



CRICTE 2017

XXVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia



REMOÇÃO DE RODAMINA B POR ELETRO-FENTON DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO TINGIMENTO DE PEDRAS SEMI-PRECIOSAS

Jeferson S. Piccin

Professor/Pesquisador da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo
Fundos jefersonpiccin@upf.br

Marcelo Hemkemeier

Professor/Pesquisador da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo
Fundos marceloh@upf.br

Bianca C. Ludwig

Acadêmica do PPGEng da Universidade de Passo Fundo
biancacarolinawid@gmail.com

Igor M. Rodegheri

Acadêmico da Universidade de Passo Fundo
marafigor@gmail.com

Kely Zambonin

Acadêmica da Universidade de Passo Fundo
kelyzambonin@gmail.com

Resumo. Este trabalho visa estudar um tratamento alternativo ao efluente real bruto vindo da etapa do tingimento de pedras da indústria de gemas e joias, o qual é contaminado com o corante Rodamina (RhB), pelo processo de Eletro-Fenton. As condições foram otimizadas em pH de 1,66, densidade de corrente 110 A.m^{-2} e concentração de Fe^{2+} de $1,25 \text{ g.L}^{-1}$, obtendo remoções de 62 % e $1,80 \text{ kWh por kg de RhB removida}$.

Palavras-chave: Efluente, Processos Oxidativos Avançados, Otimização.

1. INTRODUÇÃO

O efluente de tingimento de pedras semi-preciosas como a Ametista, em especial o que contém o corante Rodamina B (RhB), é quimicamente estável, de difícil degradação, altamente solúvel em água e inviável de tratar por métodos convencionais. Por isso, técnicas não convencionais de tratamento são estudadas para a adequação as normas de descarte em corpos hídricos ou o reuso no próprio processo.

Para o tratamento de corantes orgânicos há diferentes métodos, dentre eles o processo

de oxidação avançada (POA) de eletro-Fenton. Segundo Yuan et. al. (2011) [1] os reagentes fenton são eficientes para a degradação de poluentes orgânicos, além do mais nesse processo há geração contínua de H_2O_2 e eletro regeneração do íon ferroso através da redução do cátodo. Isso mantém a produção contínua de OH^- no sistema e aumenta a degradação dos poluentes (NIDHEESH E GANGHIMATHI, 2014 [2]).

Desta forma, este trabalho tem por objetivo propor uma técnica de tratamento eficiente de tingimento de pedras através do processo eletro-Fenton.

2. MATERIAL E MÉTODOS

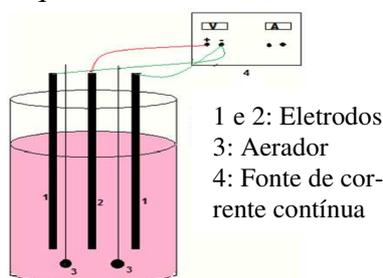
O efluente proveniente do beneficiamento de pedras, foi coletado em uma empresa localizada na região norte do estado do Rio Grande do Sul, o qual foi caracterizado, observando uma concentração de RhB de $1943 \pm 0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ e Demanda Química de Oxigênio de $10113 \pm 597,8 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 1). Após a caracterização, o efluente foi submetido a um tratamento em batelada por eletro-Fenton em um reator aerado, contendo eletrodos de ânodo constituído de titânio revestido

com dióxido de Rutênio (Ti/RuO₂) com área de 1,182·10⁻³m². E o cátodo usado foi de aço-carbono (Figura 2). Os experimentos foram conduzidos em condições galvanostáticas, sendo que o controle de densidade de corrente e tensão foi realizado através de uma fonte de corrente contínua (Dawer/FSCC 5002D).

Figura 1 – Aspecto visual do efluente bruto



Figura 2 – Esquema do sistema de tratamento



Fonte: Nigheesh e Ganghimathi (2015) [3].

Os efeitos da densidade de corrente (J), da concentração do íon ferroso ([Fe²⁺]) e do pH, foram avaliados sobre as respostas de remoção de RhB (%) e consumo energético por massa de RhB removida (kWh/kg), conforme as equações 1 e 2, respectivamente, após 90 minutos de tratamento. Os efeitos das variáveis foram estudados através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), conforme a Tabela 1. Os níveis das variáveis, assim como a adição de 0,016 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ no início dos experimentos foram estabelecidos a partir de ensaios preliminares.

$$Rem = \frac{([RhB]_{inicial} - [RhB]_{final}) * 100}{[RhB]_{inicial}} \quad (1)$$

$$C = \frac{E}{([RhB]_{inicial} - [RhB]_{final}) * V_{reator}} \quad (2)$$

sendo, E a energia consumida em kWh.

Tabela 1 – Níveis das variáveis estudadas.

Níveis	-α	-1	0	1	+α
J (A.m ⁻²)	83	100	125	150	167
pH	1,66	2,0	2,5	3,0	3,34
[Fe ²⁺] (g.L ⁻¹)	0,83	1,00	1,25	1,50	1,67

Os resultados foram submetidos a análise de variância sendo avaliados efeitos lineares, quadráticos e de interação de primeira ordem entre variáveis. Do mesmo modo, foram obtidos parâmetros de regressão do modelo apresentado na equação 3, correlacionado este aos dados experimentais.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{\substack{i=1; \\ i < j}}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (3)$$

sendo, y a resposta, β os coeficientes de regressão e ε o erro do modelo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta a matriz do DCCR utilizado e os resultados obtidos para a remoção (R) e consumo de energia (C).

Tabela 2 - Matriz do DCCR e resultados sobre remoção e consumo de energia.

X ₁	X ₂	X ₃	R (%)	C (kWh/kg)
-1	-1	-1	66,31	1,64
1	-1	-1	64,73	2,98
-1	1	-1	54,07	2,81
1	1	-1	58,59	4,84
-1	-1	1	60,78	1,95
1	-1	1	63,45	3,59
-1	1	1	56,79	2,33
1	1	1	49,08	5,02
0	0	0	58,81	2,82
0	0	0	56,82	2,68
0	0	0	56,89	2,91
-1,68	0	0	53,12	2,19
1,68	0	0	60,25	5,81
0	-1,68	0	61,21	1,86
0	1,68	0	46,22	5,72
0	0	-1,6	55,14	3,33
0	0	1,68	57,80	3,01

X₁: J (A.m⁻²); X₂: pH; X₃: [Fe²⁺] (g.L⁻¹)

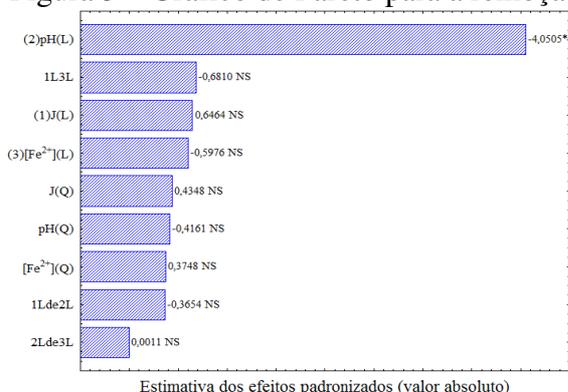
De acordo com a Tabela 2 observa-se que a maior remoção de RhB foi de 66% e o menor consumo de energia foi de 1,64 kWh/kg, usando densidade de corrente (J) de 100A.m⁻², pH 2,0 e concentração de íon ferroso 1,00 g.L⁻¹. Nesta condição a concentração de RhB residual no efluente foi de 500 mg.L⁻¹.

Rathinam et al., (2015) [4] e Maharana et al., (2015) [5] alcançaram remoções acima de 90% em seus experimentos, valores superiores aos desta pesquisa (66%), porém a concentração de RhB utilizada pelos autores era de 50mg.L⁻¹ e 200mg.L⁻¹ respectivamente, concentração 10 a 35 vezes menor que o efluente estudado.

Conforme Ghanbari e Moradi (2014) [6], ao comparar os consumos energéticos de tratamentos eletroquímicos o maior consumo de energia foi o processo de eletro-Fenton ao comparar com Fenton eletroquímico e eletrocoagulação, pois relaciona-se com as reações catódicas e anódicas da solução para gerar os reagentes fenton *in situ*.

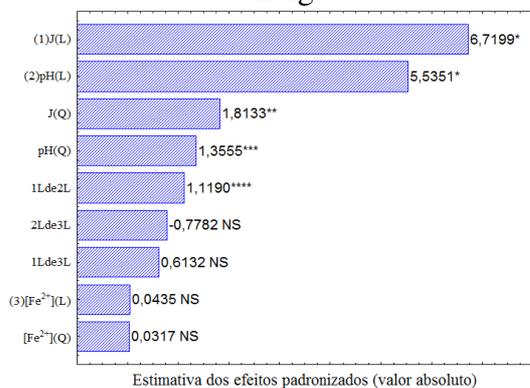
A partir dos dados experimentais, testes de variância foram realizados para verificar a existência de diferença significativa entre os tratamentos aplicados. As Figura 3 e Figura 4 apresentam os gráficos de Pareto obtidos a partir das ANOVAs para remoção e consumo de energia.

Figura 3 – Gráfico de Pareto para a remoção



*p<0,05; NS: Não significativo

Figura 4 – Gráfico de Pareto para o consumo de energia



*p<0,05; **p<0,15; ***p<0,25; ****p<0,35; NS: Não significativo

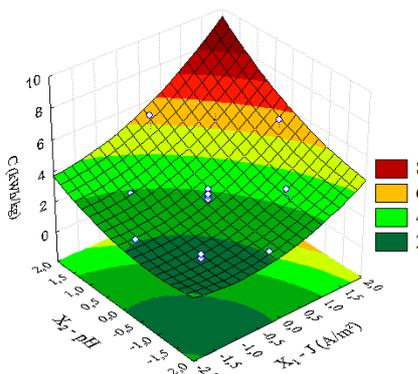
O gráfico de Pareto mostra que somente o pH, com efeito linear negativo, foi significativo, indicando que meios ácidos favorecem a degradação de RhB. Já sobre o consumo de energia, tanto o pH quanto a intensidade de corrente, ambas com efeito positivo, foram significativos, mostrando que o aumento do pH reduz a eficiência de remoção e aumenta o custo do tratamento. Para as duas respostas a concentração de Fe²⁺ não foi significativa, visto que na faixa estudada a mesma encontrava-se em condições otimizadas em ensaios anteriores.

Assim, os efeitos não significativos foram retirados do modelo, um a um, partindo daquele com maior probabilidade do erro tipo I (p), sendo avaliado o ajuste do modelo gerado a partir do coeficiente de determinação convencional (R²) e ajustado (R²_{ajust}). O modelo foi definido para o qual que a retirada de parâmetros levou ao maior valor do R²_{ajust}, e são apresentados nas Equações 4 e 5 para a remoção e para o consumo de energia, respectivamente. A Figura 5 apresenta o gráfico de superfície de resposta para o consumo de energia.

$$R = 57,65 - 9,07 * X_2 \quad (4)$$

$$C = 2,85 + 2,01 * X_1 + 0,59 * X_1^2 + 1,66 * X_2 + 0,44 * X_2^2 + 0,43 * X_1 * X_2 \quad (5)$$

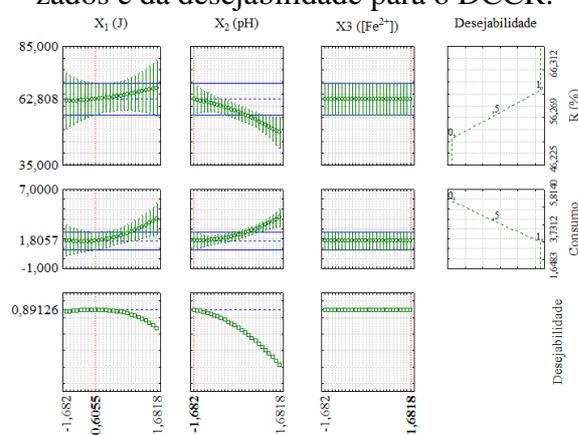
Figura 5 – Superfície de resposta do consumo de energia



Ao analisar a superfície de resposta (Figura 5) do consumo de energia, indica que a região de pontos ótimos encontra-se em valores inferiores aos estudados de pH e J, corroborando o efeito negativo do pH sobre a remoção de RhB onde as melhores remoções ocorreram em condições ácidas.

Desta forma, com intuito de avaliar as respostas em conjunto e também devido ao modelo estatístico não ter expressado uma região ótima, a técnica de otimização multiresposta “desejabilidade”, proposta por Derringer e Suich (1980) [7], foi utilizada com o objetivo de encontrar os valores das variáveis experimentais que maximizassem a desejabilidade global da remoção de RhB e consumo de energia. A Figura 6 apresenta o gráfico dos perfis dos valores otimizados, a função da desejabilidade e os valores otimizados das respostas estudadas.

Figura 6 – Perfil dos valores previstos/otimizados e da desejabilidade para o DCCR.



A Figura 6 apresenta nos três últimos perfis a desejabilidade individual para cada fator e a desejabilidade global igual a 0,89126. Os valores ótimos dos parâmetros estudados indicados no gráfico, são apresentados na

Tabela 3, levando a uma resposta otimizada de remoção de 62 % e consumo de energia de 1,80 kWh/kg.

Fatores	Valores reais e codificados
pH	1,66 (- α)
[Fe^{2+}]	NS
J ($A.m^{-2}$)	110 (-0,60)

NS: Não significativo

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de eletro-Fenton é um sistema eficiente para a remoção parcial da concentração de Rodamina B em efluentes reais,

sendo necessário um processo complementar para reutilização no processo produtivo.

5. REFERÊNCIAS

- [1] S. Yuan; Y. Fan; Y. Zhang; M. Tong and P. Liao. “Pd-Catalytic In Situ Generation of H_2O_2 from H_2 and O_2 Produced by Water Electrolysis for the Efficient Electro-Fenton Degradation of Rhodamine B.” *Environmental Science & Technology*. v. 45 2011, p. 8514-8520.
- [2] P.V Nidheesh and R. Gandhimathi, “Electro Fenton oxidation for the removal of Rhodamine B from aqueous solution in a bubble column reactor under continuous mode.” *Desalination and Water Treatment*, v.55, 2014, p. 263-271.
- [3] P. V Nidheesh; R. Gandhimathi, “Textile Wastewater Treatment by Electro-Fenton Process in Batch and Continuous Modes.” *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, v. 19, 2015, p. 04014-1.
- [4] R. Rathinam; M. Govindaraj; K. Vijayakumar; S. Pattabhi, “Decolourization of Rhodamine B from aqueous solution by electrochemical oxidation using graphite electrodes.” *Desalination and Water Treatment*, [s.l.], 2015, p.1-7.
- [5] D. Maharana; N. Junfeng; G. Ding; X. Zesheng; S. Jianghong. “Electrochemical Degradation of Rhodamine B over Ti/SnO₂-Sb Electrode”. *Water Environment Research*, v. 87, 2015, p. 304-311.
- [6] F. Ghanbari and M. Moradi, “A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement.” *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014, p. 499-506.
- [7] G. C. Derringer; R. Suich, “Simultaneous optimization of several responses variables.” *Journal of Quality Technology*, v. 12, 1980, p. 214-219.