanto maior a massa de zeólita, maior foi a eficiência de remoção do corante e, conseqüentemente, menor a coloração do efluente final

(Figura 2). As amostras de 10 e 15 $\text{g}_{\text{adsorvente}}/\text{L}_{\text{efluente}}$ levaram à eliminação da coloração rosa característica da RhB, com remoção de RhB > 99% e de DQO > 93% para ambos os pHs (Tabela 1).

O modelo de Freundlich apresentou maior coeficiente de correlação (R^2) (Tabela 3). Isso, somado ao comportamento sigmoidal das isotermas (Figura 3), indica um melhor ajuste a esse modelo, ideal para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas e com formação de multicamadas. A forte interação entre o adsorvato e adsorvente pode ser inferida pelo valor da constante n , em especial para a zeólita preparada com pH 8,8.

2) Tratamento por Fenton heterogêneo

Pela Tabela 4, observa-se que apenas a variável $[\text{Fe}]/[\text{corante}]$ influencia significativamente a eficiência do processo Fenton heterogêneo após 24 horas de reação ($p\text{-valor} < 0,05$). De acordo com a Figura 4-b, nota-se que quanto maior a relação $[\text{Fe}]/[\text{corante}]$, maior é a eficiência de remoção de RhB, pois a maior presença de catalisador favorece a formação de radicais hidroxila. Já o resultado inconclusivo obtido para a razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ pode estar relacionado à concorrência entre maior geração de radicais e consumo dos mesmos por reações paralelas.

Comparando os resultados de 90 min e 24 h (Figuras 4 a,b), observa-se que maior tempo de reação proporcionou um aumento da remoção do RhB. O processo Fenton heterogêneo realizado com o resíduo de mineração é lento, já que a eficiência máxima obtida após 90 minutos de reação foi de 21%, enquanto após 24 horas de reação ela pode aumentar para 72%. Isso pode estar relacionado à baixa disponibilidade do Fe contido no resíduo, à presença de metais sequestrantes, e à baixa porosidade do rejeito.

Dessa forma, as maiores eficiências foram observadas para razões $[\text{Fe}]/[\text{corante}]$ elevadas (280 $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{mg}_{\text{Corante}}$) e razões $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ baixas (3 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{mg}_{\text{Fe}}$), com maior tempo de reação (24 h).

CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido teve como objetivo o estudo da remoção do corante Rodamina B em efluente sintético através de dois processos empregando resíduos industriais: adsorção em zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves e Processo Oxidativo Avançado Fenton heterogêneo utilizando rejeito de Sínter Feed como fonte de ferro.

Pelos ensaios de adsorção, concluiu-se que o pH de lavagem da zeólita não impactou sua eficiência de adsorção do corante. Dosagens de pelo menos 10 g de adsorvente por L de efluente proporcionaram remoção de Rodamina B maior que 99% e de DQO maior que 93%.

O modelo de Freundlich proporcionou um melhor ajuste aos dados de equilíbrio. Os valores experimentais dos parâmetros do modelo indicam forte interação entre o adsorvato e adsorvente, em especial para a zeólita preparada com pH 8,8.

Já para o processo de Fenton heterogêneo, observou-se que a cinética de reação é lenta, demandando 24 horas para atingir eficiência de remoção de corante próxima a 75%. Apenas o parâmetro $[\text{Fe}]/[\text{corante}]$ apresentou influência significativa na eficiência do processo, sendo que quanto maior a razão, maior é a eficiência de remoção.

Há de se observar que por um lado a adsorção proporcionou maiores eficiências de remoção, por outro, o processo oxidativo leva à degradação da molécula poluente, não apenas a sua transferência de fase. Dessa forma, esse estudo pôde mostrar a potencialidade de ambos métodos, baseados na reutilização de dois resíduos, para o tratamento de efluentes contendo corante Rodamina B, o que pode contribuir positivamente para a sustentabilidade dos sistemas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. Corantes e Pigmentos. São Paulo, 2012. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>.
2. ANDRADE, P. M., DUFROYER, C. R., IONASHIRO, E. Y., DE BRITO, N. N. *The use of metallurgical waste for heterogeneous photo Fenton-Like treatment of cosmetic effluent*. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 5, 104148. 2020
3. BAR-NIV, N., AZAIZEH, H., KUC, M. E., AZERRAD, S., HAJ-ZAROUBI, M., MENASHE, O., KURZBAUM, E. *Advanced oxidation process UV-H₂O₂ combined with biological treatment for the removal and detoxification of phenol*. Journal of Water Process Engineering, v. 48, 102923. 2022.
4. BRUNO, M. *Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água*. Dissertação de Mestrado. São Paulo, 2008.
5. CUIPING, B., WENQI, G., DEXIN, F., MO, X., QI, Z., SHAOHUA, C., ... & YANSHUI, Z. *Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B*. Chemical Engineering Journal, v. 197, p. 306-313. 2012.
6. HENMI, T. *Synthesis of hydroxy-sodalite ("zeolite") from waste coal ash*. Soil Science and Plant Nutrition, v. 33, n. 3, p. 517-521. 1987.
7. JAIN, R., MATHUR, M., SIKARWAR, S., MITTAL, A. *Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments*. Journal of environmental management, v. 85, n. 4, p. 956-964. 2007.
8. KATHERESAN, V., KANSEDO, J., LAU, S. Y. *Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review*. Journal of environmental chemical engineering, v. 6, n. 4, p. 4676-4697. 2018.
9. KHAN, T. A., NAZIR, M., KHAN, E. A. *Adsorptive removal of rhodamine B from textile wastewater using water chestnut (Trapa natans L.) peel: adsorption dynamics and kinetic studies*. Toxicological & Environmental Chemistry, v. 95, n. 6, p. 919-931. 2013
10. KHIVANTSEV, K., DEREWINSKI, M. A., SZANYI, J. *Novel and emerging concepts related to cationic species in zeolites: Characterization, chemistry and catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 112378. 2022.
11. QI, P., LIN, Z., LI, J., WANG, C., MENG, W., HONG, H., ZHANG, X. *Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products*. Food chemistry, v. 164, 98-103. 2014.
12. RAHMANI, A. R., GILAN, R. A., ASGARI, G., LEILI, M., DARGAHI, A. *Enhanced degradation of Rhodamine B dye by Fenton/peracetic acid and photo-Fenton/peracetic acid processes*. International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2022.