

Universidade de Passo Fundo
Faculdade de Engenharia e Arquitetura
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e
Ambiental

Bianca Carolina Ludwig

SISTEMA HÍBRIDO COM ELETRO-FENTON E ADSORÇÃO
PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE
TINGIMENTO DE PEDRAS SEMIPRECIOSAS

Passo Fundo

2018

Bianca Carolina Ludwig

SISTEMA HÍBRIDO COM ELETRO-FENTON E ADSORÇÃO
PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE
TINGIMENTO DE PEDRAS SEMIPRECIOSAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin e coorientação do Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier.

Passo Fundo

2018

Bianca Carolina Ludwig

SISTEMA HÍBRIDO COM ELETRO-FENTON E ADSORÇÃO
PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE
TINGIMENTO DE PEDRAS SEMIPRECIOSAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin e coorientação do Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier.

Data da aprovação: 02 de maio de 2018.

Membros componentes da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin
Orientador

Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier
Co-orientador

Prof. Dr. Vandrê Barbosa Brião
Universidade de Passo Fundo – UPF

Profa. Dra. Aline Dettmer
Universidade de Passo Fundo – UPF

Prof. Dr. Eder Claudio Lima
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Passo Fundo

2018

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força ofertada a mim não permitindo fraquejar em nenhum momento.

Ao meu pai, cujo o sonho de ser mestre foi realizado aos 59 anos, deixando o exemplo e dedicação aos estudos.

À minha família, pelo incentivo incondicional, em especial a minha mãe Maria Elise e a minha irmã Raquel.

Ao meu namorado, Valter, pelo apoio, dedicação e conselhos em todas as etapas do processo.

Ao meu orientador, professor Jeferson Steffanello Piccin, pela confiança, ensinamentos compartilhados e orientação fundamental em todos os momentos. Muito obrigada.

Ao meu co-orientador, professor Marcelo Hemkemeir, pelos ensinamentos e incentivo à pesquisa desde a graduação. Muito obrigada.

Ao Igor Rodegheri e a Kely Zambonin por serem meu braço direito no laboratório, gratidão pelos momentos de descontração, pelo incentivo e por sempre estarem disponíveis a ajudar.

Aos laboratoristas João Barcelos e Clarice Alves pela ajuda, disposição e zelo pelos meus experimentos. Muito obrigada.

Ao CTPedras pelo material imprescindível para elaboração desta dissertação.

À Universidade de Passo Fundo e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, pela bolsa e infraestrutura disponibilizada.

Às amigas e colegas de graduação e mestrado Aline Manfroi Soster e Thaís Strieder Machado pela amizade, paciência, ensinamentos, troca de conhecimentos e vivências, nas horas intermináveis de estudo.

As pessoas que colaboraram, direta ou indiretamente para a execução deste trabalho, muito obrigada.

RESUMO

O beneficiamento de pedras semi-preciosas, principalmente na etapa de tingimento, necessita de grandes volumes de água, que geram efluentes com altas concentrações de corantes, os quais são prejudiciais à vida aquática e humana, caso não sejam tratados adequadamente. Estes contaminantes possuem baixa degradabilidade e por isso são necessários métodos avançados de tratamento. Desta forma, o objetivo deste estudo é desenvolver um sistema híbrido de tratamento, a partir dos processos de eletro-Fenton e adsorção em coluna de leito fixo, aplicados a efluentes reais contendo o corante orgânico sintético Rodamina B. Para isso, o efluente foi coletado em uma indústria de beneficiamento de pedras e foi caracterizado em termos de absorvância, cor, pH, demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez. Posteriormente foram realizados ensaios de eletro-Fenton, variando a densidade de corrente (J), pH inicial e concentração de reagente Fenton, tendo como resposta à remoção do corante e o consumo de energia. A condição otimizada foi encontrada em pH 2, intensidade de corrente de 110 A.m^{-2} , concentrações iniciais de ferro (II) de $1,25 \text{ g.L}^{-1}$ e de peróxido de hidrogênio de $0,033 \text{ mol.L}^{-1}$. Nos ensaios de adsorção, a resina catiônica apresentou maior capacidade de adsorção em pH 2. As isotermas de adsorção desta resina mostram ter alta afinidade com o adsorvente, chegando a capacidades de adsorção de $257,9 \text{ mg.g}^{-1}$, de acordo com o modelo de Langmuir. As curvas de ruptura mostraram que a vazão de 5 mL.min^{-1} é mais adequada para a adsorção de Rodamina B, sendo o modelo de Thomas capaz de prever os dados das curvas de ruptura. Em sistema híbrido, o sistema de eletro-Fenton seguido de adsorção foi capaz de remover 99% de Rodamina B, sendo um sistema efetivo para o tratamento de efluentes do processo de tingimento de pedras, contendo Rodamina B.

Palavras-chave: adsorção; eletro-Fenton; eletrólise; consumo de energia.

ABSTRACT

The processing of semi-precious stones, mainly in the dyeing stage, requires large volumes of water, which generate effluents with high concentrations of dyes, which are harmful to aquatic and human life, if not treated properly. These contaminants have low degradability and therefore need advanced treatment methods. Thus, the objective of this study is to develop a hybrid treatment system based on electro-Fenton and fixed bed column adsorption applied to the actual effluents containing synthetic organic Rhodamine B dye. For this, the effluent was collected in a stone processing industry and was characterized in terms of absorbance, color, pH, chemical oxygen demand (COD) and turbidity. Afterwards, electro-Fenton assays were performed, varying the current density (J), initial pH and concentration of Fenton reagent, in response to dye removal and energy consumption. The optimized condition was found at pH 2, current intensity of 110 A.m^{-2} , initial concentrations of iron (II) of 1.25 g.L^{-1} and hydrogen peroxide of 0.033 mol.L^{-1} . The adsorption isotherms of this resin show high affinity with the adsorbent, reaching adsorption capacity of 257.9 mg.g^{-1} , according to the model of Langmuir. The rupture curves showed that the flow rate of 5 mL.min^{-1} is more adequate for the adsorption of Rhodamine B, and the Thomas model is able to predict the data of the rupture curves. In a hybrid system, the electro-Fenton system followed by adsorption was able to remove 99% of Rhodamine B, being an effective system for the treatment of effluents from the stone dyeing process, containing Rhodamine B.

Key-words: adsorption; electro-Fenton; electrolysis; energy consumption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa gemológico da região sul do Brasil	15
Figura 2– Fluxograma do beneficiamento de pedras.....	18
Figura 3 – Geodo de ágata bruto	20
Figura 4 – Ágata beneficiada.....	21
Figura 5 – Estrutura química da Rodamina B	23
Figura 6 – Esquema ilustrativo das reações químicas que ocorrem em um sistema típico de eletro-Fenton.....	34
Figura 7 – Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles (1960)	38
Figura 8 – Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo	44
Figura 9 – Fases da saturação do leito empacotado e comprimento típico de uma curva de ruptura.....	46
Figura 10 – Perfil de concentração de soluto na saída do leito adsorvente durante o processo de adsorção	46
Figura 11 – Estrutura de resinas aniônicas	50
Figura 12 – Estruturas de resinas catiônicas.....	50
Figura 13 – Fluxograma da metodologia empregada no estudo.....	51
Figura 14 – Geração de efluente de Rodamina B.....	52
Figura 15 – Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados da remoção do corante (a) e do consumo (b).....	63
Figura 16 – Superfície de resposta do consumo de energia	67
Figura 17 – Perfil dos valores previstos/otimizados e da desejabilidade para o DCCR	68
Figura 18 – Cinética de remoção de RhB em diferentes concentrações	70
Figura 19 – Taxa de remoção em função da concentração de Rodamina B.....	70
Figura 20 – Consumo de energia nas diferentes concentrações de Rodamina B	72
Figura 21 – Taxa de remoção em função do consumo de energia	72
Figura 22 – Efeito do pH sobre a remoção de Rodamina B em resinas de troca iônica e carvão ativado.....	74
Figura 23 – Efeito do pH sobre a remoção de Rodamina B em resina catiônica forte... ..	74
Figura 24 - Dados de equilíbrio da adsorção de Rodamina B por resina catiônica em efluente simulado e real.....	75

Figura 25 – Curvas de ruptura de adsorção de RhB em diferentes vazões	78
Figura 26 – Curva de ruptura do efluente de adsorção de efluente de tingimento de pedras semi-preciosas contendo RhB previamente tratada por eletro-fenton.....	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação das faixas de desempenho ambiental de empresa do setor de beneficiamento de pedras semi-preciosas.....	17
Quadro 2 – Relação de resíduos gerados no processo de beneficiamento	20
Quadro 3 – Cores e processos de tingimento de ágatas.....	22
Quadro 4 – Processos de tratamento de efluentes com Rodamina B	26
Quadro 5 - Diferentes adsorventes usados para remoção de Rodamina B.....	48
Quadro 6 – Parâmetros e metodologia de caracterização do efluente.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais municípios produtores em 2014	16
Tabela 2 – Propriedades químicas da Rodamina B	23
Tabela 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	28
Tabela 4 – Parâmetros de isotermas de adsorção de Rodamina B e condições experimentais para diversos adsorventes.....	41
Tabela 5 – Níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial fracionado 2^{4+1}_{IV} ..	54
Tabela 6 – Características gerais das resinas Purolite	56
Tabela 7 – Caracterização do efluente de Rodamina B bruto	59
Tabela 8 – Matriz do planejamento fatorial fracionado 2^{k-p} , seus respectivos níveis reais e codificados e os resultados observados para a remoção (R) e consumo de energia (C)	60
Tabela 9 – ANOVA da remoção do corante Rodamina B	61
Tabela 10 -Matriz do DCCR, seus respectivos níveis reais e codificados e os resultados observados para a remoção e remoção sobre (R) a energia consumida (C)	65
Tabela 11 – ANOVA da remoção e consumo de energia	66
Tabela 12 – Fatores investigados e seus respectivos valores otimizados.....	69
Tabela 13 – Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de Rodamina B em resina catiônica fortemente ácida.....	76
Tabela 14 – Parâmetros do modelo de Thomas aplicadas as curvas de ruptura de adsorção de RhB	79
Tabela 15 – Parâmetros do modelo de curvas de ruptura.....	80
Tabela 16 – Caracterização do efluente tratado.....	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	A indústria de pedras preciosas.....	15
2.2	Processos de beneficiamento de pedras preciosas	17
2.2.1	Etapa de tingimento das pedras	20
2.3	Rodamina B	22
2.4	Tratamentos de efluentes contendo corantes orgânicos.....	24
2.5	Processos oxidativos avançados (POAs)	27
2.5.1	Reação de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	28
2.6	Processos eletrolíticos.....	30
2.6.1	Eletro-Fenton	32
2.7	Adsorção	36
2.7.1	Isotermas de adsorção.....	37
2.7.2	Adsorção em leito fixo	44
2.7.3	Materiais adsorventes	47
2.7.3.1	Carvão ativado	49
2.7.3.2	Resinas de troca iônica	49
3	MATERIAL E MÉTODOS	51
3.1	Coleta e caracterização do efluente.....	51
3.2	Ensaio de eletro-Fenton.....	53
3.2.1	Aparato experimental	53
3.2.2	Procedimento experimental	54
3.2.3	Delineamento experimental.....	54
3.3	Ensaio de adsorção	56
3.3.1	Material.....	56
3.3.2	Determinação do pH de estudo.....	56
3.3.3	Construção das curvas de equilíbrio.....	57
3.3.4	Obtenção das curvas de ruptura.....	57
3.3.5	Ajuste e estimativa das isotermas de adsorção e das curvas de ruptura ...	57
3.4	Ensaio com o Sistema Híbrido	58

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1	Caracterização analítica do efluente	59
4.2	Tratamento por eletro-Fenton	60
4.2.1	Triagem das variáveis do processo.....	60
4.2.2	Otimização do processo eletro-Fenton	64
4.2.3	Cinética de eletro-Fenton.....	69
4.3	Adsorção	73
4.3.1	Efeito do pH e do tipo de adsorvente sobre a remoção de Rodamina B ..	73
4.3.2	Isotermas de adsorção.....	75
4.3.3	Curvas de ruptura em leito fixo	77
4.4	Sistema híbrido	79
5	CONCLUSÕES.....	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
	Apêndice A – Curvas padrão do corante Rodamina B	94
	Apêndice B – Leiaute eletrodo não dissociável.....	95
	Apêndice C – Teste de aeração sobre o processo de eletro-Fenton.....	96

1 INTRODUÇÃO

A riqueza mineral do Brasil torna o país um dos mais importantes produtores mundiais de gemas, com destaque para o comércio internacional. No estado do Rio Grande do Sul, o município de Soledade, destaca-se pelo beneficiamento, comercialização e exportação de pedras semi-preciosas. A comercialização de minerais é o principal setor produtivo local, com 35% a 38% do PIB do município gerado sobre o mesmo, sendo grande parte de sua produção exportada (THOMÉ et al. 2010).

As etapas iniciais do beneficiamento das pedras são realizadas por indústrias de pequeno porte e dominam a cadeia produtiva do município de Soledade. Em especial, a etapa de tingimento das pedras é realizada em praticamente todas as gemas (ágatas) produzidas e comercializadas. Para a obtenção da coloração rosa, as gemas são imersas em soluções contendo álcool e o corante comercial Rodamina B, permanecendo em banho por um período e, posteriormente, lavadas e secas naturalmente. Durante a lavagem destas pedras, é utilizada água em abundância, produzindo um efluente com elevada carga orgânica, especialmente devido a coloração extremamente concentrada.

Além das indústrias de beneficiamento de pedras, os corantes são amplamente empregados nos processos industriais, como têxtil, plástico, couro, alimentos, tinturaria, papel, farmacêutica e cosmética. Ainda que em concentrações baixas nos efluentes, possuem efeito visual acentuado e podem trazer impactos para o meio ambiente e o ser humano. A Rodamina B é um corante de classe xanteno, não volátil, altamente solúvel em água e apresenta alto grau de persistência.

Os métodos físicos, físico-químicos e biológicos são os processos de tratamento mais aplicados no tratamento convencional de efluentes. Entretanto, não se tem conhecimento de um processo que seja totalmente eficiente, economicamente viável e ambientalmente sustentável para o tratamento de efluentes contendo elevadas concentrações de corantes. Especificamente na cadeia de pedras semi-preciosas da região de Soledade/RS, sabe-se que os custos de terceirização do tratamento dos efluentes gerados no processo de tingimento de pedras semi-preciosas na região de Soledade são altos em comparação aos custos com tratamentos convencionais de efluentes industriais. Conseqüentemente, caso os efluentes sejam dispostos nos corpos hídricos sem tratamento, além dos impactos sobre o ambiente e o ser humano, podem afetar os sistemas

de captação de água dos municípios, já que as indústrias geralmente se encontram instaladas em perímetro urbano.

Os processos oxidativos avançados (POAs), são uma alternativa eficaz na degradação de efluentes com cargas tóxicas (SANTOS, 2012; ZELISNKI, 2014). A tecnologia de alto poder oxidante, é capaz de promover a degradação de vários compostos em poucos minutos (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014) transformando-os em substâncias inertes como compostos inorgânicos, dióxido de carbono e água (SANTOS, 2012; ZELISNKI 2014; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; MACHADO; STÜLP, 2013). Dentre eles os sistemas de eletro-Fenton, são uma alternativa para a degradação de corantes orgânicos sintéticos, como a Rodamina B, apresentando uma degradação rápida e satisfatória.

Da mesma forma, a adsorção é uma alternativa, devido aos diferentes adsorventes desenvolvidos para esta finalidade, com as vantagens de grande seletividade, estabilidade térmica, alta porosidade, resistência mecânica, possibilidade de regeneração e elevada capacidade para promover a separação de forma econômica (OLIVEIRA, 2007, CUNHA et al, 2009). Entre os diversos adsorventes utilizados industrialmente em processos de adsorção, destacam-se o carvão ativado e os trocadores iônicos, utilizados comercialmente para a remoção de corantes em solução aquosa, devido a elevada eficiência de remoção.

Entretanto, a literatura reporta poucos estudos de processos emergentes de tratamento de efluentes que são realizados em efluentes reais. Os estudos apontados, em especial com processos oxidativos avançados e adsorção, utilizam soluções aquosas com concentrações de poluente muitas vezes inferiores aos casos reais. Desta forma, ainda existe uma lacuna relativamente grande na literatura quanto a aplicação destes processos em efluentes reais.

Dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, diversos trabalhos foram desenvolvidos pela linha de pesquisa em infraestrutura sustentável com a aplicação de sistemas eletrolíticos e de adsorção. Esta temática tem buscado reduzir os danos ao meio ambiente causados pelo homem, baseadas em tecnologias avançadas para o tratamento e o reuso dos efluentes.

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho é estudar um sistema híbrido de tratamento de efluentes de tingimento de pedras semi-preciosas, composto por processos de eletro-Fenton e adsorção, aplicados a efluentes reais do corante orgânico sintético Rodamina B. Os objetivos específicos são:

- a) aplicar o processo de eletro-Fenton em efluente real contendo Rodamina B, avaliando a concentração residual do corante;
- b) avaliar o comportamento cinético da degradação da Rodamina B pelo processo eletro-Fenton;
- c) avaliar a eficiência de remoção da Rodamina B em função do consumo de energia elétrica;
- d) avaliar quais adsorventes comerciais possuem afinidade pela Rodamina B;
- e) obter as isotermas de adsorção da Rodamina B para o efluente real e solução aquosa;
- f) obter as curvas de ruptura de adsorção de Rodamina B;
- g) propor um sistema híbrido para o tratamento destes efluentes.

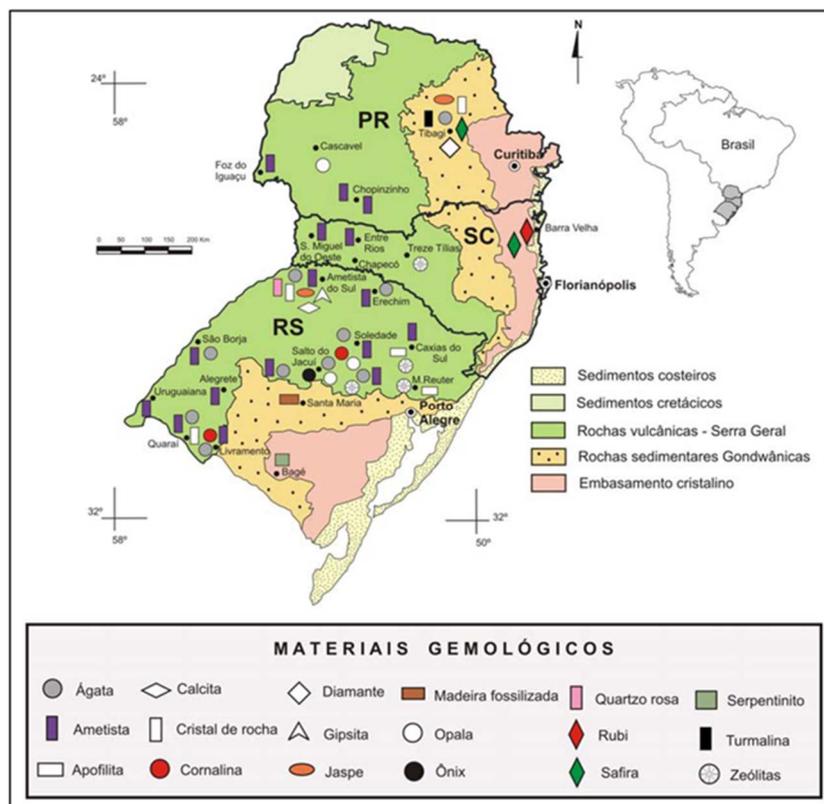
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A indústria de pedras preciosas

O Brasil é um país de grande riqueza no setor mineral, sendo um dos mais importantes produtores mundiais de gemas, destacando-se no mercado internacional pela larga escala de produção e alcançando 12º lugar no ranking de exportadores de pedras coradas (IBGM, 2015). Segundo o Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (IBGM, 2010), o país é o segundo maior produtor mundial de esmeraldas e tem quase exclusividade na produção de topázio imperial e turmalina paraíba, além de apresentar uma grande diversidade de ágatas, ametista, citrino, água-marinha, topázio e quartzo.

A ocorrência destas pedras se dá em praticamente todos os estados do país, tornando-se um importante ramo na economia dos estados brasileiros. Minas Gerais e Rio Grande do Sul detêm os principais polos produtores do país (IBGM, 2015). O mapa gemológico da região sul do Brasil (Figura 1), apresenta a localização geográfica dos principais depósitos de materiais gemológicos que ocorrem nestes estados.

Figura 1 - Mapa gemológico da região sul do Brasil



Fonte: Juchem et al. (2009).

No Rio Grande do Sul, conforme apresentado no Anuário Mineral Estadual de 2015 – ano base 2014, os municípios produtores de pedras não metálicas são: Salto do Jacuí, Santana do Livramento, Lagoão, Progresso, Espumoso, Ametista do Sul, Planalto, Cristal do Sul, Rodeio Bonito e Frederico Westphalen. A Tabela 1 apresenta os principais municípios produtores, juntamente com o produto específico e a quantidade comercializada.

Tabela 1 – Principais municípios produtores em 2014

Substância/Município	Quantidade comercializada (t)
Ágatas, calcedônia	
Salto do Jacuí	2672
Santana do Livramento	1817
Lagoão	820
Progresso	787
Espumoso	59
Geodos de ametista	
Ametista do Sul	9792
Planalto	558
Cristal do Sul	435
Rodeio Bonito	160
Frederico Westphalen	32

Fonte: Adaptado de AMERS, (2015).

O município de Soledade representa uma parcela muito pequena da produção de pedras, sendo o beneficiamento, a comercialização e a exportação as principais atividades do município. O beneficiamento das pedras é realizado por diversos estabelecimentos no município. As etapas de corte, polimento e tingimento são realizadas pelas empresas de pequeno porte, sendo o setor dominante no cenário produtivo de Soledade. Já a fabricação do produto e a exportação são realizadas por empresas de grande porte (PINTO, 2015).

Um dos principais problemas enfrentado pelas empresas de pequeno porte é à alta carga tributária incidida sobre o setor, além das despesas sobre a destinação dos resíduos gerados. Em uma pesquisa realizada no município no ano de 2007, 82 empresas filiadas ao sindicato local, responderam a um questionário de avaliação do desempenho ambiental, tendo como base as classificações do Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação das faixas de desempenho ambiental de empresa do setor de beneficiamento de pedras semi-preciosas

Faixas de resposta ambiental	Desempenho ambiental
Inferior a 30%	Crítica
Entre 30% e 50%	Baixa
Entre 50% e 70%	Média
Entre 70% e 90%	Boa
Superior a 90%	Ideal

Fonte: THOMÉ et al., 2010.

Os resultados apresentaram resultados isolados em relação aos resíduos sólidos e líquidos. No primeiro caso, o desempenho ambiental foi baixo, com porcentagem inferior a 41% de respostas satisfatórias, no segundo, os resultados foram críticos, com 17% de atendimento satisfatório em relação ao aspecto ambiental. Os dados levaram a uma preocupação ambiental, principalmente, devido aos resíduos sólidos do corte e polimento e os efluentes gerados nas etapas de tingimento (THOMÉ et al., 2010).

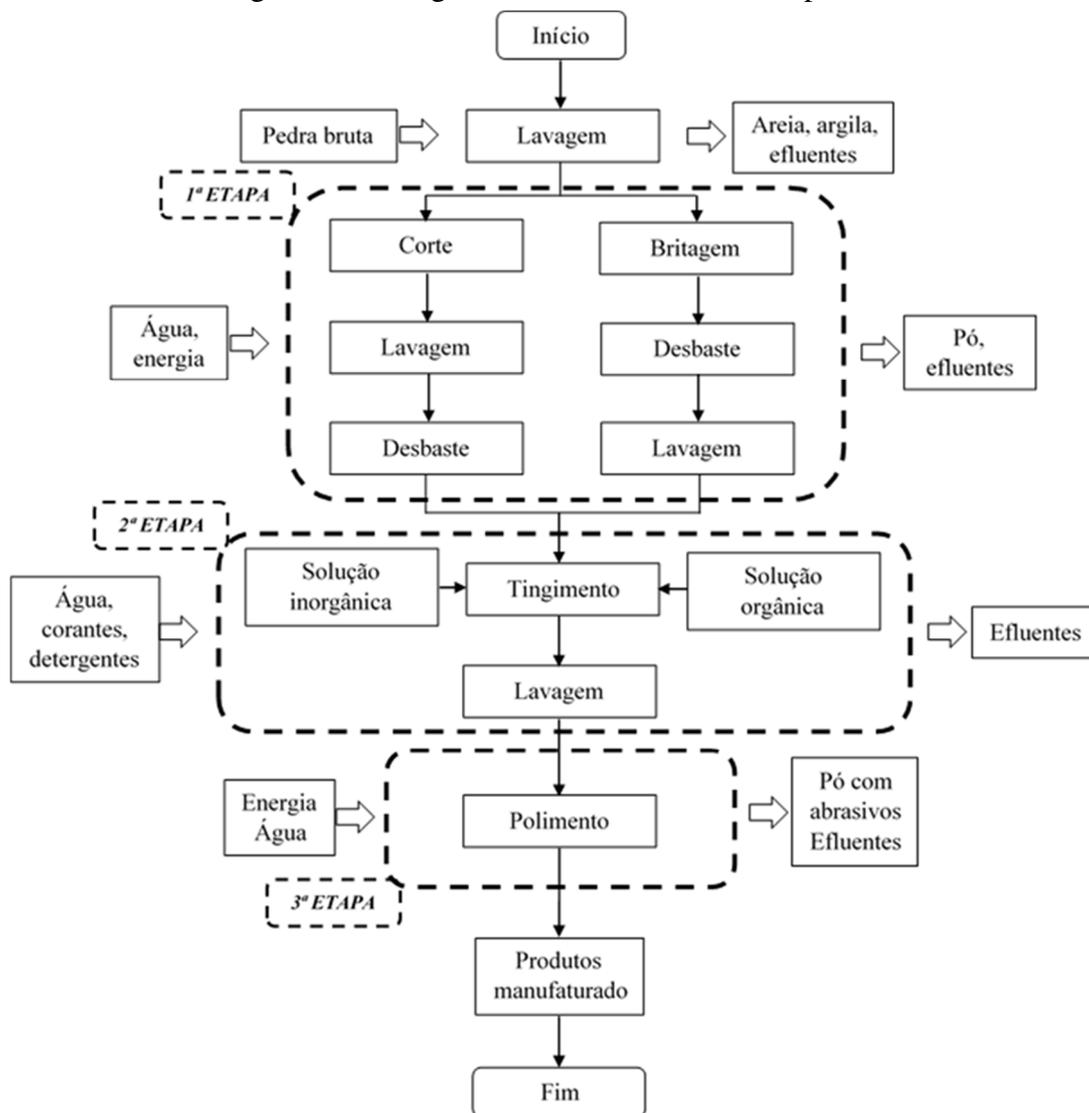
Em consequência deste estudo, produtores e município chegaram a um consenso onde os resíduos gerados durante o processo de beneficiamento de pedras no município fossem destinados conforme a empresa. No caso do efluente gerado no corte e polimento das pedras, as empresas construíram pequenas estações de tratamento em suas instalações e passaram a destinar seus resíduos sólidos a empresas que fazem o seu destino adequado. Já os empreendedores que realizam o tingimento, terceirizariam o tratamento de seus efluentes, através de subsídios próprios e da prefeitura (PINTO, 2015).

2.2 Processos de beneficiamento de pedras preciosas

O beneficiamento industrial de pedras é realizado por um processo que compreende basicamente as operações de corte e/ou britagem, lavagem, desbaste (pré-formação, perfuração), tingimento, tratamento térmico e polimento (SILVA; SCHNEIDER, 2015). Porém, este processo produtivo não compreende todas as empresas do setor, já que algumas realizam apenas o corte ou o beneficiamento das pedras, isoladamente (ALVES; et al, 2014; PINTO, 2015). As empresas que realizam todas as etapas de processamento, em especial o tingimento, agregam valor ao produto final e

movimentam a economia desta cadeia produtiva. A Figura 2 apresenta a sequência usual do processo de beneficiamento de pedras.

Figura 2– Fluxograma do beneficiamento de pedras



Fonte: Adaptado de Silva e Schneider, (2015); Thomé et al. (2010).

Em um primeiro momento, as pedras passam por um processo de seleção, de acordo com o critério de exportação. A primeira etapa do beneficiamento da pedra bruta é o corte. A pedra é presa em uma morsa móvel perpendicularmente a um disco diamantado, acionado por um motor elétrico. O corte recebe auxílio de óleo combustível para a sua refrigeração, gerando um resíduo constituído de pó e óleo (lama de corte) (SILVA; SCHNEIDER, 2015; PINTO, 2015). A britagem, processo opcional ao corte,

que tem como objetivo fragmentar a pedra, é realizada em um britador de mandíbulas (SILVA; SCHNEIDER, 2015).

Na sequência, a pedra recebe a segunda lavagem, para a remoção do óleo oriundo do corte e de outros resíduos que possam prejudicar as etapas seguintes do beneficiamento. As pedras são imersas em soluções de soda e sabão em pó ou de detergentes especiais. Após um período, as peças são esguichadas sob pressão e escovadas uma a uma para uma limpeza adequada. No desbaste, nas pedras maiores, a forma final é dada pelo desgaste com um abrasivo em uma lixa, e, para as peças menores, por vibradores. Também são usados equipamentos mais sofisticados, como retificadoras (SILVA; SCHNEIDER, 2015).

O tingimento, segunda etapa do processo, pode ser realizado através de diferentes técnicas e cores, dependendo da demanda de cada empresa. Segundo Silva e Schneider (2015), o tingimento é executado basicamente nas cores inorgânicas (quentes) e orgânicas (frias). No primeiro caso, as cores são: verde quente (óxido de cromo), vermelho quente (óxido de ferro), azul (cianeto de potássio) e preto (açúcar carbonizado). Já os corantes orgânicos são: verde frio (verde brilhante), rosa (rodamina B), roxo (cristal violeta) e vermelho (mistura de rodamina B e laranja básico). A pedra mais utilizada para a coloração é a ágata, devido a sua porosidade, resultando um tingimento eficiente (PINTO, 2015).

A etapa final do processo de lapidação, é o polimento. As peças maiores são polidas em rebolos de feltro fixos e as peças menores são polidas em vibradores com abrasivo (SILVA; SCHNEIDER, 2015). Neste momento, há a geração de efluente líquido contendo impurezas (óleo, pó, etc.) e material particulado, proveniente do pó da pedra, o qual é tóxico em caso de inalações (THOMÉ et al., 2010).

As etapas de beneficiamento das pedras geram resíduos sólidos, material particulado e águas residuais, principalmente nas fases de corte, lavagem e polimento das peças. Embora as empresas façam a reutilização de alguns resíduos, como o óleo e o pó gerados no corte e a água de lavagem utilizada após o tingimento, ainda existem resíduos que são destinados a aterros. O Quadro 2 apresenta os resíduos gerados nas etapas do processo de fabricação de pedras.

Quadro 2 – Relação de resíduos gerados no processo de beneficiamento

Processo	Resíduos	Utilização/destinação
Seleção	Pedras sem qualidade para o beneficiamento convencional	O que não é utilizado abastece a indústria local
Britagem	Fragmentos abaixo de 3cm de diâmetro e pó	Fragmentos utilizados na indústria de bijuterias. Pó: aterros
Corte	Lama de corte (óleo e pó)	Óleo: separado do pó e reutilizado. Pó: material de preenchimento em argamassas
Lavagem	Efluente alcalino contendo óleo e detergentes, pó	Tratamento e descarte terceirizado
Tingimento	Efluente altamente contaminado por íons (ferro, cromo e cianeto) e corantes orgânicos	Tratamento e descarte terceirizado
Desbaste	Pó com abrasivo	Pó: aterros
Polimento	Pó, Trípoli	Pó: aterros

Fonte: Adaptado de Silva e Schneider, (2015).

2.2.1 Etapa de tingimento das pedras

O geodo (forma arredondada da pedra bruta) mais utilizado no processo de tingimento é a ágata. Esta técnica de beneficiamento é difundida e empregada em praticamente todas as gemas produzidas e comercializadas, agregando um valor superior a 50 vezes ao produto original, ao fim do processo (SANTOS, 2012). Segundo Gabriel et al, (2014), este processo é possível devido os grãos de quartzo das ágatas formarem bandas fibrosas, produzindo diferentes graus de porosidade, o que permite a impregnação dos agentes responsáveis pela coloração. A Figura 3 e Figura 4, apresentam o geodo bruto da ágata e após sofrer o tingimento, na etapa de secagem, respectivamente.

Figura 3 – Geodo de ágata bruto



Fonte: Barp, et al, (2010).

Figura 4 – Ágata beneficiada



Fonte: Barp, et al, (2010).

Para a etapa de tingimento, as ágatas recebem tratamento específico, dependendo da cor desejada. O processo de coloração sofre processos distintos, utilizando corantes e tratamento térmico em alguns casos (DAMBROS, 2008; SENAI, 2008; BRUM, 2011).

O processo de tingimento de pedras envolve a utilização de corantes orgânicos e íons metálicos na forma de soluções. Os geodos são imersos em tanque contendo solução corante, ocorrendo à impregnação dos poros das gemas, fixando os compostos. O processo de banho-maria, leva um período de 3 dias ou mais, dependendo da intensidade da cor desejada. (DAMBROS, 2008; BRUM, 2011; SILVA, 2012; ZELISNKI, 2014). Ao final, as gemas são lavadas com água e álcool e submetidas a tratamento térmico (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007), ou são secas de forma natural, geralmente à sombra (RISSO, 2016). No Quadro 3 são apresentadas as formulações mais utilizadas para o tingimento de ágatas em indústrias pedristas.

O processo de tingimento e suas etapas seguintes, principalmente a lavagem das pedras, geram uma quantidade significativa de efluentes. Estima-se que para 20 Kg de gema submetida ao processo, geram-se, aproximadamente, 100 litros de efluentes após a lavagem das mesmas (DAMBROS, 2008; SANTOS, 2012; PINTO 2015; ZELISNKI, 2014).

As principais características físico-químicas encontradas são, elevados teores de sólidos sedimentáveis, dureza, metais pesados, surfactantes, alta carga orgânica, íons metálicos coloridos e corantes, sendo um efluente de difícil degradabilidade (DAMBROS, 2008; SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007).

A legislação ambiental não faz referência a valores quantitativos associados às cores aparente e real, apenas considera que não deve ocorrer mudança de coloração verdadeira aos corpos d'água. Porém, ao serem descartados sem tratamento adequado, estes efluentes acarretam impactos ambientais devido às moléculas dos corantes. A

incorporação de cor no meio, causa a eutrofização dos corpos receptores, podendo ocasionar na mortalidade da biota local.

Quadro 3 – Cores e processos de tingimento de ágatas

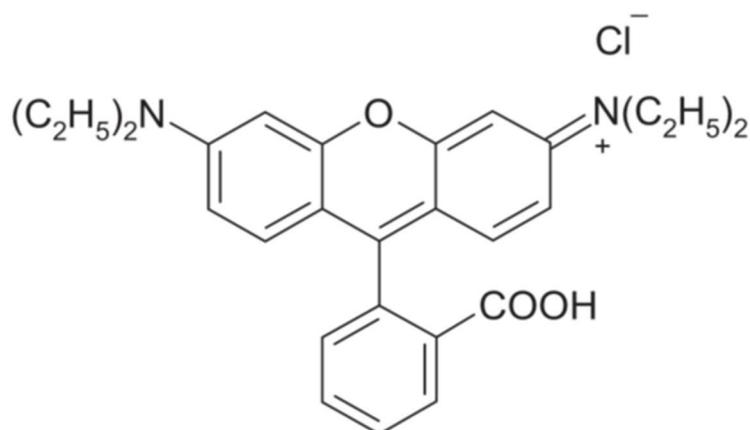
Cor	Processo
Corantes orgânicos	
Rosa	Imersão das pedras em solução de álcool com corante Rodamina B
Roxo	Pedras em imersão na solução do Cristal violeta e álcool
Verde	Imersão das ágatas em solução alcoólica de corante Verde brilhante
Vermelho	Mistura de corantes Laranja e Rodamina B em álcool e imersão dos geodos de ágata
Corantes inorgânicos	
Azul	Solução composta de ferrocianeto, água mais ácido sulfúrico e ágatas em imersão
Preto	Imersão das pedras em uma calda quente de açúcar mais mistura em ácido sulfúrico fervente. Após aquecimento a 300°C
Verde	Ágatas em imersão aquosa de ácido crômico e cloreto de amônia. Aquecimento a 300°C
Vermelho	Geodos em imersão em solução de ácido nítrico, perclorato de ferro e limalha de ferro. Aquecimento a 300°C

Fonte: Silva, Petter e Schneider (2007).

2.3 Rodamina B

A Rodamina B é um corante orgânico muito utilizado em soluções alcoólicas de tingimento, para a obtenção da coloração rosa. A coloração dos cristais deste corante, é verde ou violeta fortemente avermelhado, ele é bastante solúvel em água e álcool e tem uma forte característica fluorescente (DAMBROS, 2008; SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007). A solução alcoólica contribui para maiores valores de DQO, devido ao etanol possuir carga orgânica elevada (DAMBROS, 2008). A estrutura química e as propriedades da Rodamina B podem ser observadas na Figura 5 e Tabela 2, respectivamente.

Figura 5 – Estrutura química da Rodamina B



Fonte: Das e Bhattacharyya (2014).

Tabela 2 – Propriedades químicas da Rodamina B

Parâmetro	Valores
Nome	Rodamina B
Código de identificação no <i>ChemicalIndex</i> (<i>CASnumber</i>)	45170
Código de identificação no <i>ChemicalIndex</i> (<i>CASname</i>)	Violeta básico 10
Classe	Rodamina
Ionização	Básica
Solubilidade em água	0,78%
Solubilidade em etanol	1,47%
Cor	Vermelha
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Peso molecular	479,017 g.mol ⁻¹
Comprimento de onda de absorção máxima	555 nm

Fonte: Adaptado de Dambros, (2008).

A ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) do corante Rodamina B apresenta valores de toxicidade aguda DL50 (oral, rato) > 2000 mg.kg⁻¹ considerado nocivo para os seres humanos, podendo causar lesões oculares graves, arritmias cardíacas, queda de tensão arterial e cianose (coloração azul do sangue). Nos recursos hídricos, a toxicidade aquática (aguda) em peixes é de CL50 (peixe-mosquito) > 10 mg.L⁻¹ em 96 horas, podendo causar efeitos tóxicos a longo prazo no ambiente aquático. Além disso, como a Rodamina B apresenta um alto grau de persistência, é normalmente utilizada como marcador sistêmico em uma variedade de animais (FRY;

DUNBAR, 2007) e como marcador fluorescente para estudos com animais selvagens (FISHER, 1999; RICHARDSON; WILLSON; RUSCH, 2004).

Os impactos ambientais associados aos efluentes de tingimento de pedras, especialmente contendo Rodamina B, são consequência de elevados níveis de cor aparente, DQO, turbidez e baixa tensão superficial. Estes, quando não tratados, podem causar efeitos mutagênicos ou tóxicos diretamente sobre o organismo humano, afetando a saúde, e implicando no surgimento de doenças como o câncer, malformações congênitas e doenças cardiovasculares (DAMBROS, 2008).

2.4 Tratamentos de efluentes contendo corantes orgânicos

O principal objetivo no processo do tratamento de efluentes contendo corantes é clarificar e reduzir a toxicidade inerente aos produtos químicos utilizados (SANTOS, 2012). Devido ao parâmetro cor não apresentar referência unitária de limite de concentração, o controle da cor é apresentado por medidas de absorbâncias de luz no comprimento de onda de máxima absorbância. Outra medida importante na abordagem dos métodos de tratamento é a expressão de cor, sendo, a cor real o material dissolvido, e a cor aparente a presença adicional de material não solúvel, até mesmo em suspensões coloidais (DAMBROS, 2008).

No tratamento dos efluentes contendo corantes, diversos métodos são utilizados e a escolha é determinada em função da natureza dos poluentes a serem removidos e/ou das operações unitárias utilizadas para o tratamento (SANTOS, 2012).

Para a remoção de cor aparente, destacam-se os métodos de separação de fases, de degradação via sistema redox ou combinados. A divisão geral pode ser apontada através do princípio do método: físicos, químicos, físico-químicos e biológicos.

Os processos físicos combinam tratamentos visando a remoção de sólidos e óleos e graxas. Já os processos químicos são aqueles que envolvem reações visando promover a remoção de cor, turbidez, ácidos, metais pesados, entre outros (SANTOS 2012), com destaque nos processos de troca iônica, irradiações (UV, feixe eletrônico, ultra-som, micro-ondas, etc.), processos oxidativos avançados, incluindo a ozonização em meio alcalino e fotoozonização; métodos eletroquímicos e com oxidantes clorados (hipoclorito de sódio) (DAMBROS, 2008; GABRIEL et al., 2014).

Dentre os métodos físicos e físico-químicos, podem se destacar a adsorção, através do uso de diversos meios adsorventes (biossólidos, cinzas, sílica gel, turfa, carvão

mineral, carvão ativado de origem vegetal, etc.), a separação por membranas e coagulação/floculação ou coagulação/flotação (DAMBROS, 2008; GABRIEL et al, 2014).

Por fim, nos tratamentos biológicos, que objetivam principalmente remover a matéria orgânica (SANTOS, 2012), aplicam-se os fungos brancos de decomposição; adsorção por ação de colônias de microrganismos vivos; sederóforos e sistemas de biorremediação anaeróbia (DAMBROS, 2008; GABRIEL et al, 2014). Estes processos são eficientes também para a remoção de compostos coloridos, porém exige a sensibilidade de choque de carga ocorrendo a inativação ou perda da eficiência (ZELISNKI, 2014).

De forma geral, os tratamentos convencionais apresentam a desvantagem da geração de lodo com teores de corantes residuais e metais pesados, inviabilizando o uso na agricultura. Os processos convencionais físico-químicos separam apenas os poluentes na fase líquida, gerando lodo a ser tratado e disposto de forma adequada. Mesmo os processos biológicos convencionais, como os lodos ativados, não são eficientes na degradação de moléculas de todos os tipos de corantes. Da mesma forma, os processos físicos avançados, como a ultra ou nano filtração, separam os poluentes resultando em um efluente de alta qualidade, mas que, ao final do processo produz um resíduo extremamente contaminado por corantes, demandando tratamento posterior (SANTOS, 2012).

Nesse sentido, verifica-se a necessidade de estudos de alternativas mais limpas, que consigam promover a degradação dos poluentes, reduzindo o volume gerado, com menos toxicidade e melhor tratabilidade. No que se refere apenas a efluentes contendo o corante Rodamina B, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com o principal objetivo de descoloração do mesmo, conforme é possível verificar no Quadro 4. Nele, é possível verificar que os estudos recentes envolvendo técnicas de tratamento de efluentes com Rodamina B, não são baseados nos tratamentos convencionais, e sim em processos avançados de tratamento, com destaque nos sistemas eletrolíticos, de eletro-fenton e a adsorção com diferentes adsorventes.

Quadro 4 – Processos de tratamento de efluentes com Rodamina B

Processos	Referências
Adsorção	Wan et al. (2015); Liu et al. (2015); Huang et al. (2016); Rasalingam, Peng e Koodali (2015); Patil et al. (2016); Postai et al. (2016); Zhang et al. (2015)
Extração líquido/líquido assistido por agitação magnética	Ranjbari e Hadjmohammadi (2015)
Degradação eletrocatalítica	Li et al. (2013)
Degradação eletroquímica	Paulino et al. (2015); Maharana et al. (2015); Kim, Yeom e Kim (2016); Rathinam et al. (2015)
Degradação fotocatalítica	Xia et al. (2013); Wermuth et al. (2013); Pol et al. (2016); Rasalingam, Peng e Koodali (2015)
Degradação por microalgas	Baldev et al. (2013)
Eletro-fenton	Sun et al. (2015); Nidheesh e Gandhimathi (2014); Nidheesh, Gandhimathi e Sanjini (2014); Grando, Diehl e Mistura (2016)
Fenton	Grando, Diehl e Mistura (2016); Paulino, Araújo e Salgado (2015).
Fotodegradação catalítica	Dhas et al. (2015)
Foto-fenton	Gao, Wang e Zhang (2015)
Osiose reversa + Adsorção	Li et al. (2011)
Oxidação catalítica	Das e Bhattacharyya (2014)
Ozonização	Grando, Diehl e Mistura (2016); Machado et al. (2012);

2.5 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa eficaz na degradação de efluentes com cargas tóxicas, e possuem características que os tornam uma tecnologia limpa, devido a não geração de lodo ou transferência de fase do poluente (SANTOS, 2012; ZELISNKI, 2014). A tecnologia é baseada na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila (*OH) de alto poder oxidante, capaz de promover a degradação de vários compostos em poucos minutos (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014) transformando-os em substâncias inertes como compostos inorgânicos, dióxido de carbono e água (Equação 1) (SANTOS, 2012; ZELISNKI 2014; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; MACHADO; STÜLP, 2013):



O processo de oxidação ocorre pela reação do radical hidroxila às moléculas orgânicas, que provocam a abstração de um átomo de hidrogênio ou adição deste átomo às duplas ligações das moléculas. O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, iniciando uma série de reações de mineralização até a formação de produtos finais (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Entretanto, também podem gerar produtos maiores através da polimerização das moléculas, como dímeros, trímeros, oligômeros e até polímeros do composto orgânico.

Para que seja possível produzir o radical livre reativo hidroxila (*OH) é necessário a utilização de oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; ZELISNKI 2014).

Os POAs podem ser divididos em sistemas de fotólise homogêneos e heterogêneos. Na fotólise homogênea, soluções contendo H_2O_2 e/ou O_3 são submetidos a luz UV. Na fotólise heterogênea, partículas coloidais de semicondutores, como o TiO_2 , absorvem a luz UV gerando o radical *OH na interface partícula/solução. Neste caso, a foto excitação é transferida para comprimentos de onda maiores (com menor energia) pelo uso do semicondutor como fotorreceptor. A Tabela 3, apresenta os sistemas oxidativos avançados típicos.

Tabela 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O ₃ /HO*	O ₃ /catalisador
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	

Fonte: Fioreze, Santos e Schmachtenberg (2014).

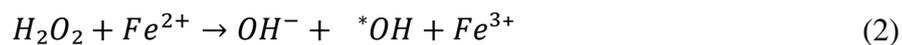
O uso de processos de oxidação avançada pode gerar uma série de vantagens, dentre elas pode se destacar: alta velocidade de reação, podendo levar a sua completa mineralização; podem ser utilizados no tratamento de contaminantes de concentrações muito baixas ($\mu\text{g/L}$, por exemplo); na maioria dos casos não gera resíduos, com exceção de alguns processos que envolvam precipitação e; a inespecificidade dos POAs viabiliza a sua utilização para a degradação de substratos de qualquer natureza química (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Os POAs não podem ser aplicados a qualquer tipo de resíduo, dentre as condições que limitam sua aplicabilidade estão: os custos podem ser elevados; há formação de subprodutos de reação, os quais em alguns casos são tóxicos; apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes e; nem todos os processos estão disponíveis em escala adequada (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

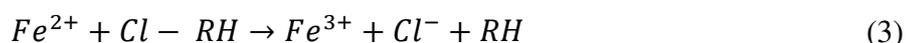
2.5.1 Reação de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)

Nas reações de Fenton, para a geração do radical hidroxila é utilizado o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Entretanto, é necessário o uso de ativadores como o O₃, radiação UV e sais de ferro. Uma solução de baixo custo do catalisador para a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio é o uso de sulfato ferroso (ZELISNKI, 2014).

A reação de Fenton consiste na reação redox de decomposição do H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ (Equação 2), levando a formação de um radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio presente no meio (BRITO; SILVA, 2012):



Os íons ferrosos (Fe^{2+}) agem como catalisadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido, gerando o radical hidroxila. A oxidação pode ocorrer de maneira direta, onde íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} reduzem ou oxidam diretamente a matéria orgânica (Equações 3 e 4), e indireta, onde há formação do radical hidroxila (Equação 5) (BRITO; SILVA, 2012):



O H_2O_2 pode atuar também como sequestrador do radical hidroxila, formando o radical hidroperoxil (HO_2), que possui menor potencial de redução ($E^0 = 1,42V$) que o radical hidroxila, prejudicando o processo de degradação (Equação 6) (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014):



A reação de Fenton possui eficiência na degradação de vários compostos e para isso, parâmetros como pH controlado, quantidade de peróxido de hidrogênio e íons de ferro devem ser adequados.

A reação ocorre à temperatura e pressão ambientes e a eficiência máxima de degradação dos poluentes ocorre em uma faixa de pH entre 2,5 a 3,0 (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). A eficiência reduz em pH inferiores a 1, pois restringe a oxidação do ferro pelo H_2O_2 e, em pH maiores que 4, pois os íons de ferro se precipitam na forma de hidróxidos (ZELISNKI, 2014).

Em soluções de Fenton, a relação de $H_2O_2:Fe^{2+}$ é um parâmetro crítico de eficiência dos processos e vai variar dependendo do corante a ser tratado. Em soluções de Rodamina B, a relação de 5:1 em massa tem se mostrado mais eficiente, devido ao uso

de menores quantidades de reagentes e atingir descoloração total em menor tempo (ZELISNKI, 2014; SECCO, 2015).

Grando, et al. (2016), simularam um efluente com 20 mg.L^{-1} do corante Rodamina B para avaliar degradação do contaminante por reação de Fenton em função do tempo. Em uma solução de 1200 mL de efluente e barra magnética, sobre um agitador magnético, o pH foi verificado em 4,0 e foi adicionado 0,65 mL do catalisador sulfato de ferro II heptahidratado $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$) e 15 mL de peróxido de hidrogênio (concentração real 18V). A descoloração completa ocorreu em torno de 25 minutos de tratamento.

Paulino et al. (2015), também simularam um efluente com 10 mg.L^{-1} do corante Rodamina B, sendo adicionado dosagens de peróxido de hidrogênio na faixa de concentração de 0,05 a 0,25 mol/L e sulfato ferroso heptahidratado nas concentrações de 0,01 a 0,05 nM. O pH foi ajustado a 3,0 e os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente. As alíquotas coletadas, foram alcalinizadas com Hidróxido de Sódio (NaOH) para a precipitação do ferro, após 60 minutos de repouso, as alíquotas foram centrifugadas e a fase sobrenadante submetida a filtração. A reação de Fenton mostrou elevada eficiência na remoção de cor (86%), nas dosagens máximas de H_2O_2 e Fe^{2+} , devido a uma maior produção de radical hidroxila.

2.6 Processos eletrolíticos

Os principais objetivos dos processos eletrolíticos no tratamento de águas residuais visam remover impurezas orgânicas dissolvidas em forma de produtos tóxicos e insolúveis e; remover impurezas inorgânicas e remover sólidos insolúveis (ROGRIGUES, 2007).

A célula eletroquímica consiste em um conjunto de reagentes químicos conectados a dois terminais (condutores elétricos). Para ocorrer a reação é necessário a passagem de corrente elétrica entre um terminal e outro. Se a reação química ocorre espontaneamente, a célula é chamada de célula galvânica, caso, seja necessária, a introdução de uma fonte externa de potência elétrica entre os terminais, a célula é chamada de célula eletrolítica (GOODISMAN, 1987 aput RODRIGUES, 2007).

O processo eletrolítico ocorre quando se aplica uma diferença de potencial elétrico a dois ou mais eletrodos submersos em uma solução condutora, caracterizada pela ocorrência de reações químicas de oxirredução em solução com eletrólitos e na superfície

dos eletrodos. Devido a passagem de corrente elétrica pelo sistema, há um fluxo de elétrons que desloca-se do ânodo para o cátodo. O ânodo, é o eletrodo que doa elétrons, realizando a oxidação, enquanto que o cátodo é o que recebe elétrons, realizando a redução (RODRIGUES, 2007).

Diversos fenômenos físico-químicos podem ocorrer em decorrência da eletrólise e de suas reações químicas, tais como: precipitação química, sedimentação, formação de gases, oxidação e redução de compostos, entre outros. Estes processos podem ser priorizados e direcionados, dependendo do material dos eletrodos, da diferença de potencial aplicada ao sistema e da natureza dos compostos presentes na solução (RODRIGUES, 2007).

Em qualquer processo eletroquímico, o material do eletrodo tem efeito significativo no tratamento do efluente. Os eletrodos normalmente empregados na eletrólise são de alumínio e ferro, devido a sua eficiência e baixo custo. Os eletrodos não dissociáveis são menos suscetíveis ao desgaste pois não são dissolvidos durante o processo eletrolítico. O uso destes eletrodos é associado aos processos de oxidação anódica e redução catódica, agindo principalmente como meio para a transferência de elétrons entre as substâncias presentes no efluente (RODRIGUES, 2007).

Nos sistemas eletrolíticos a grandeza de densidade de corrente é comumente utilizada. Ela é definida como a razão entre o fluxo de corrente (I) e a área dos eletrodos (A) a qual a corrente é aplicada (J), e o fluxo de carga que o sistema recebe, representada na Equação 7, dada em C/s.m² ou A/m²:

$$J = \frac{I}{A} \quad (7)$$

A intensidade da passagem da corrente elétrica entre os eletrodos, deve superar o equilíbrio da diferença de potencial preexistente na célula para que a eletrólise ocorra. Esta diferença é composta pelos sobre potenciais anódico, catódico e ôhmico, em razão da resistividade da solução.

Os eletrodos utilizados no processo podem ser inertes ou reativos (ou de sacrifício). Os eletrodos inertes não sofrem dissolução durante os processos eletrolíticos, sendo bons eletro catalizadores da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (SOUZA, 2015). Os materiais mais utilizados são o titânio, grafite, platina, irídio, entre outros. Já os eletrodos reativos participam dos fenômenos dentro da célula e podem sofrer

dissolução doando íons metálicos à solução, através de reações de oxidação, sendo pobres eletro catalizadores de RDO. Os tipos de materiais reativos mais utilizados são o ferro, alumínio e cobre (RODRIGUES, 2015).

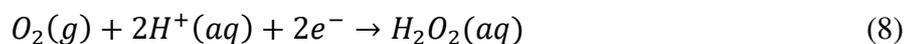
Os principais processos eletrolíticos utilizados, e também na remoção de corantes de efluentes estão: a eletrocoagulação/eletroflotação, a oxidação eletroquímica com diferentes tipos de ânodos, a eletroxidação direta e indireta com cloro ativo e os sistemas eletro-fenton, fotoeletro-fenton e a fotocatalise (SOUZA, 2015).

2.6.1 Eletro-Fenton

Em sistemas Fenton, o consumo dos reagentes ocorre rapidamente, resultando em uma mineralização parcial da matéria orgânica, que pode ser solucionado com a geração *in situ* de H_2O_2 , através da eletro-geração do produto no cátodo de uma célula, com a utilização de gás O_2 . A metodologia consiste no sistema eletro-Fenton e pode ser dividida em 4 (quatro) sistemas, conforme Salvador (2011):

- a) o H_2O_2 é adicionado externamente, enquanto um ânodo de ferro é utilizado como fonte de Fe^{2+} ;
- b) o Fe^{2+} e o H_2O_2 são gerados eletroquimicamente usando um ânodo de sacrifício e um cátodo na presença de oxigênio;
- c) o Fe^{2+} é adicionado externamente, enquanto o H_2O_2 é gerado por um cátodo na presença de oxigênio;
- d) o reagente de Fenton é utilizado para produzir radicais hidroxila, enquanto o Fe^{2+} é recuperado através da redução do Fe^{3+} sobre o cátodo.

Na configuração “a” os íons de Fe^{2+} são fornecidos a partir de um eletrodo de sacrifício (aço carbono e/ou ferro fundido) utilizado como ânodo. O peróxido de hidrogênio é gerado continuamente em solução, por um dos dois eletrodos, através da redução do oxigênio em meio ácido, conforme a Equação 8. O oxigênio utilizado para a formação do H_2O_2 é gerado no meio através da eletrólise da água (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012):

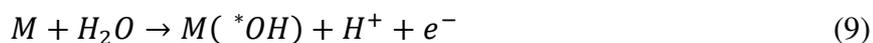


Da mesma forma, na configuração “c”, embora a geração de peróxido de hidrogênio por redução catódica do oxigênio dissolvido, seja dificultada pela baixa solubilidade do oxigênio, o sistema permite contínua geração de peróxido. Ainda, a produção *in situ* do H₂O₂ evita o transporte e o armazenamento do produto, representando uma enorme vantagem na implementação em grande escala (SALVADOR, 2011).

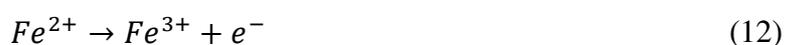
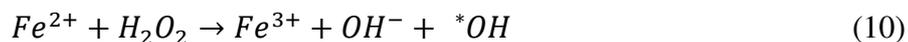
A configuração “d” é caracterizada pela adição na solução dos reagentes Fenton (reagentes externos), e o eletrodo imerso no reator é inerte, apresentando elevada atividade catalítica sendo utilizado como ânodo da reação (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

A geração eletroquímica de peróxido depende principalmente da estabilidade da reação e da geração de H₂O₂ e, para isso, é necessário o controle de alguns fatores, com destaque para a configuração da célula eletroquímica, o material constituinte do cátodo e a otimização das condições experimentais (SALVADOR, 2011).

A elevada capacidade de degradação dos sistemas eletro-Fenton é devida à presença de radical hidroxila oriunda de processos Fenton e da descarga anódica da água (Equação 9), embora esta última reação seja dependente da natureza dos materiais anódicos (SALVADOR, 2011):

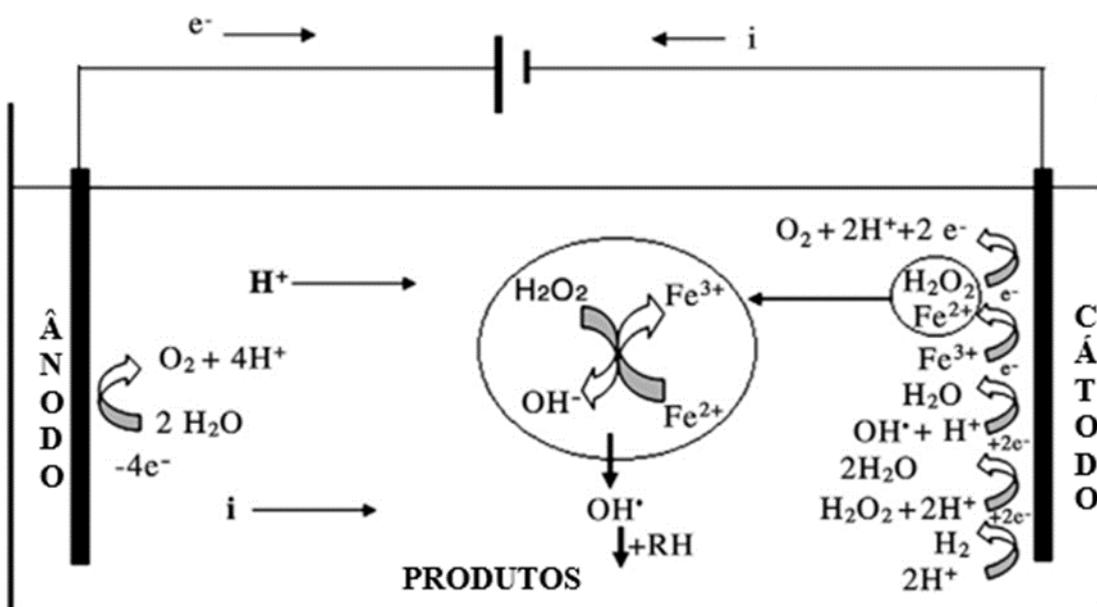


É importante salientar que parte do radical hidroxila (*OH) formado, é perdido ao reagir com o Fe²⁺ e com o H₂O₂, conforme as Equações 10 e 11. É possível também, que ocorra uma queda considerável da taxa do reagente Fenton através da oxidação do Fe²⁺ com o radical hidroperóxil (HO₂·) (Equação 6) e no ânodo da célula (Equação 12) (SALVADOR, 2011):



O principal diferencial do sistema eletro-Fenton, em relação aos demais sistemas eletroquímicos e de eletro-oxidação, é a utilização de gás O_2 puro ou ar que é borbulhado na solução ou injetado diretamente no material catódico. O pH deve ser corrigido em um valor próximo a 3,0 para que a reação de geração do radical hidroxil (*OH) seja garantida. A concentração dos íons de ferro, a natureza do eletrólito de suporte, a diferença de potencial, a densidade de corrente, também devem ser considerados e otimizados, pois afetam a produção do radical hidroxila (SALVADOR, 2011). A Figura 6 apresenta um mecanismo típico do processo eletro-Fenton.

Figura 6 – Esquema ilustrativo das reações químicas que ocorrem em um sistema típico de eletro-Fenton



Fonte: Adaptado de Nidheesh e Gandhimathi (2012)

A literatura apresenta diversos trabalhos envolvendo a degradação de poluentes orgânicos, através de sistemas Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. Neste último, a degradação de corantes orgânicos sintéticos se apresenta de forma rápida e satisfatória, podendo ser utilizado no tratamento de resíduos contendo este tipo de poluentes.

Nidheesh e Gandhimathi (2014), investigaram os efeitos dos parâmetros operacionais em um sistema eletro-Fenton em reator de coluna de bolhas (RCB) em modo contínuo, a fim de verificar a remoção do corante Rodamina B. A concentração do corante simulado em solução foi de 50 mg.L^{-1} . Cloreto férrico foi usado como catalisador de Fenton e dois eletrodos de grafite foram usados como cátodo. Em 8h de tratamento, 98%

do corante foi removido nas condições ótimas de pH igual a 3,0; catalisador igual a 5 mg.L⁻¹ e; tensão aplicada de 3,5V.

No mesmo sentido, Nidheesh, Gandhimathi e Sanjini (2014) estudaram a eficiência de remoção de Rodamina B em um sistema eletro-Fenton, com eletrodos de grafite (ânodo e cátodo), através da investigação de parâmetros principais. A solução sintética de Rodamina B utilizada foi de 10 mg.L⁻¹ a qual foi agitada através de agitador magnético durante os experimentos. As condições ótimas de operação foram encontradas em pH igual a 3,0; FeSO₄ utilizado como catalisador de Fenton igual a 10 mg.L⁻¹; 5 mg.L⁻¹ de bicarbonato de sódio (Na₂SO₄), selecionado como o melhor eletrólito de suporte. Uma tensão de 8V foi aplicada, tendo como resultado remoções de aproximadamente 99%, em 3 horas de tratamento.

Em outro estudo, Nidheesh et al. (2014) analisaram a eficiência de magnetita (Fe₃O₄) preparado por precipitação química, como catalisador heterogêneo em um sistema eletro-Fenton, para a remoção de solução contendo 10 mg.L⁻¹ de Rodamina B. Além disso, os parâmetros de pH, concentração inicial do corante, tensão, etc. foram estudados. Os autores, obtiveram remoção de 97,3% do corante em 3 horas de eletrólise, utilizando eletrodos de grafite. As condições operacionais ideais foram encontradas em pH de 3,0, espaçamento entre os eletrodos de 4 cm, voltagem aplicada de 8 V e concentração do catalisador de 10 mg.L⁻¹. Ainda, destacaram que a concentração ótima de magnetita utilizada no processo de eletro-Fenton foi menor do que em um processo Fenton.

Sul et al. (2015) estudaram o sistema de eletro-Fenton, aplicado a águas residuais contendo Rodamina B com concentração de 25 mg.L⁻¹, em eletrodos de grafite, voltagem de 2,0 V, pH 3,0 e contínua alimentação de O₂ no reator, verificando total descoloração em 2 horas de tratamento. Ai et al. (2008) estudaram o mesmo processo em soluções de Rodamina B com concentração de 1,044x10⁻⁵ mol.L⁻¹, com alimentação de O₂ e agitação magnética, pH igual a 3,0, voltagem a 1,2 V. O cátodo era constituído de CuO₂ e o ânodo de Pl. Em 1 hora de tratamento foi observado uma remoção de 80% do corante.

Em todos os processos estudados os resultados se mostraram eficazes para a remoção do corante Rodamina B a partir de soluções aquosas de 10 a 50 mg.L⁻¹, com resultados próximos a 100% de remoção. Porém, com o uso de concentrações baixas de corante, e não com o efluente real, gerado pelas empresas, o qual apresenta concentrações muito superiores.

2.7 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície em que um material (soluto) é removido de uma fase fluida (líquida ou gasosa) e acumulado na superfície de uma mesma fase sólida. A natureza da interação adsorvente – adsorvato vai depender das forças superficiais envolvidas no processo. A adsorção pode ser classificada de duas formas: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção) (RIBAS, 2016).

A adsorção física ocorre quando as moléculas do soluto são retidas na superfície do adsorvente sólido devido a existência de forças de Van der Waals (ADAMSON; GAST, 1997), estabelecendo um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante. Na fisissorção nenhuma ligação covalente é realizada ou rompida, ficando, a natureza química do adsorvato inalterada (PICCIN, 2013). Já na adsorção química, as forças de atração químicas (covalentes), agem entre a superfície do adsorvente e do adsorvato (CARDOSO, 2012), através da troca de elétrons, fazendo com que a ligação do adsorvato com a superfície seja mais forte.

Nos processos de adsorção, podem ser empregados sistemas em batelada agitada, contínuo agitado e de coluna de leito fixo (PICCIN, 2013), dependendo das características do adsorvente, do efluente a ser tratado e dos contaminantes a serem removidos. Em sistemas de batelada, o efluente e o adsorvente são colocados em contato e agitados por um período de tempo, até a remoção desejada. Entretanto, a taxa de adsorção decresce com o decorrer do tempo, devido à diminuição da força motriz (RIBAS, 2016).

Os sistemas contínuos são utilizados quando há um grande volume de efluentes a ser tratado, nestes casos, as operações ocorrem em ciclos de equilíbrio. O sistema tradicional é de leito fixo, onde o efluente pode ser alimentado no topo (fluxo descendente) ou na base (fluxo ascendente) da coluna. O adsorvente se mantém em contato contínuo com uma nova solução, a taxa de remoção diminui com o decorrer do tempo, uma vez que os sítios ativos do adsorvente vão sendo ocupados (RIBAS, 2016).

A adsorção é utilizada no tratamento de águas residuais contaminadas com metais tóxicos e compostos orgânicos. A remoção de corantes em águas residuais é resultante dos mecanismos de adsorção e de troca iônica (sítios com cargas no adsorvente), estes dependem de diversos fatores, entre eles: o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, acidez do meio (solução do adsorvato) e o tempo de contato entre as fases. A seleção do adsorvente empregado em um adsorvato,

vai depender do conhecimento de dados de equilíbrio e da cinética de adsorção (CARDOSO, 2012).

2.7.1 Isotermas de adsorção

Para a concepção de projeto do sistema de adsorção, são necessários dados de equilíbrio de adsorção, obtidos através das isotermas de adsorção, e taxa de transferência de massa. As isotermas são parâmetros críticos na otimização de sistemas de adsorção, além de serem determinantes na escolha do material adsorvente. Elas descrevem quanto de adsorvato pode ser adsorvido pelo adsorvente (q_e), em função da concentração de equilíbrio da fase fluida (C_e) (ANNADURAI et al. 2008). A obtenção de uma isoterma de adsorção é determinada pela concentração da solução antes e depois da adsorção, através de diversas concentrações iniciais de adsorvente, objetivando encontrar a quantidade correta de adsorvente necessário para a remoção de material solúvel (ANNADURAI et al. 2008).

Giles et al (1960), propuseram uma classificação das isotermas em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva e o significado dos patamares e alterações da inclinação. As quatro classes, principais são apresentadas na Figura 7.

Isotermas do tipo S (*Spherical*): indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de espécies adsorvidas aumenta, indicando uma associação entre as espécies envolvidas (adsorção cooperativa).

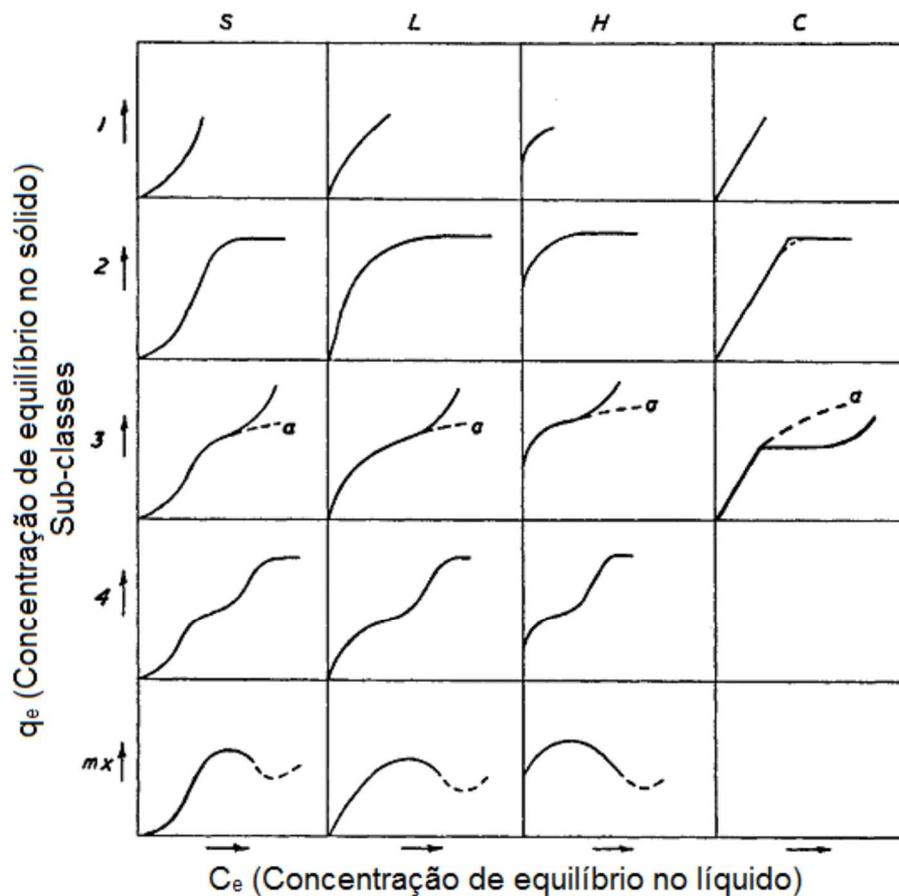
Isoterma do tipo L (*Langmuir*): caracterizada pela inclinação côncava em relação a abscissa. Quando a concentração de soluto na solução aumenta ocorre diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.

Isoterma do tipo H (*High affinity*): caso especial da curva do tipo L, ocorrendo quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

Isoterma do tipo C (*Constant partition*): apresenta aspecto linear, favorecido por substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

Existem vários modelos de isotermas que analisam os dados experimentais e descrevem o equilíbrio de adsorção, sendo os modelos de Langmuir e de Freundlich os mais utilizados.

Figura 7 – Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles (1960)



Fonte: Adaptado de Giles (1960).

O modelo de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) pressupõe que a adsorção ocorre em monocamada e em um número fixo e localizado de sítios, energeticamente equivalentes e capacidade de adsorver apenas uma espécie por vez, e sem que esta, interaja com as adsorvidas pelos sítios vizinhos. Este modelo é satisfatório para representar as classes de isotermas do tipo H2 ou L2 (GILLES et al, 1960). A constante K_L é associada ao aumento da afinidade do adsorbato pelo adsorvente, ela representa o inverso da concentração de equilíbrio na fase líquida quando a capacidade de adsorção atinge 50% da capacidade de adsorção em monocamada. Conseqüentemente, o aumento de K_L conduz a um maior aclave inicial da isoterma. Por outro lado, q_m está associada a formação da curva e saturação completa da monocamada do adsorbato (PICCIN et al, 2017). A isoterma de Langmuir é dada pela Equação 13:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (13)$$

sendo, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) a capacidade de adsorção no equilíbrio na fase sólida, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a concentração do sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio, K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) a constante de equilíbrio e q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, assumindo a formação de uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente (CARDOSO, 2012).

O modelo de isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1962) estabelece que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com a concentração do adsorvato (CARDOSO, 2012). É aplicada em casos não ideais, pois considera superfícies heterogêneas e sorção em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes são diferentes quanto à capacidade de sorção. O modelo segue um comportamento exponencial dado pela Equação 14:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (14)$$

sendo, K_F é a constante de Freundlich e n é o fator de heterogeneidade.

O modelo de isoterma de Freundlich considera a possibilidade de adsorção em multicamadas, com uma distribuição de energia heterogênea dos sítios ativos. A constante de Freundlich (K_F) é um indicador da capacidade de adsorção do adsorvente e está associada com o declive inicial da curva isotérmica. O parâmetro n é uma medida da intensidade da adsorção, valores próximos a zero, representam mais que uma superfície heterogênea (LACERDA et al, 2015).

O modelo de Freundlich é satisfatório para descrever os dados das isotermas de adsorção do tipo S, L e C (subclasse 1). O $0 < n_F < 1$ é a isoterma de classe S (ou desfavorável), $n_F > 1$ é classe L (ou favorável) e $n_F = 1$ a isoterma é classe C. Neste caso, geralmente quando o número de sítios de adsorção é maior do que o número de moléculas a ser adsorvido, o modelo é simplificado para o modelo de Henry (PICCIN et al, 2013).

A Tabela 4 apresenta valores típicos dos parâmetros dos modelos de isotermas para diferentes tipos de adsorventes usados para a remoção de Rodamina B, e apresenta os principais parâmetros de adsorção usados em cada sistema.

Diversos fatores podem influenciar os processos de adsorção, sendo a acidez da solução de adsorvato (pH), a temperatura, dosagem do adsorvente e concentração inicial do adsorvato, alguns destes parâmetros.

O fator mais importante relacionado à capacidade de adsorção é o pH, devido as espécies de adsorvente apresentarem intervalos diferentes de pH adequado a adsorção. O potencial de carga zero (pH_{ZPC}) é o parâmetro que indica se a superfície se tornará parcialmente carregada negativamente ou positivamente em função do pH. Valores de pH menores que pH_{ZPC} indicam que a carga superficial é positiva e, portanto, a adsorção dos ânions será favorecida. Em pH superiores ao pH_{ZPC} , a carga superficial é negativa e a adsorção dos cátions será favorecida (CARDOSO, 2012).

Outro parâmetro importante na adsorção é a temperatura, já que pode causar dois efeitos sobre a relação de equilíbrio entre as fases líquido e sólido. Com o aumento da temperatura, o volume livre aumenta e a interação entre solvente e sólido diminui, revelando um maior número de sítios ativos e favorecendo a adsorção. Porém, o aumento da temperatura enfraquece as interações físicas e químicas entre a solução e o adsorvente, devido à redução das ligações de Van der Waals e ligações de hidrogênio (PICCIN et al, 2011; DOTTO et al, 2012).

A concentração inicial do adsorvato também influencia na adsorção. Quanto maior a concentração, maior será a quantidade do adsorvato para os sítios ativos do adsorvente, fornecendo uma importante força motriz para superar toda a resistência de transferência de massa de corante entre a fase líquida e a fase sólida, possibilitando uma maior quantidade adsorvida (q) (PICCIN et al, 2009). Por isso, em adsorventes com baixa capacidade de adsorção, o aumento da concentração inicial leva a um aumento da quantidade adsorvida (q) e uma diminuição na percentagem de remoção (AMIN, 2009; VASQUES et al, 2009).

Tabela 4 – Parâmetros de isotermas de adsorção de Rodamina B e condições experimentais para diversos adsorventes

Adsorvente	Parâmetros		Condições experimentais			Referência
Modelo de Freundlich						
	K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{1/n})	n	pH	T (°C)	Dosagem adsorvente (g L ⁻¹)	Conc. inicial RhB (mg.L ⁻¹)
Carnauba_CaCl ₂	35,062	23,463	7	25	2	65
Carnauba_H ₃ PO ₄	29,755	21,599	7	25	2	65
Macaúba_CaCl ₂	27,459	21,832	7	25	2	65
Macuúba_H ₃ PO ₄	29,555	38,655	7	25	2	65
Casca nó de pinho_CaCl ₂	29,629	30,664	7	25	2	65
Casca nó de pinho_ H ₃ PO ₄	29,506	38,957	7	25	2	65
Nanohíbrido BaFe ₂ O ₄ - <i>dendronized</i> polímero	1,87	1,42	8	-	0,01	1,0
Nanohíbrido (Fe ₃ O ₄ /MIL-100 (Fe))	4,2896	2,4994	3-8	20	0,02	400

Lacerda et al.
(2015)Beyki, Feizi e
Shemirani
(2016)Liu, Ren e Chen
(2016)

Tabela 4 - Parâmetros de isotermas de Rodamina B e condições experimentais para diversos adsorventes (continuação)

Modelo de Langmuir							
	K_L (L.mg ⁻¹)	q_m (mg.g ⁻¹)	pH	T (°C)	Dosagem adsorvente (g L ⁻¹)	Conc. inicial RhB (mg.L ⁻¹)	
Biomassa residual de curtume	0,0548	212,77	3,5	30	0,05	100 - 350	Anandkumar e Mandal (2011)
Carvão ativado de <i>Lythrum salicaria</i> L. (planta aquática)	0,121	370,37	3,84	22	0,3	100	Huang et al. (2016)
Folhas de nilótica acácia	0,0388	24,390	7	-	1	200	Santhi, Prasad e Manonmani (2014)
Folhas de nilótica acácia tratada	0,0424	22,371	7	-	1	200	
Nanopartículas de NiO	0,47	111	7	20	0,2	10	Motahari, Mozdianfard e Salavati-niasari (2015)

Tabela 4 - Parâmetros de isotermas de Rodamina B e condições experimentais para diversos adsorventes (continuação)

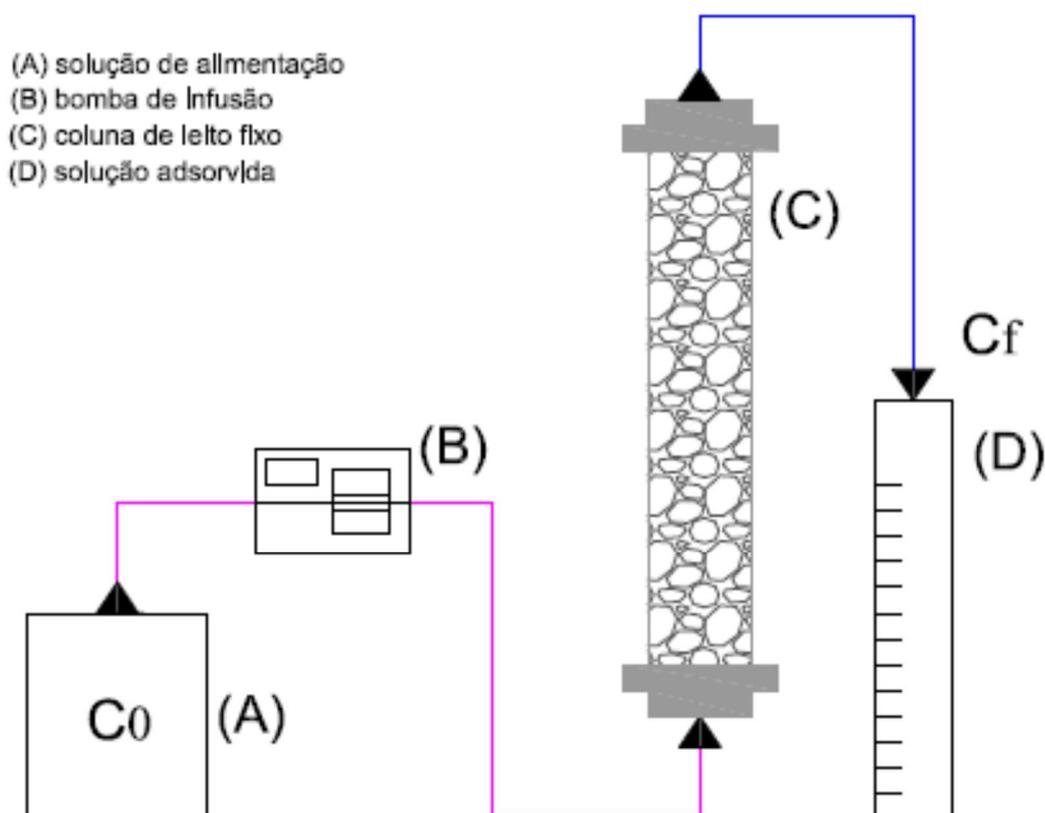
	K_L (L mol ⁻¹)	q_m (mol g ⁻¹)	pH	T (°C)	Dosagem adsorvente (g L ⁻¹)	Conc. inicial RhB (mol.L ⁻¹)	
TiSi 1:1	8.69x10 ⁵	2,2x10 ⁻⁵	7	25	0,2	1x10 ⁻³	
TiSi 1:2	3.15x10 ⁵	9,2x10 ⁻⁵	7	25	0,2	1x10 ⁻³	
TiSi 1:3	3.79x10 ⁴	8,6x10 ⁻⁵	7	25	0,2	1x10 ⁻³	
TiSi 1:4	3.39x10 ⁴	6,7x10 ⁻⁵	7	25	0,2	1x10 ⁻³	Rasalingam, Peng e Koodali (2013)
Ti 1:0	3.03x10 ⁴	4,2x10 ⁻⁵	7	25	0,2	1x10 ⁻³	
Si 1:0	6.31x10 ⁴	1,4x10 ⁻⁴	7	25	0,2	1x10 ⁻³	

K_L : Constante de Langmuir; K_F : Constante de Freundlich; n: Intensidade de adsorção; q_m : Máxima capacidade de adsorção; b: Energia de adsorção

2.7.2 Adsorção em leito fixo

O sistema de adsorção em coluna de leito fixo consiste na passagem do efluente com concentração inicial de adsorbato (C_0), a qual é bombeada a uma taxa de fluxo (Q), através de uma coluna, que é preenchida com uma certa quantidade de adsorvente. Durante a operação o adsorbato é transferido a partir da solução na superfície do adsorbato. O resultado final, é uma solução clarificada, alcançando uma concentração de C_t de saída. O sistema entra em equilíbrio quando alcançado a saturação do leito, $C_t = C_0$ (PICCIN et al, 2017). A representação esquemática do sistema, é observada na Figura 8.

Figura 8 – Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo



A análise de dados em sistemas operacionais de leito fixo, objetivam encontrar os parâmetros de tempo de ruptura (T_b), tempo de exaustão (t_e), comprimento da zona de transferência de massa (Z_m), volume de efluente (V_{ef}), capacidade máxima da coluna (q_{eq}), e porcentagem de remoção (R). Estes parâmetros contribuem para a formação da

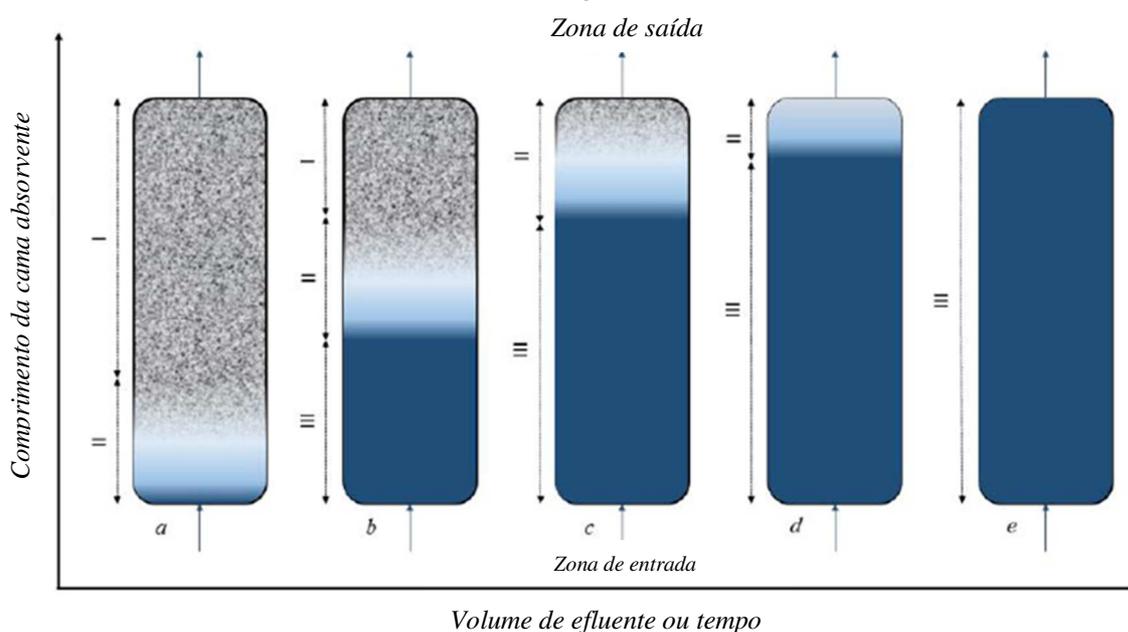
curva de ruptura (*breakthrough*), que determina a eficiência de sistemas em coluna (RIBAS, 2016).

A zona de transferência de massa é a região dentro da coluna onde a concentração de adsorvato varia entre 5% e 95% da concentração inicial (RIBAS, 2016), em outras palavras, o tempo de ruptura (T_b) é considerado quando a concentração de saída do adsorvato atinge níveis baixos (menores que 5%) em relação à concentração inicial e, o tempo de exaustão (t_e) é quando a concentração de saída atinge 95% da concentração inicial. O Z_m representa o comprimento mais curto possível do adsorvente necessário para obter o tempo de ruptura igual a zero. O comprimento desta zona pode ser calculado pela Equação 15:

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad (15)$$

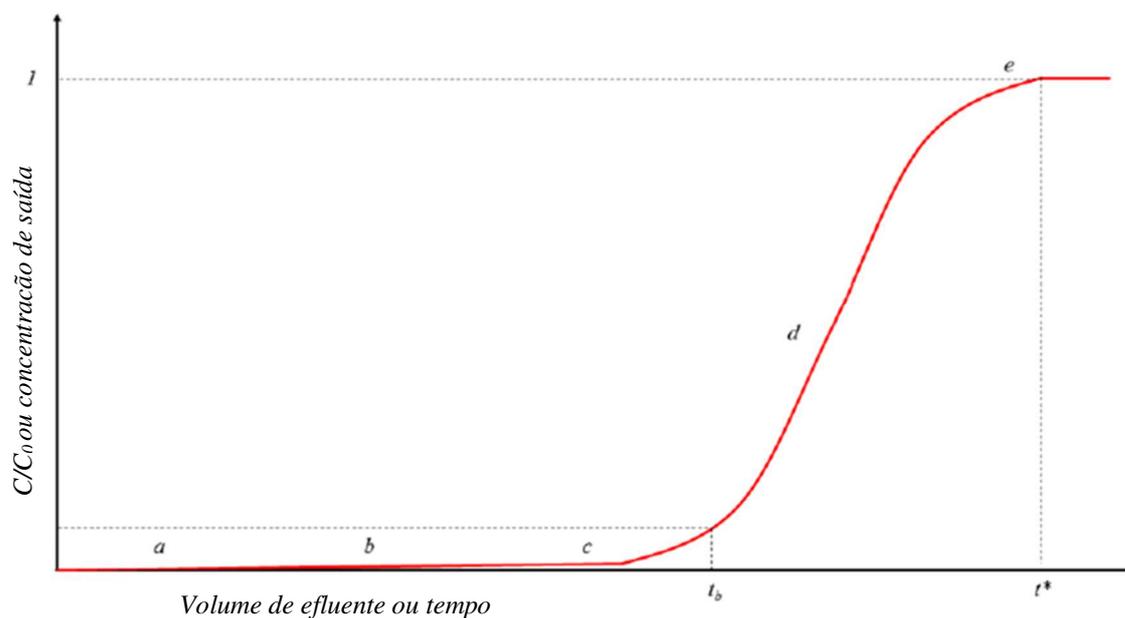
Na Figura 9 uma típica curva de ruptura é apresentada, através da representação das fases de saturação do leito em um escoamento ascendente vertical. Em C_0 o adsorvato está completamente livre do soluto. À medida que se inicia o ensaio, o soluto é gradativamente transferido para o adsorvente, até que o líquido encontra-se completamente livre do soluto, na parte inferior da coluna. Durante o processo, as porções iniciais do adsorvente vão sendo saturadas com o soluto. Quando a zona de transferência de massa atinge o fim da coluna a concentração de adsorvato no líquido passa a aumentar gradativamente. No momento em que o início da zona de transferência de massa atinge o fim da coluna, toda a coluna encontra-se saturada, e não existe mais remoção de soluto. O intervalo entre t^t e t^* é denominado curva de ruptura e o ponto em que a concentração de adsorvato na saída atinge o limite máximo é chamado de ponto de quebra (*breakpoint*) (CONNEY, 1999; PERUZO, 2003; BRINQUES, 2005). A Figura 10 indica a variação que ocorre na concentração do soluto durante o processo de adsorção.

Figura 9 – Fases da saturação do leito empacotado e comprimento típico de uma curva de ruptura



Fonte: Adaptado de Dotto (2017).

Figura 10 – Perfil de concentração de soluto na saída do leito adsorvente durante o processo de adsorção



Fonte: Adaptado de Dotto (2017).

Para realizar sistemas de adsorção em leito fixo em modo descontínuo ou em batelada, é necessário inicialmente escolher o adsorvente e obter as isotermas de adsorção. Através delas, é possível descobrir a relação entre a quantidade de adsorvido

no adsorvente e a quantidade de adsorbato que permaneceu na fase líquida, quando as duas fases estão em equilíbrio dinâmico (PICCIN et al, 2017).

Os modelos matemáticos são aplicados nas curvas de ruptura com o objetivo de entender os mecanismos do processo, eles consideram a dispersão axial do fluxo de alimentação, resistência à difusão no filme líquido, resistência à difusão intrapartícula e cinética (CHU, 2004).

O modelo de Thomas (1944) é um dos modelos mais gerais, amplamente usado para representar o desempenho das colunas de adsorção. A adsorção é descrita pelo princípio da cinética de reação de segunda ordem, quando reduz a isoterma de Langmuir no equilíbrio. A equação 16 expressa esse modelo:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_0W}{Q} - k_{Th}C_0t\right)} \quad (16)$$

sendo, k_{Th} ($L \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$) a constante cinética de Thomas, W (g) a massa de adsorvente, Q a taxa de fluxo operacional ($L \cdot s^{-1}$) e q_0 ($mg \cdot g^{-1}$) a capacidade estequiométrica do leito predita pela curva de ruptura.

2.7.3 Materiais adsorventes

Adsorventes são sólidos capazes de manter o soluto em sua superfície pela ação de forças físicas. O material escolhido deve apresentar características que favoreçam a retenção de espécies orgânicas e/ou inorgânicas. Entre elas, destacam-se a seletividade, estabilidade térmica, porosidade, resistência mecânica, possibilidade de regeneração e elevada capacidade para promover a separação de forma econômica (OLIVEIRA, 2007, CUNHA et al, 2009).

A área específica também consiste em um fator decisivo na escolha do adsorvente. Grande parte dos materiais adsorventes são altamente porosos, e com poros muito pequenos, garantindo áreas totais muitas vezes superiores à área externa da partícula (MCCABE et al, 1991). Dentre os diversos adsorventes utilizados industrialmente em processos de adsorção, destacam-se o carvão ativado, a sílica, a alumina ativada, as zeólitas e os trocadores iônicos.

Diferentes materiais podem ser usados na degradação de compostos contendo corantes. Especificadamente, sobre o corante Rodamina B, o uso de biossorventes e nanomateriais vem ganhando destaque nos últimos anos, conforme apresentado no Quadro 5.

Quadro 5 - Diferentes adsorventes usados para remoção de Rodamina B

Adsorvente	Classificação	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado	Convencional	33,08 e 39,98	Lacerda et al. (2015)
Carvão ativado	Convencional	370,37, 384,62 e 333,33	Huang et al. (2016)
Carvão ativado	Convencional	757,6	Goswami e Phukan (2017)
Carvão ativado	Convencional	16,12	Kadirvelu et al. (2005)
Casca de banana/laranja	Biossorvente	-	Annadurai et al. (2002)
Folhas de nilótica acácia tratada quimicamente	Biossorventes	19,324	Santhi, Prasad e Manonmani (2014)
Folhas de nilótica acácia		21,78	
Materiais mesoporosos	Produto sintetizado	-	Rasalingam, Peng e Koodali (2015)
Nanohíbrido BaFe ₂ O ₄ - <i>dendronized</i> polímero	Produto sintetizado	18,6	Beyki, Feizi e Shemirani (2016)
Nanohíbrido (Fe ₃ O ₄ /MIL-100 (Fe))	Produto sintetizado	28,36	Liu, Ren e Chen (2016)
Nanopartículas de NiO	Produto sintetizado	111	Motahari, Mozdianfard e Salavati-niasari (2015)
Quitosana modificada	Biossorvente	17,04	Zhang et al. (2015)
Resíduos de couro termo-químico ativados	Resíduo industrial	117	Anandkumar e Mandal (2011)
Resíduos de sementes de Nogueira	Biossorvente	41	Postai et al. (2016)
Titânia-sílica mesoporosa	Produto sintetizado	-	Rasalingam, Peng e Koodali (2013)
Resina de troca iônica	Convencional	28,571	Al-Rashed e Al Gaid (2012)

2.7.3.1 Carvão ativado

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção de corantes de solução aquosa, devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção (CARDOSO, 2012). É um material carbonado com elevada área superficial específica, poroso, e sua área superficial interna se estende de $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a $2500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Danish et al. (2014) otimizaram a área superficial em $1225 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ do carvão ativado a partir da biomassa de *Phoenix dactylifera L.* Outros estudos citaram áreas superficiais elevadas, Xu et al. (2015), relataram área de $3022 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ em nanoesferas de carbono oco. Goswami e Phukan (2017) verificaram áreas superficiais de $1313,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $1169,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ em carvão ativados de folhas de chá e utilizaram na adsorção de corantes aniônicos e catiônicos.

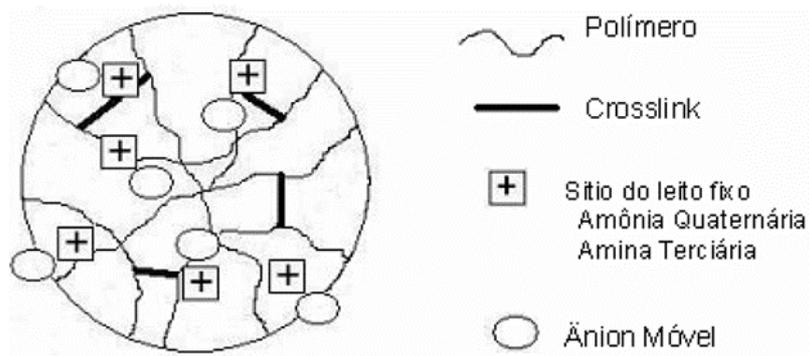
Pode ser obtido a partir de ossos, materiais lignocelulósicos (LACERDA et al., 2015), sementes (POSTAI et al., 2016), polímeros sintéticos e outros. Fatores como a estrutura e área superficial, afetam significativamente a capacidade de adsorção do carvão ativado, e estão diretamente relacionadas com as características do material e as etapas de carbonização (pirólise) e ativação (RIBAS, 2016).

Entretanto, o carvão ativado apresenta algumas desvantagens tais como: ineficiência com alguns corantes e dificuldade no processo de regeneração (CARDOSO, 2012). E por isso, inúmeras pesquisas tem buscado materiais alternativos para uso em processos de adsorção, especialmente em meio líquido.

2.7.3.2 Resinas de troca iônica

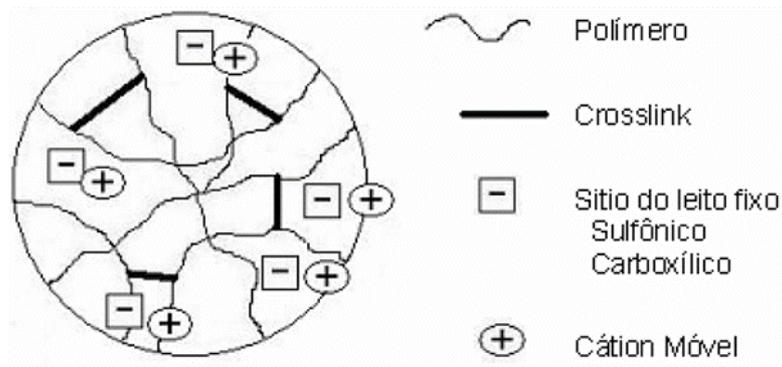
As resinas de troca iônica podem ser produzidas de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca e características físico-químicas (HABASHI, 1993). Quando aplicadas em processos industriais, a técnica de troca iônica é realizada, fazendo com que o efluente passe através de um leito estacionário, formado por resinas de troca iônica. As resinas são denominadas em função dos íons que estão sendo trocados, as resinas são chamadas aniônicas quando realizam a troca entre ânions (íons de carga negativa) e catiônicas quando realizam a troca de cátions (íons de carga positiva). A Figura 11 e Figura 12 apresentam as estruturas de resinas aniônicas e catiônicas, respectivamente.

Figura 11 – Estrutura de resinas aniônicas



Fonte: Wheaton e Lefevre, 2000.

Figura 12 – Estruturas de resinas catiônicas

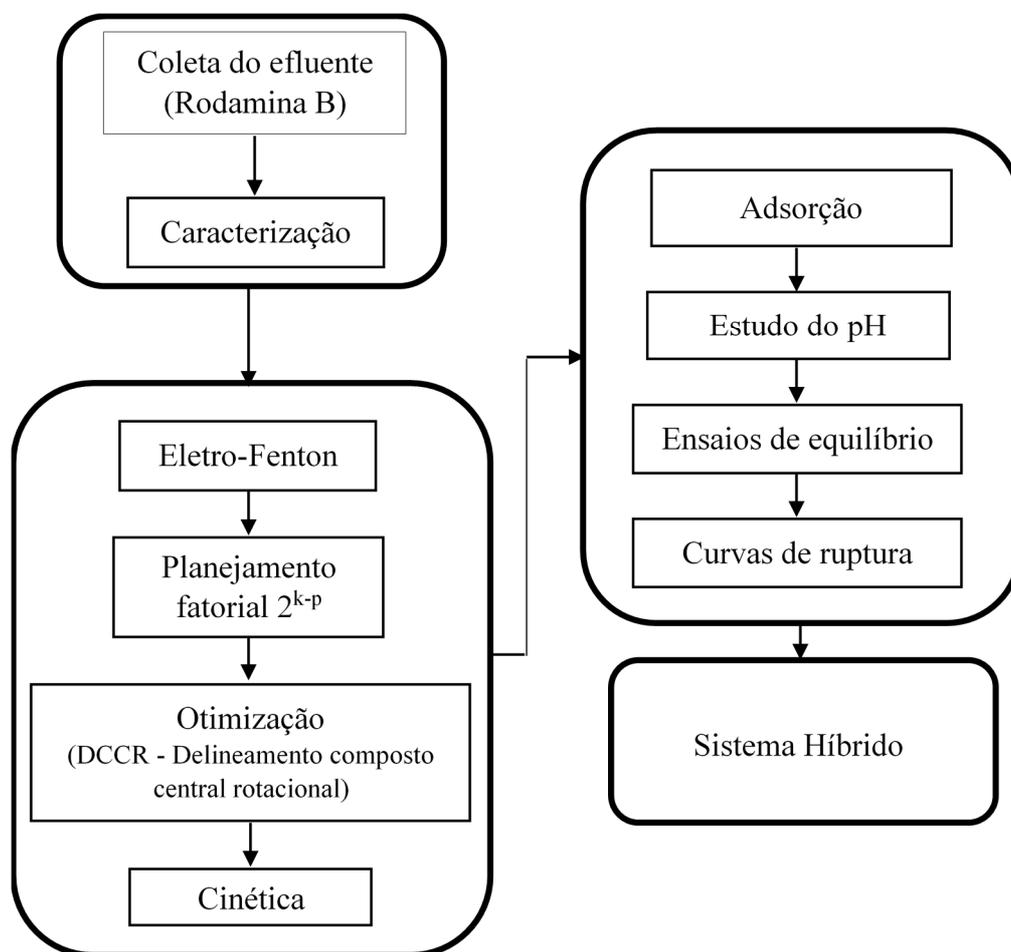


Fonte: Wheaton e Lefevre, 2000.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 13 apresenta o delineamento geral da metodologia utilizada neste trabalho. Após coletado, o efluente foi submetido a caracterização. A metodologia foi empregada em três etapas. Na primeira, ensaios de eletro-Fenton, com o objetivo de otimizar as variáveis de estudo foram realizados. O comportamento cinético da Rodamina B também foi avaliado. Na segunda etapa, a adsorção do corante foi estudada, através do estudo do pH, ensaios de equilíbrio e obtenção das curvas de ruptura. Por último, os dois sistemas foram avaliados através de um sistema híbrido de tratamento.

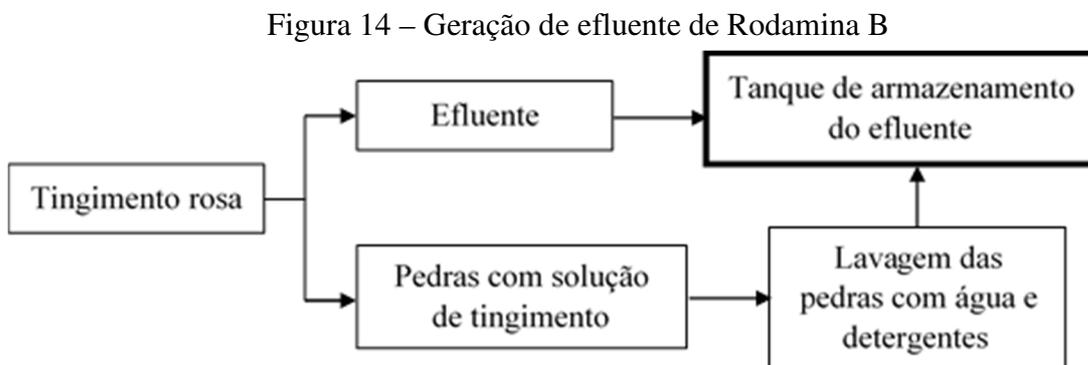
Figura 13 – Fluxograma da metodologia empregada no estudo



3.1 Coleta e caracterização do efluente

As amostras de efluente, contendo o corante Rodamina B, provenientes da etapa de tingimento de ágatas, foram fornecidas por uma empresa situada no município de

Soledade/RS, Brasil. O fluxograma apresentado na Figura 14 apresenta a geração do efluente do processo de tingimento a partir de soluções de Rodamina B.



Fonte: Adaptado de Pinto (2015).

A empresa também realiza o tingimento de ágatas na coloração azul e roxa, o qual apresenta o mesmo processo de geração de efluentes do tingimento com a Rodamina B. Os efluentes, gerados dos três processos de tingimento são descartados em tanques de armazenamento fechados, localizados no exterior da empresa. Nos tanques, também são descartados, a água, o álcool e um detergente para limpeza pesada (xispa) utilizado na lavagem das ágatas para a remoção do excesso de cor, resultando em um efluente final heterogêneo.

O efluente contendo Rodamina B, foi coletado diretamente do tanque de lavagem, anterior a mistura com os demais efluentes, apresentando em sua composição o efluente bruto da lavagem das pedras, contendo água, álcool e detergente. O método de coleta foi simples conforme as orientações da norma da ABNT (1987) NBR 9898/97 e o efluente foi armazenado em recipientes de 20 L, para posterior ensaios e análises. Quando necessário, a concentração de RhB foi corrigida através de diluição com água destilada ou adição de RhB (Dinâmica, Analytical Dregge) para a concentração próxima a 1700 mg/L.

Os efluentes bruto e tratado, na condição otimizada pelo eletro-Fenton e após os ensaios de adsorção foram caracterizados de acordo com a metodologia descrita para cada parâmetro. No Quadro 6 são discriminados os princípios de análises e as referências utilizadas em cada parâmetro de análise.

Quadro 6 – Parâmetros e metodologia de caracterização do efluente

Parâmetro	Princípio de análise	Referência
Concentração de RhB	Espectrofotometria	UV/VIS ⁽¹⁾
Cor	Colorímetro Hazen	2120-B ⁽²⁾
pH	Potenciometria	Potenciômetro
DQO	Titulação	5220-C ⁽²⁾
Turbidez	Turbidimetria	2130-B ⁽²⁾

⁽¹⁾ ANANDKUMAR; MANDAL (2011); ⁽²⁾ APHA (2005)

O corante comercial Rodamina B (CI. 45170; CAS [81-88-9]) de massa molecular igual a 479,02 g/mol e teor mínimo de 90% foi utilizado para a obtenção da curva padrão do corante. A concentração do corante em solução, em função da absorbância, foi obtida através da verificação do comprimento de onda que apresentou maior absorbância. A partir de uma solução aquosa padrão contendo 1 g.L⁻¹ do corante, foram realizadas diluições sucessivas e leituras da absorbância no comprimento de onda de 555 nm. As curvas padrões estão apresentadas no APÊNDICE A.

3.2 Ensaios de eletro-Fenton

3.2.1 Aparato experimental

Os experimentos foram realizados em um reator eletrolítico, constituído por cuba eletrolítica, um conjunto de eletrodos ligados por cabos em uma fonte de corrente contínua e mergulhados no efluente. Entre os eletrodos houve adição de ar através de uma bomba de aquário com vazão de $5,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

O conjunto de eletrodos utilizado é formado por um eletrodo não dissociável, constituído de Titânio e revestido por Óxido de rutênio (Ti/RuO₂) utilizado como ânodo e um eletrodo de aço-carbono utilizado como cátodo. A área útil do eletrodo não dissociável é de 0,001182 m². No APÊNDICE B, é possível visualizar o layout e a área total do eletrodo de Ti/RuO₂. Os eletrodos foram alocados de forma vertical com espaçamento de 10 mm de distância. A alimentação dos eletrodos foi realizada em condições galvanostáticas através de uma fonte de corrente contínua (Dawer, FSCC 5002D).

3.2.2 Procedimento experimental

Os ensaios de eletro-Fenton foram realizados em um reator eletrolítico com volume de 500 mL, em batelada, com adição de ar e temperatura ambiente ($24 \pm 1^\circ\text{C}$). Na correção do pH foram utilizadas soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Após a correção do pH foi retirada amostra do ponto zero e adicionado sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, contendo 19,8% de Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 35% v/v). Em intervalos pré-determinados eram realizadas coletas na região central do reator (evitando, assim, a coleta de espuma ou material sedimentado) para determinação da concentração de RhB. Nos experimentos de triagem de variáveis e otimização a concentração de RhB foi ajustada para, em média, 1700 mg/L.

3.2.3 Delineamento experimental

Os ensaios foram delineados inicialmente de acordo com um planejamento fatorial fracionado 2^{k-p} com dois níveis e quatro fatores ($k=4$), com réplicas no ponto central (MONTGOMERY; RUGER, 2003), objetivando a exploração dos fatores e identificação dos efeitos importantes. As variáveis estudadas foram a densidade de corrente (J), o pH inicial ($\text{pH}_{\text{inicial}}$), as concentrações de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) e a concentração de ferro (II) [Fe^{2+}], conforme níveis apresentados na Tabela 5. Estas condições foram estabelecidas com base em estudos de Ai et al. (2008); Fan et al. (2010); Nidheesh et al. (2014); Nidheesh, Gandhimathi (2014) e Sun et al. (2015).

Tabela 5 – Níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}_{IV}

Níveis	J (A/m^2)	$\text{pH}_{\text{inicial}}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Fe}^{2+}]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
-1	100	2,0	0,02056	100
0	150	3,0	0,03357	200
+1	200	4,0	0,04476	300

A matriz completa do delineamento é apresentada na sessão de resultados. Após 90 min uma amostra de efluente era coletado e determinada a concentração de RhB. As respostas avaliadas foram a remoção de RhB (R) e o consumo energético específico (C), os quais foram calculados de acordo com as equações 17 e 18, respectivamente:

$$R = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \times 100 \quad (17)$$

$$C = \frac{i \times V \times t}{V_t \times (C_i - C_f)} \quad (18)$$

sendo C_i e C_f a concentração inicial e final (mg.L^{-1}), i a intensidade de corrente (A), V a tensão elétrica (V), t (h) o tempo e V_t o volume do reator (L). Os efeitos principais e a curvatura dos dados foram analisados através de análises de variância ANOVA utilizando software livre.

Posteriormente, seguindo a metodologia sequencial de planejamento, os fatores mais importantes (significativos $p < 0,15$) foram selecionados, e o planejamento foi deslocado para a região onde foram observados os melhores resultados. A partir da análise dos resultados foi realizado delineamento composto central rotacional (DCCR), adicionando pontos axiais e foi possível estabelecer um modelo quadrático para a correlação dos dados (Equação 19), gerando superfícies de resposta. (MONTGOMERY; RUGER, 2003):

$$y_{mod} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i * X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} * X_i * X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} * X_i^2 + \varepsilon \quad (19)$$

sendo, y_{mod} os valores preditos pelo modelo, β_0 a média dos valores de y , β_i os coeficientes dos efeitos principais dos fatores de estudo X_i , β_{ij} os coeficientes dos efeitos de interação, β_{ii} os coeficientes dos efeitos quadráticos dos fatores de estudo e ε o erro de predição do modelo. Definido os modelos estatísticos para cada uma das respostas, foi realizada uma análise multivariável de ambas as respostas, sendo obtido o valor otimizado de máxima remoção e mínimo consumo energético específico através da função de desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980).

Por fim, para a condição otimizada, foram conduzidos ensaios cinéticos. Nesta etapa também foi avaliado o efeito da concentração de RhB no efluente.

3.3 Ensaios de adsorção

3.3.1 Material

Os adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção foram o carvão ativado granular (Vetec) e as resinas de troca iônica do tipo catiônica fortemente ácida (Purolite SSTPPC60T) e aniônica fraca (Purolite PPA100Plus). Na Tabela 6 são mostradas as propriedades das resinas.

Tabela 6 – Características gerais das resinas Purolite

Características	SSTPPC60T	PPA100Plus
Forma iônica	Na ⁺	FB
Grupo funcional	Ácido sulfônico	Amina Terciária
Estrutura Polimérica	Reticulado de poliestireno gel com divinilbenzeno	Reticulado de poliestireno macroporoso com divinilbenzeno
Faixa de pH	Todas as faixas	
Capacidade (eq/kg)	3,8	1,3
Temperatura limite (°C)	60	100 (Cl ⁻ forma) 60°C (FB forma)

3.3.2 Determinação do pH de estudo

Para a determinação do pH ideal nos ensaios de adsorção da Rodamina B, foram testados pH de 2 a 9. Para isso, 0,25 g dos adsorventes foram adicionados em erlenmeyers de 250 mL, juntamente com 50 mL de efluente com concentração inicial de 355 mg.L⁻¹ e pH corrigido com HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹ nos pH de estudo. A mistura foi agitada em mesa agitadora orbital tipo shaker (TECNAL; TE 421) à temperatura de 25°C e rotação de 100 rpm, por 24 horas. A concentração final de Rodamina B foi determinada e expressa em termos percentuais em relação à concentração inicial.

3.3.3 Construção das curvas de equilíbrio

As curvas de equilíbrio foram construídas no pH que apresentou melhor capacidade de adsorção. Os experimentos foram realizados em erlenmeyers, com massas de adsorventes variando de 0,05 g a 0,250 g e concentração inicial de 489 mg.L⁻¹. O ajuste de pH foi realizado com HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Os frascos foram agitados em mesa agitadora (TECNAL; TE 421), a temperatura de 25°C e rotação de 100 rpm. A cada 24 horas uma alíquota era retirada e submetida à determinação da concentração. O equilíbrio foi estabelecido quando o coeficiente de variação da concentração, foi inferior a 5%. Os dados de equilíbrio foram comparados aos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

3.3.4 Obtenção das curvas de ruptura

As curvas de ruptura foram obtidas através de uma coluna de leito fixo constituída de inox com diâmetro útil interno de 25 mm e altura variável de até 300 mm, acoplada a uma bomba de infusão (Braun, Infusomat compact). A resina catiônica forte utilizada como adsorvente, foi adicionada no interior da coluna, na altura de 5 cm. O efluente foi alimentado de forma ascendente sobre vazões de 5, 10 e 15 mL.min⁻¹. A concentração de Rodamina B na saída da coluna (C_t) foi verificada em intervalos de 5, 15 e 30 minutos, conforme necessidade, sendo expressa em relação à concentração inicial (C₀), como função do tempo. Os dados da curva de ruptura foram comparados ao modelo cinético de ruptura de Thomas.

3.3.5 Ajuste e estimação das isothermas de adsorção e das curvas de ruptura

O ajuste dos modelos de isothermas e das curvas de ruptura foram realizados pelo método de otimização não linear “Isqnonlin” do software Matlab 5.3 (Mathworkisinc, USA). Esta função é um algoritmo baseado no método de Levenberg-Marquadt, sendo minimizada a função objetivo (Fobj) da soma dos quadrados da diferença entre o valor modelado (ymod) e o valor observado (yexp), de acordo com a Equação 20:

$$F_{obj}(\phi) = \sum_{i=1}^n (y_{mod}^i - y_{exp}^i)^2 \quad (20)$$

O coeficiente de determinação (R^2) ou coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$) foram utilizados para analisar a precisão dos modelos em relação aos dados experimentais, conforme as Equações 21 e 22:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - y_{mod}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - \bar{y}_{exp})^2} \quad (21)$$

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{n-1}{n-n_p-1} \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - y_{mod}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - \bar{y}_{exp})^2} \quad (22)$$

sendo \bar{y}_{exp} a média do valor experimental observado nos n dados experimentais e n_p o número de parâmetros do modelo. As rotinas computacionais utilizadas estão disponíveis em: <https://www.dropbox.com/sh/poclurhzcgltdq/AADhtxZ-H-Sj1loOks3HJoeda?dl=0>.

3.4 Ensaios com o Sistema Híbrido

O estudo do sistema híbrido de tratamento foi realizado em três etapas. Na primeira etapa, ensaios em batelada de eletro-Fenton foram realizados em um reator eletrolítico com volume de 5000 mL, nas condições otimizadas de processo e tempo estabelecido através da taxa de degradação. A área útil do eletrodo não dissociável foi de 0,008880 m².

Na segunda etapa, o efluente tratado por eletro-Fenton, foi submetido a ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, na vazão escolhida através do estudo das curvas de ruptura e no adsorvente que apresentou maior capacidade de adsorção. Por último, os efluentes foram caracterizados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização analítica do efluente

As características do efluente bruto contendo Rodamina B das três coletas realizadas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Caracterização do efluente de Rodamina B bruto

Parâmetro	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
Concentração de RhB (mg.L ⁻¹)	1943,0 ± 0,1	565 ± 0,1	735,5 ± 0,1
Cor (Hazen)	2693,0 ± 116,6	200,0 ± 0,1	233,0 ± 0,6
pH	3,30 ± 0,	3,13 ± 0,15	3,24 ± 0,03
DQO (mg.L ⁻¹)	10113,0 ± 597,8	13280,0 ± 60,7	5511,0 ± 62,8
Turbidez (NTU)	35000,00 ± 2,64	0,26 ± 0,01	7,27 ± 5,18

*média ± desvio padrão, n=3

O efluente bruto possui coloração escura devido à alta concentração de Rodamina B proveniente da lavagem das pedras tingidas pelo corante. O álcool usado no tingimento e tensoativos utilizados para auxiliar a lavagem das pedras elevam a carga orgânica do efluente. O pH ácido é característico do processo, para a adequada fixação do corante nas pedras. Outros estudos de efluentes reais proveniente da lavagem de pedras contendo o corante Rodamina B, conduzidos por Dambros (2008) e Risso (2016), mostraram efluentes com menores cargas poluentes que a observada neste estudo. A variabilidade entre amostragem (bem como de empresas, se considerarmos casos distintos dos estudos anteriores) deixa claro que esse segmento industrial não possui metodologias bem definidas em seus processos, o que pode dificultar os processos de tratamento dos seus efluentes, especialmente com tecnologias convencionais.

4.2 Tratamento por eletro-Fenton

4.2.1 Triagem das variáveis do processo

A Tabela 8 apresenta a matriz do planejamento fatorial fracionado 2^{k-p} utilizado e os resultados obtidos para a remoção (R) e consumo energético específico (C) após 90 min. Os experimentos realizados nas etapas de triagem e otimização foram conduzidos com a concentração de RhB ajustadas para, em média, 1700 mg/L.

Tabela 8 – Matriz do planejamento fatorial fracionado 2^{k-p} , seus respectivos níveis reais e codificados e os resultados observados para a remoção (R) e consumo de energia (C)

Exp.	J (A.m ² , X ₁)	pH (X ₂)	[H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹ , X ₃)	[Fe ²⁺] (mg.L ⁻¹ , X ₄)	R (%)	C (kWh/kg)
1	100 (-1)	2,0 (-1)	0,02056 (-1)	100 (-1)	47,89	2,54
2	200 (+1)	2,0 (-1)	0,02056 (-1)	300 (+1)	57,16	6,33
3	100 (-1)	4,0 (+1)	0,02056 (-1)	300 (+1)	42,02	3,42
4	200 (+1)	4,0 (+1)	0,02056 (-1)	100 (-1)	42,54	11,78
5	100 (-1)	2,0 (-1)	0,04476 (+1)	300 (+1)	56,62	2,30
6	200 (+1)	2,0 (-1)	0,04476 (+1)	100 (-1)	45,62	6,54
7	100 (-1)	4,0 (+1)	0,04476 (+1)	100 (-1)	30,77	4,95
8	200 (+1)	4,0 (+1)	0,04476 (+1)	300 (+1)	43,10	10,84
9	150 (0)	3,0 (0)	0,03357 (0)	200 (0)	58,74	4,81
10	150 (0)	3,0 (0)	0,03357 (0)	200 (0)	51,53	5,02
11	150 (0)	3,0 (0)	0,03357 (0)	200 (0)	54,95	4,98

X₁: Densidade de corrente (A/m²); X₂: pH; X₃: Concentração de peróxido de hidrogênio (mol/L); X₄: Concentração de ferro (mg/L)

A Tabela 8 mostra que nas condições estudadas as remoções de RhB foram entre 30,77 % e 58,74% enquanto que o consumo energético específico variou entre 2,54 kWh/kg e 11,78 kWh/kg. O experimento central do planejamento (150 A.m⁻²; pH 3,0, 0,03357 mol.L⁻¹ de H₂O₂ e 200 mg.L⁻¹ de Fe²⁺) apresentou a maior remoção com 58,74% e o quarto menor consumo energético. Neste experimento, a densidade de corrente fornecida ao sistema foi de 150 A.m⁻² o que aumenta o consumo de energia em relação aos experimentos de menor intensidade de corrente. O pH ajustado em 3,0 indica a condição ácida como ideal para a degradação de Rodamina B, como observado por outros

autores (NIDHEESH e GANGHIMATHI, 2014, RATHINAM et al., 2015, MAHARANA et al., 2015).

Nidheesh e Ganghimathi (2014) relataram aumento nas remoções de RhB com concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, de 45,5% para 87,3%, aplicando tensões de 2 e 3,5V, respectivamente, e justificaram devido à taxa de formação de peróxido de hidrogênio e rápida regeneração de Fe²⁺, formadores de radicais hidroxila do reagente Fenton (PANIZZA e OTURAN, 2011). Em condições de tensões constante a intensidade de corrente é proporcional a tensão, sendo, desta forma, o comportamento observado pelos autores semelhante ao observado neste estudo.

A Tabela 9 apresenta as análises de variância (ANOVA) obtidas para a remoção de Rodamina B (%) e consumo de energia específico (kWh/kg).

Tabela 9 – ANOVA da remoção do corante Rodamina B

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
Remoção (%)					
Curvatura	141,8985	1	141,8985	8,19202	0,045829
X ₁	15,4345	1	15,4345	0,89106	0,398640
X ₂	298,5541	1	298,5541	17,23599	0,014241
X ₃	22,7795	1	22,7795	1,31510	0,315407
X ₄	128,6441	1	128,6441	7,42682	0,052702
Resíduo	69,2862	4	17,3215		
Total	676,5969	9			
Consumo (kWh/kg)					
Curvatura	2,21144	1	2,21144	1,63166	0,270577
X ₁	61,99476	1	61,99476	45,74147	0,002493
X ₂	22,03788	1	22,03788	16,26016	0,015702
X ₃	0,03794	1	0,03794	0,02800	0,875235
X ₄	1,06833	1	1,06833	0,78825	0,424793
Resíduo	5,42132	4	1,35533		
Total	92,77168	9			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; F: Fator de Fischer; p: nível de significância X₁: Densidade de corrente; X₂: pH; X₃: [H₂O₂]; X₄: [Fe²⁺]

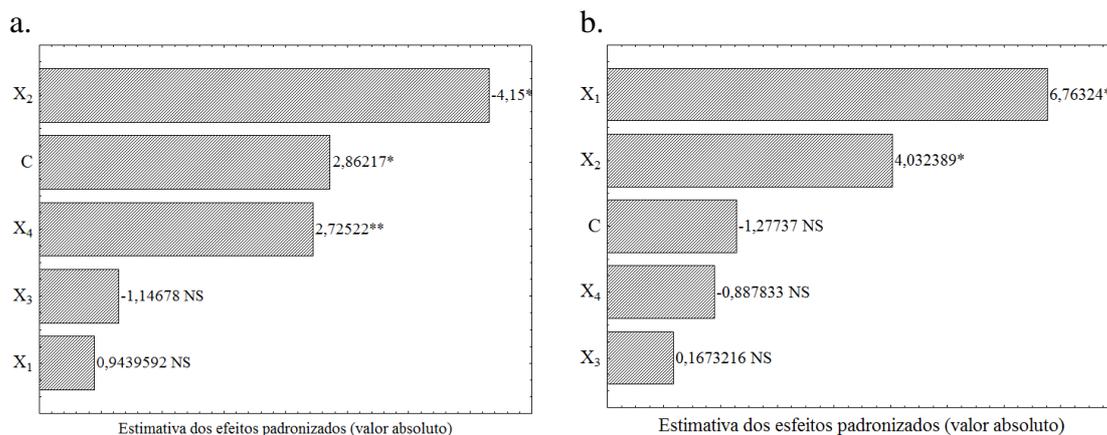
É possível observar na Tabela 9 os valores dos níveis de significância (p) que indicam a probabilidade do erro tipo I, na comparação entre as variâncias, considerando esta probabilidade inferior a 10% e 5% o que aponta que a possibilidade de erro é pequena ao afirmar que a variabilidade dos dados deve-se aos efeitos dos tratamentos aplicados.

Os valores apresentados na Tabela 9 para o nível de significância do erro tipo I (p) para a remoção da RhB mostram que o pH (X_2 , $p < 0,05$) e a concentração de Fe^{2+} (X_4 , $p < 0,10$) além da curvatura dos dados em relação ao modelo linear do planejamento fracionário ($p < 0,05$) foram significativos. O gráfico de efeitos (Figura 15.a) mostra que a redução do pH (X_2) e o aumento da concentração de Fe^{2+} (X_4) provocam aumento na remoção de RhB. Esse comportamento é devido a solubilidade das espécies de ferro nos diferentes valores de pH. Quanto mais ácido o pH, a solução terá mais concentrações de Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$ e $Fe(OH)_2^{4+}$. Além disso, para a produção de peróxido de hidrogênio no cátodo são necessários pH baixos, devido ao uso de prótons no meio. Em pH superiores, as soluções contêm mais concentrações de complexo de hidróxido do que Fe^{3+} , afetando a eficiência do sistema (NIDHEESH; GANGHIMATHI, 2014).

Por fim, o efeito positivo da curvatura indica a existência de pontos de máxima remoção no intervalo dos níveis das variáveis estudadas, sugerindo que para a densidade de corrente e a concentração de peróxido, este ponto de ótimo esteja próximo ao nível central dos experimentos.

Já para o consumo energético específico a densidade de corrente (X_1 , $p < 0,01$) e o pH (X_2 , $p < 0,05$) foram significativos, ambos com efeito positivo. A curvatura foi checada, não sendo observada significância.

Figura 15 – Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados da remoção do corante (a) e do consumo (b)



X₁: Densidade de corrente; X₂: pH; X₃: [H₂O₂]; X₄: [Fe²⁺]; C: Curvatura; *p<0,05; **p<0,10; NS: Não significativo.

Em meios ácidos a eficiência do processo de eletro-Fenton é maior, já que a taxa de produção de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é elevada (ZHOU et al., 2007). Ainda, o aumento do pH faz com que espécies de ferro comecem a precipitar na forma de hidróxido de ferro, afetando negativamente a concentração do radical hidroxila (OH⁻) (Ji et al., 2011).

Em processos Fenton, a relação de concentração de Fe²⁺:H₂O₂ controla a eficiência global do sistema, porém, em processos eletro-Fenton, o efeito da concentração de espécies de ferro é maior do que do H₂O₂, já que este é continuamente gerado e depende da oxigenação da solução (NIDHEESH e GANGHIMATHI, 2014).

Já em relação ao efeito da concentração de Fe²⁺ adicionado na solução, o efeito positivo sobre a remoção deve-se ao fato deste atuar como doador de elétrons para a formação do radical hidroxila. Entretanto, em condições de altas concentrações alguns complexos e espécies de ferro podem atenuar o efeito de degradação do radical. Indicando que a concentração de H₂O₂ é maior em menor concentração de Fe²⁺, uma vez que a taxa de produção do H₂O₂ é constante e independe da concentração de espécies de ferro. O excesso de H₂O₂ reage com os radicais hidroxila produzidos no sistema reduzindo a eficiência do sistema, uma vez que, o radical hidroperoxil possui menor potencial de redução que o radical hidroxila (ARSLAN-ALATON et al, 2009). Estes efeitos contraditórios da concentração de ferro sobre a remoção de Rodamina B, explicam o comportamento não linear dos dados e, portanto, a existência de curvatura.

Em processos eletro-Fenton a intensidade de corrente é a força que impulsiona a redução de oxigênio para a formação de peróxido de hidrogênio no cátodo. A força de atração da RhB em direção ao cátodo, também aumenta com o incremento da corrente aplicada, provocando maior frequência de colisão entre o radical hidroxila produzido in situ e as moléculas do corante, levando a eficiências maiores (NIDHEESH e GANGHIMATHI, 2014). No entanto, o aumento da intensidade de corrente aplicada, diminui a eficiência de remoção de RhB, devido a formação de H_2O pela redução de prótons de oxigênio, levando a menor formação de peróxido de hidrogênio (ÖZCAN et al., 2008). O efeito positivo da densidade de corrente em relação ao consumo energético é devido a quanto maior a densidade de corrente, maior será a energia elétrica consumida. Como a densidade de corrente não teve efeito significativo sobre a remoção, o incremento deste parâmetro não leva a uma remoção proporcional, afetando assim os custos do tratamento.

Desta forma, é possível concluir que para encontrar valores de ótimo o planejamento deve ser centralizado às condições próximas ao ponto central. Devido aos efeitos, o planejamento experimental foi deslocado para a região onde foram observados os melhores resultados.

4.2.2 Otimização do processo eletro-Fenton

Com base na análise dos dados dos experimentos realizados, foi realizado o deslocamento dos fatores e otimização através de um delineamento composto central rotacional (DCCR). Devido aos efeitos negativo e positivo do pH na remoção de Rodamina B e consumo energético, respectivamente, os valores foram estreitados para 2,0 e 3,0. A concentração de ferro foi ampliada em seus valores máximos para 1,0 e 1,5 $g.L^{-1}$, em consequência do efeito positivo sobre a remoção de Rodamina B. Em adição, devido ao efeito positivo sobre o consumo de energia, a densidade de corrente foi estreitada para a faixa de 100 a 150 $A.m^{-2}$. Como a concentração de peróxido de hidrogênio não foi significativa para ambas as respostas, o valor foi fixado no nível central, com uma concentração de 0,033 $mol.L^{-1}$. A matriz com os valores reais e codificados e os resultados da remoção (R) em 90 min e consumo de energia (C) são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 -Matriz do DCCR, seus respectivos níveis reais e codificados e os resultados observados para a remoção e remoção sobre (R) a energia consumida (C)

Exp.	J (A.m ² , X ₁)	pH (X ₂)	[Fe ²⁺] (g.L ⁻¹ , X ₄)	R (%)	C (kWh/kg)
1	100 (-1)	2,0 (-1)	1,0 (-1)	66,31	1,64
2	150 (+1)	2,0 (-1)	1,0 (-1)	64,73	2,98
3	100 (-1)	3,0 (+1)	1,0 (-1)	54,07	2,81
4	150 (+1)	3,0 (+1)	1,0 (-1)	58,59	4,84
5	100 (-1)	2,0 (-1)	1,5 (+1)	60,78	1,95
6	150 (+1)	2,0 (-1)	1,5 (+1)	63,45	3,59
7	100 (-1)	3,0 (+1)	1,5 (+1)	56,79	2,33
8	150 (+1)	3,0 (+1)	1,5 (+1)	49,08	5,02
9	125 (0)	2,5 (0)	1,25 (0)	58,81	2,82
10	125 (0)	2,5 (0)	1,25 (0)	56,82	2,68
11	125 (0)	2,5 (0)	1,25 (0)	56,89	2,91
12	83 (-1,68)	2,5 (0)	1,25 (0)	53,12	2,19
13	167 (+1,68)	2,5 (0)	1,25 (0)	60,25	5,81
14	125 (0)	1,66 (-1,68)	1,25 (0)	61,21	1,86
15	125 (0)	3,34 (+1,68)	1,25 (0)	46,22	5,72
16	125 (0)	2,5 (0)	0,83 (-1,68)	55,14	3,33
17	125 (0)	2,5 (0)	1,67 (+1,68)	57,80	3,01

X₁: Densidade de corrente (A/m²); X₂: pH; X₃: Concentração de ferro (g/L).

Como pode ser observado, o deslocamento das variáveis independentes no DCCR resultou em um aumento de 7,5% na remoção de Rodamina B e uma redução de 0,9 kWh/kg em relação aos valores observados nos experimentos de triagem de variáveis. Estes resultados foram observados no experimento de níveis fatoriais inferiores (-1). A aplicação de 100 A.m⁻², pH 2,0 e concentração de Fe²⁺ de 1 mg/L (experimento 1) proporcionou uma remoção de 66,31% e um consumo de energia de 1,6 kWh/kg. A Tabela 11 apresenta as análises de variância (ANOVA) obtidas para a remoção de Rodamina B e consumo energético.

Tabela 11 – ANOVA da remoção e consumo de energia

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
Remoção (%)					
X ₁ (L)	7,1686	1	7,1686	0,41854	0,538295
X ₁ (Q)	3,1928	1	3,1928	0,18641	0,678909
X ₂ (L)	280,9425	1	280,9425	16,40273	0,004871
X ₂ (Q)	2,9992	1	2,9992	0,17511	0,688150
X ₃ (L)	6,1044	1	6,1044	0,35640	0,569308
X ₃ (Q)	2,3685	1	2,3685	0,13828	0,720996
1L e 2L	2,2871	1	2,2871	0,1353	0,725588
1L e 3L	7,9427	1	7,9427	0,46373	0,517769
2L e 3L	0,0000	1	0,0000	0,0000	0,999088
Resíduo	119,8945	7	17,1278		
Total	435,8199	16			
Consumo (kWh/kg)					
X ₁ (L)	13,89144	1	13,89144	45,32954	0,000269
X ₁ (Q)	1,01525	1	1,01525	3,31291	0,111546
X ₂ (L)	9,42742	1	9,42742	30,76288	0,000863
X ₂ (Q)	0,56830	1	0,56830	1,85445	0,215468
X ₃ (L)	0,00058	1	0,00058	0,00188	0,966643
X ₃ (Q)	0,00041	1	0,00041	0,00133	0,971878
1L e 2L	0,38521	1	0,38521	1,25699	0,299204
1L e 3L	0,11569	1	0,11569	0,37751	0,558372
2L e 3L	0,18631	1	0,18631	0,60796	0,461102
Resíduo	2,14518	7	0,30645		
Total	27,56328	16			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Média dos quadrados; Fator de Fischer; p: nível de significância X₁: Densidade de corrente; X₂: pH; X₃: [H₂O₂]; X₄: [Fe²⁺].

A Tabela 11 apresenta que apenas o efeito linear do pH (X₂, p<0,01) foi significativo sobre a remoção de RhB. Já sobre o consumo de energia, observa-se que tanto o efeito linear quanto quadrático da densidade de corrente (X₁) bem como o efeito linear do pH (X₂) foram significativos (p<0,15). Já o efeito da concentração de Fe²⁺ não foi significativo sobre nenhuma das respostas avaliadas, mostrando que as concentrações utilizadas estão em uma faixa otimizada.

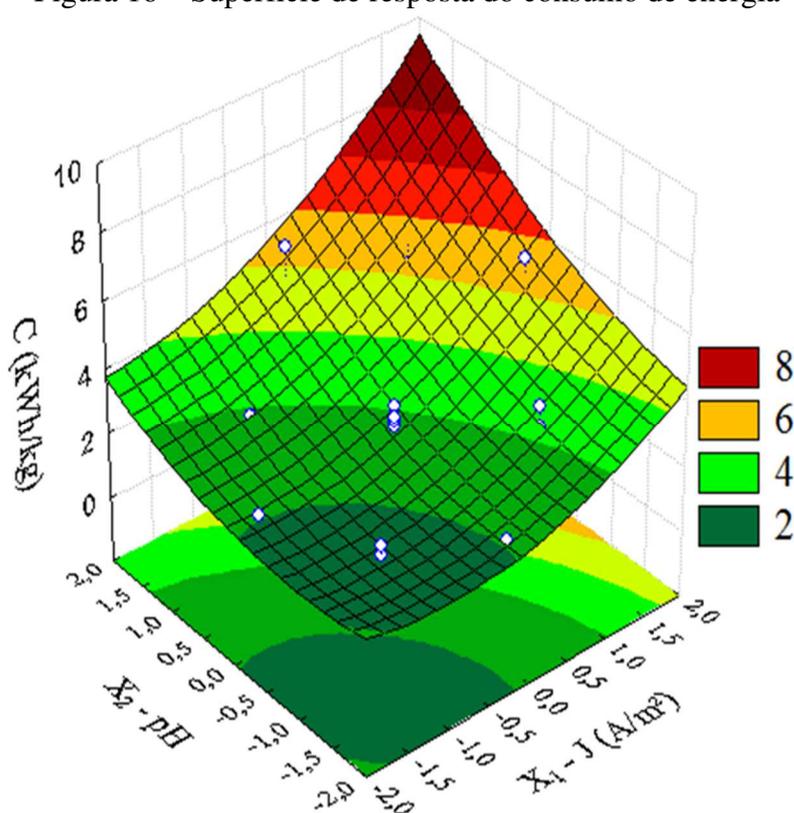
A partir da análise de variância (ANOVA) os efeitos não significativos foram retirados do modelo estatístico, um a um, partindo daquele com maior probabilidade do erro tipo I (p), avaliando o ajuste do modelo gerado a partir do coeficiente de determinação convencional (R²) e ajustado (R²_{ajustado}). O modelo foi definido para o qual que a retirada de parâmetros levou ao maior valor de R²_{ajustado}. Os modelos são apresentados nas Equações 23 e 24 para a remoção de Rodamina B e consumo energético, respectivamente. A Figura 16 apresenta o gráfico de superfície de resposta para o

consumo de energia. Não foi gerada superfície de resposta para a remoção pois a mesma apresentou apenas a pH significativa no intervalo avaliado.

$$R = 57,65 - 9,07 * X_2 \quad (23)$$

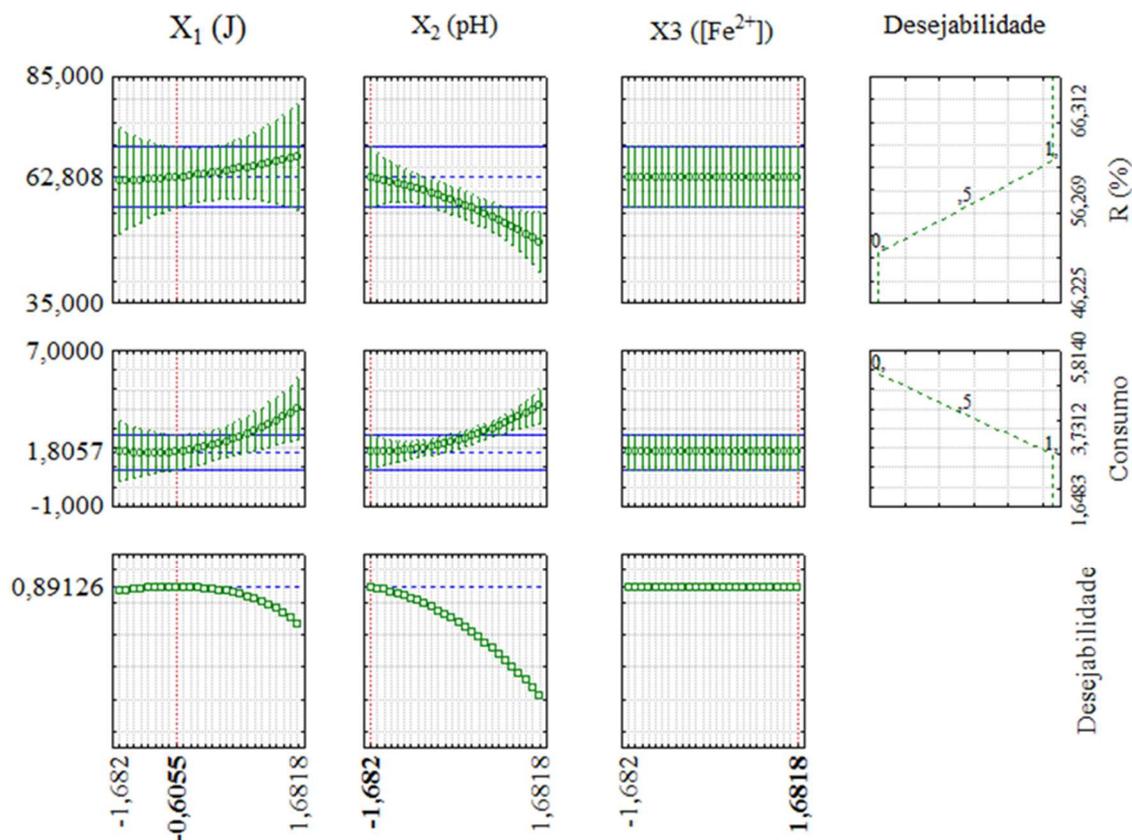
$$C = 2,85 + 2,01 * X_1 + 0,59 * X_1^2 + 1,66 * X_2 + 0,44 * X_1 * X_2 + 0,43 * X_1 * X_3 \quad (24)$$

Figura 16 – Superfície de resposta do consumo de energia



A superfície de resposta do consumo de energia aponta para uma região de pontos ótimos em direção aos níveis inferiores de pH e densidade de corrente, confirmando os efeitos negativos destas variáveis sobre a eficiência de remoção de Rodamina B. Através da análise das superfícies de resposta, ficou evidente que o modelo não aponta para uma região de pontos ótimos. Por isso, foi utilizada a técnica de otimização multiresposta “desejabilidade” proposta por Derringer e Suich em 1980, com o objetivo de encontrar os valores das variáveis experimentais que maximizassem a desejabilidade global da remoção de Rodamina B e do consumo de energia. A Figura 17 apresenta o gráfico dos perfis dos valores otimizados, a função de desejabilidade e os valores otimizados dos três parâmetros estudados.

Figura 17 – Perfil dos valores previstos/otimizados e da desejabilidade para o DCCR



Observando a Figura 17, verifica-se que os três primeiros perfis são relativos à variável remoção com cada fator (pH, Fe^{2+} e J), os perfis abaixo referem-se a variável remoção e consumo energético, também com cada um dos fatores. O quarto perfil mostra a desejabilidade de cada uma das respostas, ou seja, a faixa da resposta de desejabilidade aceitável ($0 \leq d_i \leq 1$). Quanto maior o valor de d , mais conveniente é a resposta do sistema, ou seja, maior é a sensibilidade, sendo que o valor máximo de d é a condição otimizada do sistema. Os três últimos perfis mostram a desejabilidade individual para cada fator e a desejabilidade global igual a 0,89126. As linhas verticais em vermelho presentes nos gráficos correspondem aos valores ótimos dos parâmetros estudados e estão presentes no valor de 110 $A \cdot m^{-2}$ para a densidade de corrente, 1,66 para o pH e não foi significativo para a $[Fe^{2+}]$. A Tabela 12 apresenta os valores ótimos reais e codificados.

Tabela 12 – Fatores investigados e seus respectivos valores otimizados

Fatores	Valores reais e codificados
J ($A.m^{-2}$)	110 (-0,6055)
pH	1,66 ($-\alpha$)
[Fe ²⁺] ($mg.L^{-1}$)	NS

NS: Não significativo.

Os valores otimizados encontrados, reafirmam os valores de maior resposta encontrados para a remoção de Rodamina B e consumo de energia, onde baixos valores de pH e altos valores de densidade de corrente favoreciam as respostas. Entretanto, a adição de pH muito baixos, embora favoreça o processo, não é indicada, já que resulta em um efluente ácido que necessitará de uma futura correção. Dessa forma, o ajuste em pH 2,0 foi escolhido como ótimo. Como os valores de concentração de íons de ferro não apresentaram diferença para os valores inferiores e superiores estudados, a adição da concentração no ponto zero em $1,25 g.L^{-1}$ foi escolhida. A concentração de peróxido de hidrogênio permaneceu em $0,033 mol.L^{-1}$.

4.2.3 Cinética de eletro-Fenton

A partir das condições experimentais ótimas encontradas, ensaios cinéticos foram realizados para estudar o comportamento da Rodamina B. Nesta etapa o efeito da concentração do corante no efluente foi investigada. As concentrações foram escolhidas por representar a faixa de observações realizadas na caracterização dos efluentes, sendo sempre utilizado o efluente com concentração mais próxima ao valor desejado nos experimentos. A Figura 18 apresenta o comportamento cinético da remoção do corante. A Figura 19 apresenta o comportamento da taxa de remoção da RhB em função da concentração.

Figura 18 – Cinética de remoção de RhB em diferentes concentrações

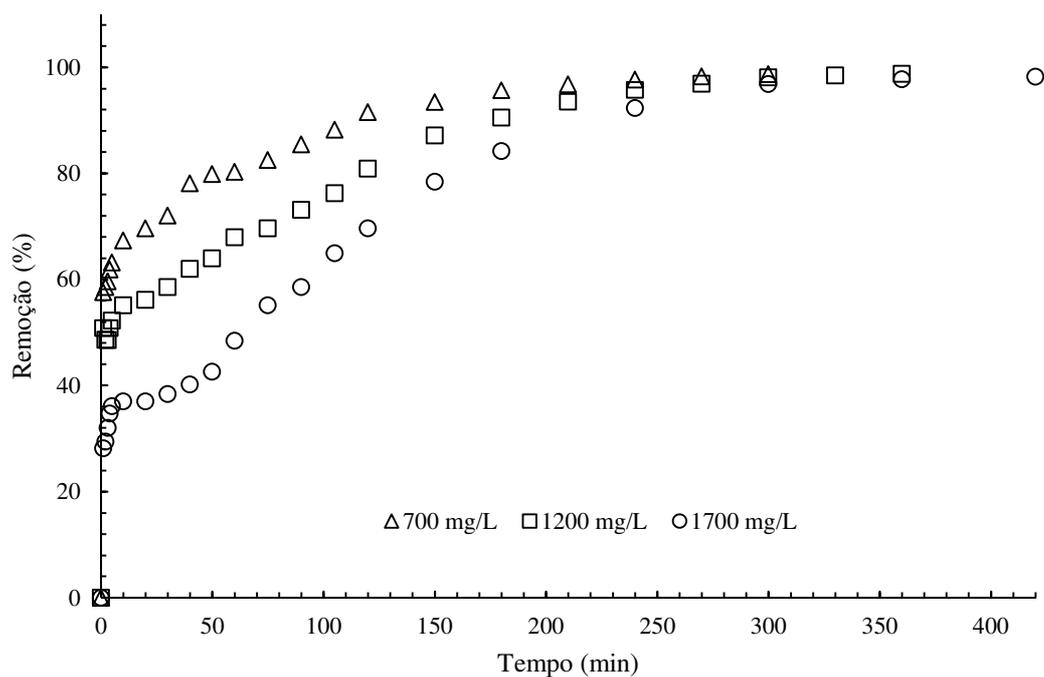
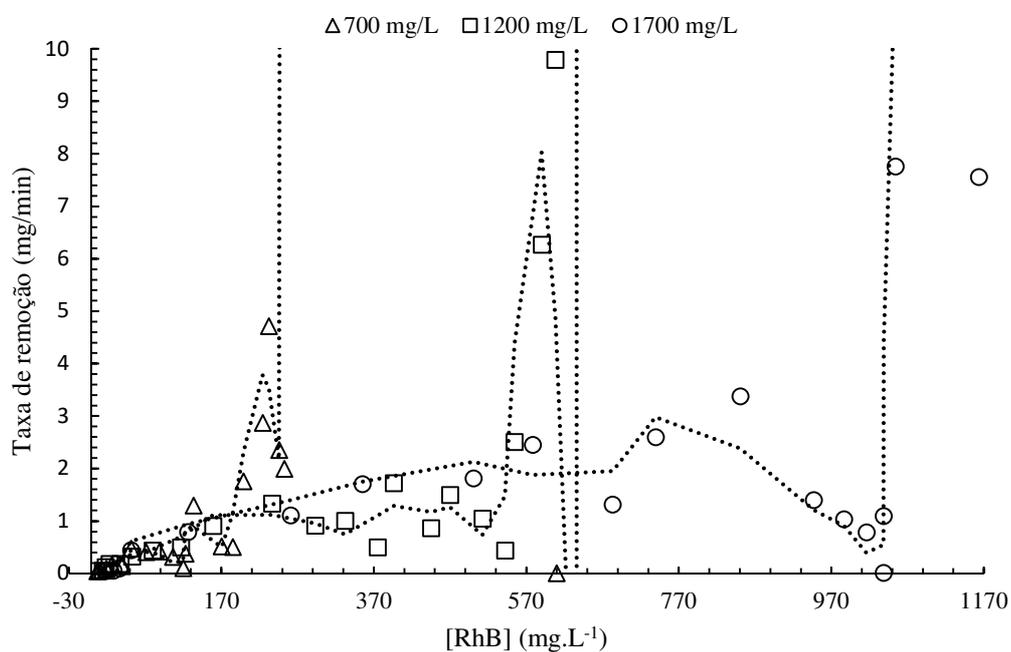


Figura 19 – Taxa de remoção em função da concentração de Rodamina B



Como pode ser observado nas Figuras 18 e 19, três etapas distintas são observadas durante a degradação. A primeira ocorre no primeiro minuto de reação, onde a concentração reduz entre 30% a 58%. O comportamento inicial pode ser explicado devido

a flotação do corante que ocorre na aeração do sistema. Este fato foi comprovado através de um teste, simulando a condição de aeração sem aplicar corrente elétrica ao sistema. O resultado deste teste pode ser observado no APÊNDICE C, onde remoções próximas a 30% também foram observadas. Posteriormente, até 30 min observa-se uma etapa onde a taxa de remoção é menor, vindo a aumentar após este período.

No segundo período ocorre a produção de peróxido de hidrogênio *in situ*, iniciando a remoção. Conforme a concentração de peróxido de hidrogênio aumenta, a taxa de degradação também é afetada, como sugere a equação de mineralização por processos oxidativos, chegando a uma concentração máxima (de equilíbrio). Por outro lado, a remoção do corante faz com que as taxas cinéticas sejam reduzidas, devido a probabilidade de reação entre os reagentes. Desta forma, a cinética de degradação é máxima em um ponto de equilíbrio entre a produção de peróxido de hidrogênio e a degradação dos corantes. Comportamento semelhante a este segundo período é observado por diversos autores (QIU et al, 2015; LIU et al, 2007; ANOTAI et al, 2006).

Além disso, a Figura 19 mostra que a taxa de remoção da RhB na segunda etapa (etapa de degradação) é semelhante para as cinéticas com diferentes concentrações iniciais de RhB. Neste caso, o sistema de eletro-Fenton poderá funcionar em um reator contínuo nas condições de trabalho, independente da concentração inicial.

Por fim, após 250 min de tratamento observa-se que as concentrações residuais de RhB nas diferentes situações são semelhantes e superiores a 95%, indicando que após um longo período é possível a completa remoção da RhB do efluente de tingimento de pedras semi-preciosas, em condições ótimas de tratamento, entretanto encarecem os custos com energia elétrica.

A Figura 20 apresenta a cinética do consumo de energia nas diferentes concentrações iniciais do corante. Já a Figura 21 apresenta a relação entre a taxa de remoção e o consumo de energia.

Figura 20 – Consumo de energia nas diferentes concentrações de Rodamina B

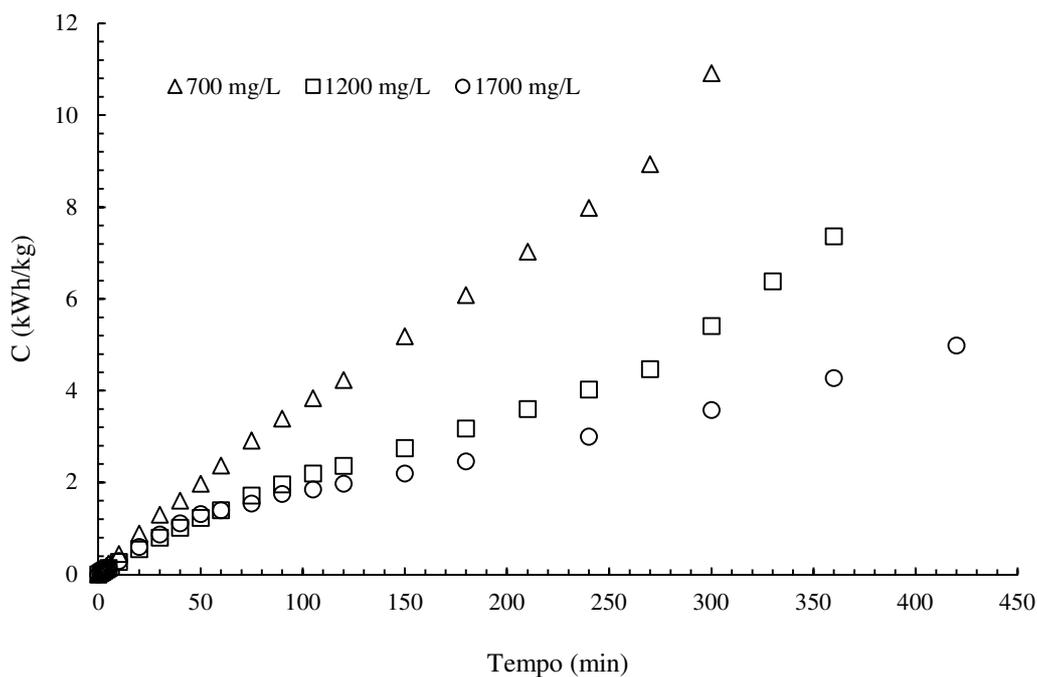
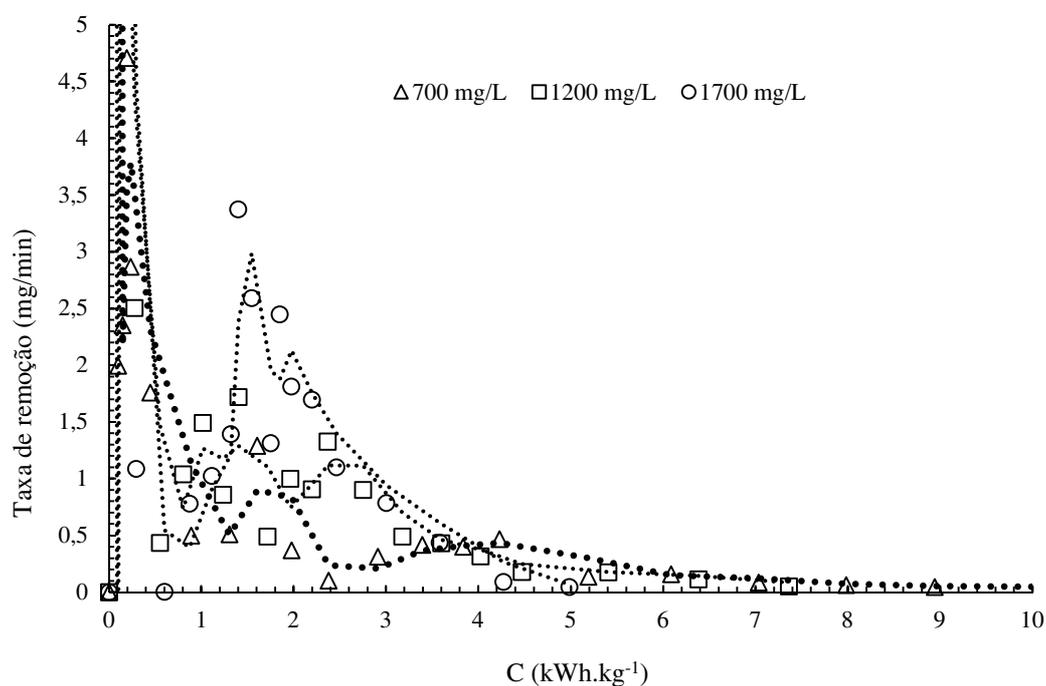


Figura 21 – Taxa de remoção em função do consumo de energia



A Figura 20 mostra que o consumo de energia aumenta no decorrer do tempo de processo, sendo este aumento não linear. Isso se deve ao fato da energia consumida ser uma função do tempo de eletrólise e da intensidade de corrente aplicada. Além disso,

como a taxa de remoção decresce com a concentração do corante o consumo específico passa a ter um aumento exponencial ao longo do tempo. Por outro lado, a Figura 20 mostra que a redução da concentração inicial afeta negativamente o custo energético. De fato, Nidheesh e Ganghimathi (2014) verificaram um consumo de energia de aproximadamente 50 kWh/kg para a remoção de 98% de RhB em uma solução aquosa com 50 mg/L do corante. Na condição otimizada deste ensaio observamos um consumo cerca de 10 vezes menor que dos autores para a remoção dos mesmos 98% de RhB em um efluente real com 1600 mg/L do corante (após 8 h de tratamento). Desta forma, pode-se concluir que os custos com o processo eletro-Fenton serão menores quanto maior for a concentração inicial do componente a ser degradado. A Figura 21 corrobora com esta conclusão, onde observa-se que o maior pico no consumo de energia é verificado na menor concentração, confirmando a diferença verificada entre este trabalho e de Nidheesh e Ganghimathi (2014).

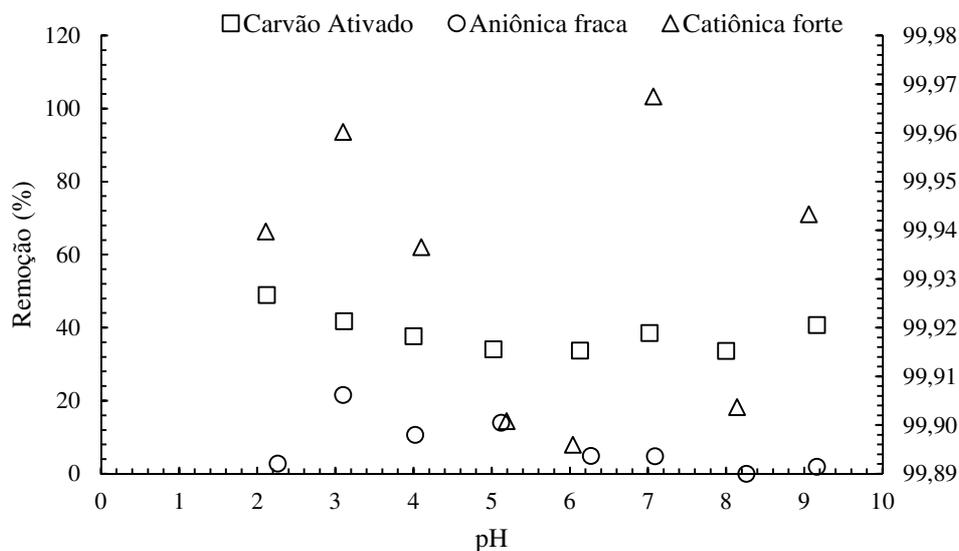
A partir do estudo cinético de maior concentração, a taxa de degradação no valor de $1,8109 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ no tempo de 120 minutos foi determinada para o uso em processos contínuos e em escalas maiores, resultando em uma concentração final de Rodamina B de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.3 Adsorção

4.3.1 Efeito do pH e do tipo de adsorvente sobre a remoção de Rodamina B

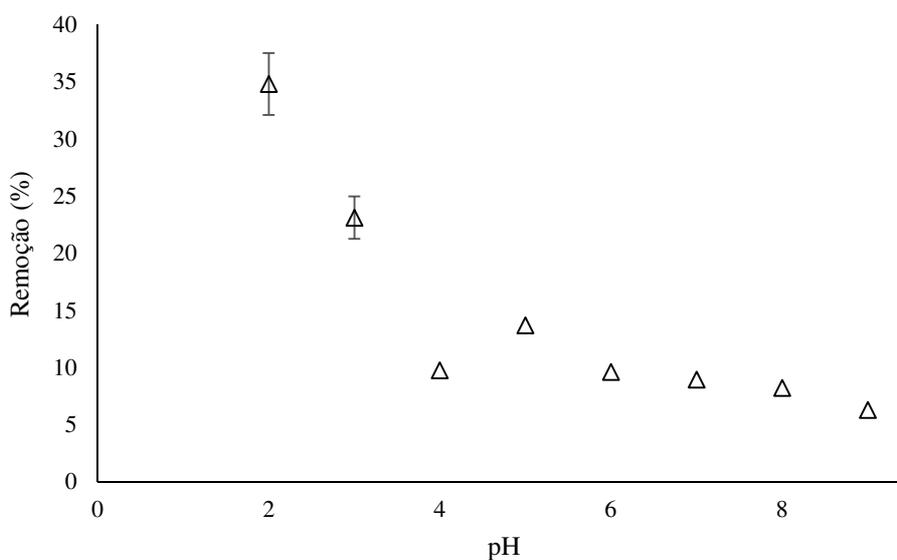
Os resultados de remoção da Rodamina B em função do pH são apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Efeito do pH sobre a remoção de Rodamina B em resinas de troca iônica e carvão ativado



Os dados apresentados na Figura 22, com 0,25 g dos adsorventes, indicam que o pH 3 teve uma remoção de 20% com a resina aniônica fraca. O carvão ativado teve remoção de 48% em pH 2. Para a resina catiônica forte não houve diferença nas remoções em função do pH, visto que as remoções do corante foram próximas a 100%. Desta forma, para esta resina, um novo experimento foi realizado, sendo a massa de adsorvente reduzida para 0,05 g, conforme resultados da Figura 23.

Figura 23 – Efeito do pH sobre a remoção de Rodamina B em resina catiônica forte

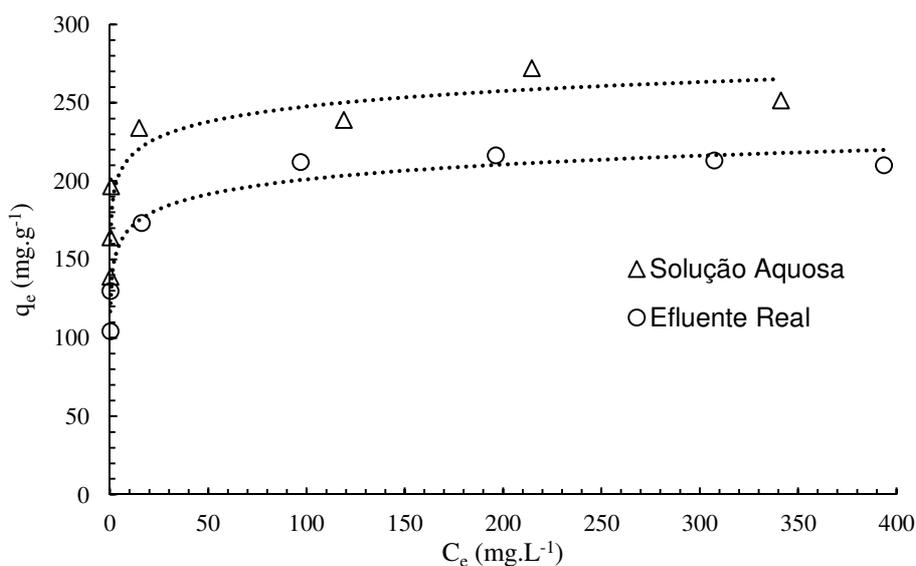


De acordo com a Figura 23, houve um aumento na capacidade de adsorção com a redução do pH, explicado pelo nitrogênio protonado presente na Rodamina B que será adsorvido pela resina catiônica fortemente ácida. Desta forma, em pH 2 observou-se a maior capacidade de remoção de Rodamina B em efluente real, sendo esta condição adotada nos ensaios seguintes.

4.3.2 Isotermas de adsorção

Os resultados de equilíbrio de adsorção foram avaliados no pH igual 2 e temperatura de 25°C, pela resina catiônica forte em contato com efluente real e solução aquosa de Rodamina B. O equilíbrio foi alcançado após 4 dias de contato. A Figura 24 apresentam o comportamento da isotermas de adsorção.

Figura 24 - Dados de equilíbrio da adsorção de Rodamina B por resina catiônica em efluente simulado e real



Segundo a classificação de isotermas proposta por Giles (1960), a resina tanto para efluente real, quanto para a solução aquosa exibem uma isoterma de adsorção tipo “H2” (High-affinity) indicando que as moléculas de Rodamina B tem alta afinidade com a superfície dos adsorventes, ou seja, a quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado. Desta forma, a quantidade adsorvida inicial é alta mesmo com baixas concentrações de Rodamina B no meio. Além disso, este tipo de isoterma

caracteriza-se pela formação de um patamar com máxima capacidade de adsorção, característico da formação de uma monocamada de adsorbato sobre o adsorvente (Piccin, et al, 2009).

Observa-se ainda que comparando a curva de equilíbrio do efluente real com uma solução aquosa de Rodamina B nas mesmas condições, as capacidades de adsorção são semelhantes, demonstrando que os compostos usados no tingimento ou lavagem das pedras não influenciam significativamente no processo de adsorção.

Para estabelecer a correlação dos dados para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isothermas, os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. Os valores dos parâmetros das isothermas de adsorção de Langmuir (Equação 14) e Freundlich (Equação 15), seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) e erro relativo médio (E), quando ajustados aos dados de equilíbrio de adsorção dos adsorventes, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores dos parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção de Rodamina B em resina catiônica fortemente ácida

	Parâmetro	Efluente real	Solução Aquosa
Langmuir	K_L (L.mg ⁻¹)	2,724	5,840
	q_m	257,9	253,2
	R^2	0,9237	0,9041
	E (%)	9,804	6,286
	$R^2_{ajustado}$	0,908	0,885
Freundlich	K_F (L.mg ⁻¹)	153,4	178,9
	n	9,721	14,409
	R^2	0,9040	0,8609
	E (%)	10,257	7,644
	$R^2_{ajustado}$	0,884	0,833

Os modelos teóricos de isothermas apresentados na Tabela 13, indicam melhor ajuste do modelo de Langmuir aos dados de equilíbrio pois apresentam valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,9$) e baixos erros relativos médios ($E \leq 10\%$). O melhor ajuste de dados de equilíbrio na expressão da isoterma de Langmuir confirma a cobertura em monocamada da Rodamina B na resina catiônica (Al-Rashed e Al Gaid, 2012).

Em relação aos parâmetros do modelo de Langmuir, observa-se uma cobertura mais densa da monocamada pela Rodamina B relativa ao efluente real. Entretanto, verificando o valor do coeficiente termodinâmico do modelo de Lagmuir (k_L) do efluente real foram melhores os ajustes do efluente simulado, e indicam que o modelo de Langmuir é capaz de prever os dados experimentais de equilíbrio da resina catiônica, quando em contato com efluente real.

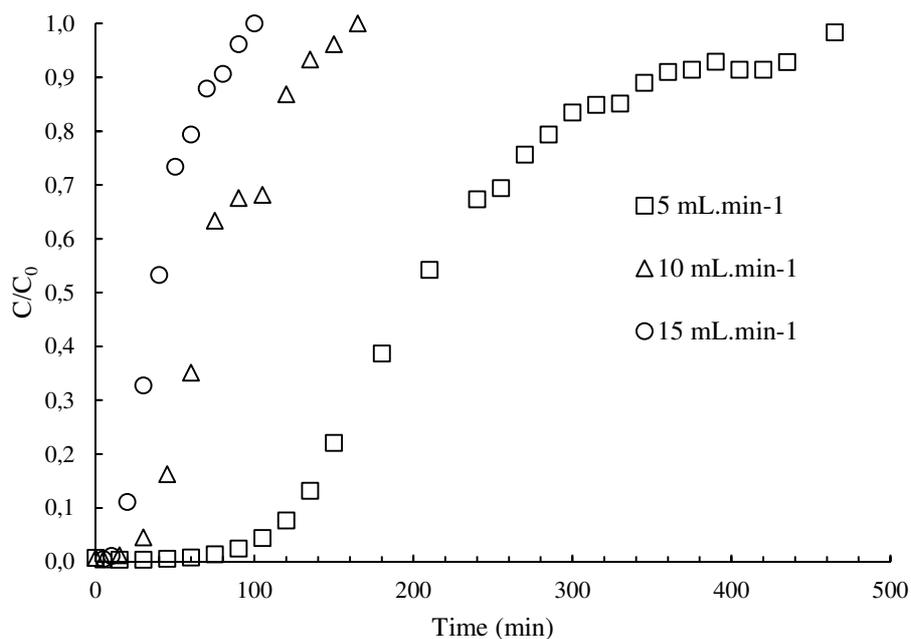
Os valores observados da capacidade máxima de adsorção (q_m) neste estudo são superiores aos relatados em outras pesquisas para a adsorção de Rodamina B por adsorventes alternativos e convencionais. Al-Rashed e Al Gaid (2012) estudaram o comportamento de uma resina catiônica na adsorção de Rodamina B, atingindo q_m de 28,571 mg.g⁻¹, o modelo se ajustou com a equação de Langmuir. Saruchi e Kumar (2016) utilizaram um trocador iônico híbrido a base de *tragacanto* que seguiu as isotermas de Langmuir e Freundlich e q_m de 1,32 mg.g⁻¹ a 25°C e pH entre 6 e 7. Hayeeye et al. (2017) estudaram o uso de esferas compostas por gelatina e carvão ativado na adsorção de Rodamina B, o modelo de Langmuir teve o melhor ajuste dos dados e previu q_m de 256,41 mg.g⁻¹ em pH 4. Cheng et al. (2018) estudaram a adsorção de Rodamina B em zeólitos beta e atingiram a máxima capacidade de adsorção em 27,97 mg.g⁻¹ a pH 3 e o modelo de Langmuir se encaixou ao estudo.

Os dados apresentados indicam que a resina catiônica apresenta resultados satisfatórios, contribuindo para o mecanismo de adsorção através de interações eletrostáticas entre os grupos sulfônicos do adsorvente (trocadores catiônicos fortes) e os locais catiônicos da Rodamina B (AL-RASHED E AL GAID, 2012).

4.3.3 Curvas de ruptura em leito fixo

A Figura 25 apresenta as curvas de ruptura do efluente ajustado para a concentração final do processo de eletro-Fenton. A coluna foi composta por resina catiônica forte em comprimento de leito de 5 cm de altura. O pH 2 foi ajustado. A temperatura foi ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) e a vazão de 5, 10 e 15 mL.min⁻¹.

Figura 25 – Curvas de ruptura de adsorção de RhB em diferentes vazões



De acordo com a Figura 25 é possível observar que o aumento da vazão fez com que o leito saturasse mais rapidamente. Como pode ser observado, para a vazão de 5 mL.min⁻¹, no início do processo, as porções iniciais da resina catiônica vão sendo saturadas com o efluente. A parcela da coluna onde ocorre a redução do efluente é chamada de zona de transferência de massa, quando essa zona atinge o fim da coluna, a concentração de Rodamina B passa a aumentar gradativamente, o que ocorre a partir dos 75 minutos (ponto de ruptura) e vai até os 360 minutos, esta porção é denominada curva de ruptura. Em 465 minutos, é quando a concentração do adsorvato na saída da coluna atinge o limite máximo, nesse ponto toda a coluna encontra-se saturada, e não existe mais remoção do efluente.

Em contrapartida, a zona de transferência de massa das curvas de ruptura de 10 e 15 mL.min⁻¹, ocorreram rapidamente, atingindo o ponto de quebra em 165 e 100 minutos, respectivamente, não sendo possível observar a zona de saturação do leito. Neste caso, o tempo em que o efluente percorre a coluna é reduzido, porém pouco soluto consegue ser removido pela resina catiônica.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros do modelo de Thomas ajustados as curvas de ruptura de adsorção das vazões de 5, 10 e 15 mL.min⁻¹ e os valores preditos pelas isotermas de adsorção da capacidade estequiométrica do leito.

Tabela 14 – Parâmetros do modelo de Thomas aplicadas as curvas de ruptura de adsorção de RhB

Parâmetros	5 mL.min ⁻¹	10 mL.min ⁻¹	15 mL.min ⁻¹
k_T (L.(mg.min) ⁻¹)	$4,10.10^{-5}$	$8,90.10^{-5}$	$1,74.10^{-4}$
q_0 (mg.g ⁻¹)	32,5	25,3	18,7
R ²	0,9892	0,9761	0,9888
q_e (L.g ⁻¹)	257,7	257,7	257,7

Os valores dos coeficientes de determinação (R²) apresentados na Tabela 14, indicam que as três vazões estudadas, possuem altos ajustes aos dados de adsorção de Rodamina B. Os valores da constante de Thomas (k_T) aumentaram com a vazão, demonstrando que transferência de massa foi mais rápida com o aumento da vazão (Canteli, 2014).

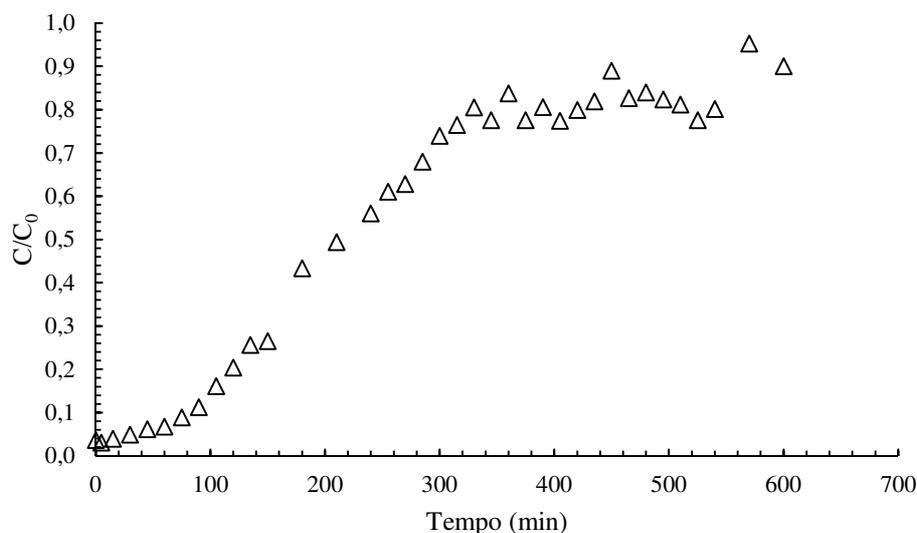
Já a capacidade máxima de adsorção expressa por “ q_0 ” vai diminuindo com o aumento da vazão e seus valores foram inferiores aos da capacidade estequiométrica do leito (q_e) predita pela curva de equilíbrio (modelo de Lagmuir). Esta diferença, em conjunto aos baixos coeficientes de transferência de massa, indica que a saturação da resina no leito de adsorção ocorreu superficialmente. Os valores de k_T encontrados foram baixos. Mahmoud, (2018); Han et al. (2007) encontraram valores superiores de k_T em diferentes processos de adsorção. Esta diferença pode ser devido à baixa porosidade do adsorvente estudado.

Através destes resultados, a vazão de 5 mL.min⁻¹ foi determinada como ótima para o uso em escalas maiores.

4.4 Sistema híbrido

Os ensaios de eletro-Fenton em batelada, foram realizados nas condições operacionais otimizadas e no tempo de 2 horas, conforme taxa de degradação escolhida. A concentração inicial de RhB foi de 1580 mg.L⁻¹. Após, o efluente tratado por eletro-Fenton foi submetido a ensaios de adsorção em coluna de leito fixo. Inicialmente o comprimento do leito foi de 5 cm de resina catiônica. O pH igual a 2, remanescente do processo de eletro-Fenton, não sendo necessário ajuste. O efluente foi bombeado na vazão de 5 mL.min⁻¹, determinada como ótima no estudo das curvas de ruptura. A Figura 26 apresenta o ensaio em leito fixo.

Figura 26 – Curva de ruptura do efluente de adsorção de efluente de tingimento de pedras semi-preciosas contendo RhB previamente tratada por eletro-fenton



A curva de ruptura da Figura 26 apresentou comportamento semelhante a curva de ruptura de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sem tratamento prévio por eletro-Fenton, onde o efluente foi ajustado a condição final do tratamento inicial. Nos dois ensaios, as fases de saturação do leito são bem visíveis.

Assim como nas curvas de ruptura, os parâmetros do modelo de Thomas foram ajustados a curva de ruptura de adsorção do sistema híbrido. A Tabela 15 apresenta os dados ajustados e os valores preditos pelas isotermas de adsorção da capacidade estequiométrica do leito.

Tabela 15 – Parâmetros do modelo de curvas de ruptura

Parâmetros	Solução aquosa	Efluente real
$k_T (\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	$4,10\cdot 10^{-5}$	$4,30\cdot 10^{-5}$
$q_0 (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	32,5	16,5
R^2	0,9892	0,9449
$q_e (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	257,7	252,9

Conforme a Tabela 15, o coeficiente de determinação (R^2), apresentou resultado satisfatório, porém menor ao estudado na curva de ruptura de vazão igual, onde o R^2 foi de 0,99. Novamente o valor de capacidade máxima de adsorção “ q_0 ” foi inferior ao da capacidade estequiométrica do leito “ q_e ”, obtidas nas isotermas, também o baixo valor do coeficiente de transferência de massa, confirmam a saturação superficial da resina.

Em consequência da existência de cor, na saída do efluente, logo nos primeiros minutos de processo, foi realizado um novo ensaio de adsorção em leito fixo, nas mesmas condições, entretanto com comprimento de leito de 30 cm, com o objetivo de caracterizar o efluente final.

A Tabela 16 apresenta as características do efluente tratado por eletro-Fenton e do efluente final, após ser tratado pelos dois processos.

Tabela 16 – Caracterização do efluente tratado

Parâmetro	Bruto	Eletro-Fenton	Eletro-Fenton + Adsorção
Concentração de Rodamina B (mg.L ⁻¹)	1478,42 ± 0,03	456,02 ± 0,01	1,46 ± 0,01
Cor (Hazen)	3200,00 ± 1	1447,67 ± 0,58	328,00 ± 1
pH	2,08 ± 0,01	2,38 ± 0,04	1,75 ± 0,02
DQO (mg.L ⁻¹)	5511,11	2707,69	1723,08
Turbidez (NTU)	49733,33 ± 4,50	554 ± 7,93	4,53 ± 0,11

*média ± desvio padrão, n=3

O processo de eletro-Fenton teve uma eficiência de 69% na remoção de Rodamina B, sendo removido o restante da concentração no ensaio de adsorção, atingindo uma eficiência final de 99%. O parâmetro cor teve remoção de 54% no primeiro processo, após a adsorção atingiu remoção de 89%. A turbidez, já no primeiro tratamento, atingiu 98% de remoção e após o segundo, atingido 99%. A DQO no processo de eletro-Fenton teve remoção de 50% e ao final do processo de adsorção atingiu 68%. Os resultados indicam que os sistemas são capazes de tratar o efluente de tingimento de pedras, de forma eficiente e com possibilidade de reuso. Apenas o parâmetro DQO, não apresentou alta remoção depois de tratado pelos processos.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi verificado a possibilidade de aplicação de processos de eletro-Fenton e adsorção em resinas de troca iônica para a remoção de Rodamina B em efluentes de tingimento de pedras semi-preciosas, sendo alcançadas resultados satisfatórios para a aplicação deste processo híbrido.

O efluente de tingimento com RhB de pedras semi-preciosas é caracterizado por altas concentrações de poluentes, chegando a ter concentrações próximas a 2000 mg/L do corante estudado.

O processo de eletro-Fenton foi otimizado para condições operacionais de 110 A.m⁻² de densidade de corrente, pH 2,0, concentração de ferro de 1,25 g.L⁻¹ e concentração de peróxido de hidrogênio de 0,033 mol.L⁻¹. Nestas condições, foi possível obter remoções de até 66% do corante presente no efluente após 90 min.

A análise cinética da degradação do corante mostrou que além do processo de degradação oxidativa o efeito da flotação do corante pela injeção de ar no sistema. Nestes ensaios observamos a remoção de 98 % do corante presente no efluente após 8 h de tratamento. O custo energético, para esta situação, foi de 4,98 kWh/kg. Entretanto, a análise das cinéticas de custos energético versus concentração do corante ou taxas de remoção mostrou que a condição otimizada do processo ocorre com um tempo de residência de 120 min, que resulta em uma taxa de remoção de 1,8109 mg.min⁻¹ e uma concentração residual de 500 mg/L (para a situação de maior concentração) e um consumo energético inferior a 2 kWh/kg.

Foi verificado o tipo de adsorvente comercial mais adequado para o tratamento final do efluente, sendo avaliado o carvão ativado, resina aniônica fraca e resina catiônica forte. Nos ensaios de adsorção a resina catiônica foi mais eficiente, sendo o pH ideal igual a 2,0.

As isotermas da solução aquosa de RhB apresentaram o tipo H2, indicando que as moléculas de Rodamina B tem alta afinidade com a superfície dos adsorventes. O modelo de Langmuir foi capaz de prever os dados experimentais de equilíbrio da resina em contato com o efluente real. Também foi observado um comportamento semelhante da isoterma do efluente real e da solução aquosa, mostrando que não há competição entre a RhB e outros compostos presente no efluente pelos sítios de adsorção da resina. As

capacidades de adsorção da solução aquosa e do efluente real foram de 253,2 e 257,9 mg/g, respectivamente.

As curvas de ruptura da solução aquosa de RhB em colunas de leito fixo contendo a resina catiônica foram ajustadas satisfatoriamente ao modelo de Thomas. Entretanto, a capacidade de adsorção do leito durante os ensaios de ruptura foi cerca de 90% inferior a capacidade estequiométrica da resina. O incremento da vazão foi ainda mais incisivo sobre a redução da capacidade operacional da coluna. Entretanto, as curvas de ruptura da solução aquosa tiveram comportamento semelhante as curvas de ruptura do efluente real.

Por fim, o sistema híbrido proposto, constituído de eletro-Fenton seguido de adsorção, aplicado a efluente real de tingimento de pedras semi-preciosas com Rodamina B, foi capaz de remover 99% do corante, além de melhorar outras características físico-químicas do efluente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSOM, A. W.; GAST, A. P. *Physical chemistry of Surfaces*. 6^a ed. New York: John Wiley e Sons, p. 808, 1997.

AI, Z.; XIAO, H.; MEI, T.; LIU, J.; ZHANG, L.; DENG, K.; QIU, J. Electro-Fenton Degradation of Rhodamine B Based on a Composite Cathode of Cu₂O Nanocubes and Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 11929-11935, 2008.

AL-RASHED, S. M.; AL-GAID, A. A. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, p. 209-215, 2012.

ALVES, J. N.; MORAES, LAMAISON, J., QUATRIN, D. R. Os fatores competitivos das indústrias de pedras preciosas: um multi caso no interior do rio grande do sul. *Redes*, v. 19, p. 215-234, 2014.

AMIN, N. K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p.52-62, 2009.

ANANDKUMAR, J.; MANDAL, B. Adsorption of chromium (VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1088-1096, 2011.

ANNADURAI, G., LING, L. Y., LEE, J. F. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186 p. 263-274, 2002.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*. v.152, p. 337-346, 2008.

ANOTAI, J.; LU, M.; CHEWPREECHA, P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. **Water Research**, v. 40, p.1841-1847, 2006.

ARSLAN-ALATON, I.; TURELI, G.; OLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 202, p.142-153, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **9898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

BALDEV, E.; MUBARAK, A. D.; LIAVARASI, A.; PANDIARAJ, D.; SHEIK S.S.I.K.A.; THAJUDDIN, N. Degradation of synthetic dye, Rhodamine B to

environmentally non-toxic products using microalgae. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p. 207-214, 2013.

BARP, D. R. A.; NEIS, P. D.; FERREIRA, N. F. Contribuição ao Estudo do Processo de Corte de Ágata por Jato d'água em Formas Complexas. **Design & Tecnologia**, v. 01, p.1-12, 2010.

BEYKI, M. H.; FEIZI, F.; SHEMIRANI, F. Melamine-based dendronized magnetic polymer in the adsorption of Pb (II) and preconcentration of rhodamine B. **Reactive and Functional Polymers**, v. 103, p. 81-91, 2016.

BRANCO, P. M.; GIL, C. A. Mapa Gemológico do Estado do Rio Grande do Sul. 2ª ed. - Porto Alegre: CPRM, 2002. 1v. Il. mapa. - (**Informe de Recursos Minerais. Série Pedras Preciosas, nº 05**).

BRINQUES, G. B. **Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. 2005. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BRITO, N. N. D.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, p. 36-47, 2012.

BRUM, I. A. S. Sistemas de tingimento de gemas revisão do estado da arte. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 24, 2011, Salvador. **Anais do XXIV Entmme**, Salvador, 2011. 5 p. Disponível em: <<http://searchentmme.yang.art.br/>>. Acesso em: 15 set. 2016.

CANTELI, A. M. D.; CARPINÉ, D.; SCHEER, A. P.; MAFRA, M. R.; MAFRA, L. I. Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. **Lwt - Food Science and Technology**, v. 59, p. 1025-1032, 2014.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. 2012. 120 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CEROVIC, L. S.; MILONJIC, S. K.; TODOROVIC, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKII, Y.; LEVANSHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces**, v. 27, p. 1-6, 2007.

CHENG, Z.; LI, Y.; LIU, Z. Study on adsorption of rhodamine B onto Beta zeolites by tuning SiO₂/Al₂O₃ ratio. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 585-592, 2018.

CHU, K. H. Improved Fixed Bed Models for Metal Biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 97, p. 233-239, 2004.

CONNAY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. **Lewis Publisher**, New York, USA, 1999.

CUNHA, T. R.; REGIS, R. R.; BONATTI, M. R.; SOUZA, R. F. Influence of incorporation of fluoroalkyl methacrylates on roughness and flexural strength of a denture base acrylic resin. **Journal of Applied Oral Science**, v. 17, p. 7-103, 2009.

DAMBROS, V. S. **Processo de Tingimento de ágatas: Medidas de produção mais limpa e estudos de detoxificação do efluente**. 2008. 66 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2008.

DANISH, M.; HASHIM, R.; IBRAHIM, M. M. N.; SULAIMAN, O. Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 167-178, 2014.

DAS, M.; BHATTACHARYYA, K. G. Oxidation of Rhodamine B in aqueous medium in ambient conditions with raw and acid-activated MnO₂, NiO, ZnO as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 391, p.121-129, 2014.

Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Estadual - Rio Grande do Sul** / Coord. Técnica de José Eduardo da Costa Duarte [et. al.]; Equipe Técnica por José Eduardo da Costa Duarte – Brasília: DNPM, 2016. 23 p.: il. Ano base 2014.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v.12, p. 214-219, 1980.

DHAS, C. R.; VENKATESH, R.; JOTHIVENKATACHALAM, K.; NITHYA, A.; SUJI, B.; RAJ, E. M. A.; JEYADHEEPAN, K.; SANJEEVIRAJA, C.. Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles. **Ceramics International**, v. 41, p. 9301-9313, 2015.

DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G.; PICCIN, J.S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: Bonilla-Petriciolet, Adrián, Mendoza-Castillo, Didilia Ileana, Reynel-Avila, Hilda Elizabeth (Eds.). (Org.). **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. v. 1, p. 100, 2017.

DOTTO, G.L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 123-130, 2012.

FAN, Y.; AI, Z.; ZHANG, L. Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 678-684, 2010.

FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Reget**, v. 18, p. 79-91, 2014.

FISHER, Penny. Review of Using Rhodamine B as a Marker for Wildlife Studies. **Wildlife Society Bulletin**, v. 27, p. 318-329, 1999.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Physical Chemistry**. v. 57, p. 385-471, 1926.

FRY, T. L.; DUNBAR, M. R. A review of biomarkers used for wildlife damage and disease management. **Usda National Wildlife Research Center - Staff Publications**, v. 759, p.1-7, 2007.

GABRIEL, A. P.; LUCENA, M. P. P.; PETER, P. M. H.; BENVENUTI T. Avaliação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes de tingimento de ágatas. 4º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, 2014.

GAO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 29-36, 2015.

GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GOODISMAN, J. Electrochemistry: Theoretical Foundations. **Wiley- Interscience Publication**, 1987.

GOSWAMI, M.; PHUKAN, P. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p.3508-3517, 2017.

GRANDO, C. N.; DIEHL, M. J. G.; MISTURA, C. M. Tratamento de efluente contendo rodamina por processos oxidativos avançados (POAs): Fenton, foto-fenton e ozonização. **Thê Química**, v. 13, p. 1-5, 2016.

HABASHI, F. A textbook of Hydrometallurgy. **Métallurgie Extrative Québec, Enr. Quebec**. p. 375-405, 1993.

HAN, R.; WANG, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; SHI, J. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p.331-335, 2007.

HAYEYE, F.; SATTAR, M.; CHINPA, W.; SIRICHOTE, O. Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 513, p.259-266, 2017.

HUANG, Y.; ZHENG, X.; FENG, S.; GUO, Z.; LIANG, S. Enhancement of rhodamine B removal by modifying activated carbon developed from *Lythrum salicaria* L. with pyruvic acid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 489, p. 154-162, 2016.

IBGM - Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos – O Setor em Grandes Números. Brasília, 2010. Disponível em <http://www.ibgm.com.br>. Acesso em 04/09/2016.

IBGM – Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos – O Setor em Grandes Números 2015. Brasília, 2015. Disponível em <http://www.ibgm.com.br/publicacoes/>. Acesso em 06/09/2016.

JUCHEM P. L.; BRUM T. M. M.; FISCHER A. C.; LICCARDO A.; CHODUR N. L. Potencial Gemológico da Região Sul do Brasil. In: I Seminário sobre Design e Genologia de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul, 1, 2009, Soledade. **Anais do SDGEM**. Soledade: Ctpedras, 2009. 6 p.

KADIRVELU, K., KARTHIKA, C., VENNILAMANI, N., PATTABHI, S. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies. **Chemosphere** v. 60, p. 1009-1017, 2005.

KIM, J.; YEOM, C.; KIM, Y. Electrochemical degradation of organic dyes with a porous gold electrode. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p.1855-1859, 2016.

LACERDA, V. S.; SOTELO, J. B.; GUIMARÃES, A. C.; NAVARRO, N. S.; BÁSCONES, M. S.; GRACIA, L. M. N.; RAMOS, P. M.; GIL, J. M. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. **Journal of Environmental Management**, v. 155, p. 67-76, 2015.

LAGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society**, v.40, p. 1361-1403, 1918.

LI, H.; LIN, Y.; LUO, Y.; YU, P.; HOU, L. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to adsorption during the reclamation of secondary effluents containing methylene blue and rhodamine B. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p.490-499, 2011.

LI, Q.; ZHANG, Q. CUI, H.; DING, L.; WEI, Z.; ZHAI, J.. Fabrication of cerium-doped lead dioxide anode with improved electrocatalytic activity and its application for removal of Rhodamine B. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p.806-814, 2013.

LIU, H.; LI, Z. X.; LENG, J. Y.; WANG, C. Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. **Water Research**, v. 41, p.1161-1167, 2007.

LIU, H.; REN, X.; CHEN, L. Synthesis and characterization of magnetic metal–organic framework for the adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 278-285, 2016.

LIU, K.; LI, H.; WANG, Y.; GOU, X.; DUAN, Y. Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 477, p. 35-41, 2015.

MACHADO, E.; DAMBROS, V. S.; KIST, L. T.; MORO, C. C. Use of ozonization for the treatment of dye wastewaters containing Rhodamine B in the agate industry. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 1753-1764, 2012.

MACHADO, V. R.; STÜLP, S. Avaliação de um sistema oxidativo avançado aplicado na degradação do corante orgânico rodamina-B. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, p.67-77, 2013.

MAHARANA, D.; JUNFENG, N.; DING, G.; ZESHENG, X.; JIANGHONG, S. Electrochemical Degradation of Rhodamine B over Ti/SnO₂-Sb Electrode. **Water Environment Research**, v. 87, p. 304-311, 2015.

MAHMOUD, M. A. Adsorption of U (VI) ions from aqueous solution using silicon dioxide nanopowder. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, p.229-238, 2018.

MCCABE, W.L., SHITH, J.C., HARRIOTT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. McGraw-Hill, Inc., Madrid, Espanha. 1991.

MONTGOMERY, M. D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística e probabilidade para engenheiros**. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2 ed., 2003.

MOTAHARI, F.; MOZDIANFARD, M. R.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis and adsorption studies of NiO nanoparticles in the presence of H₂acacen ligand, for removing Rhodamine B in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 93, p. 282-292, 2015.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1-15, 2012.

NIDHEESH, P.Y.; GANDHIMATHI, R. 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, p. 263-271, 2014.

NIDHEESH, P.Y.; GANDHIMATHI, R.; SANJINI, N.s. NaHCO₃ enhanced Rhodamine B removal from aqueous solution by graphite-graphite electro Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 568-576, 2014.

OLIVEIRA, E. A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffacylindricana* descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. 2007. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Maringá 2007.

ÖZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, S. A.; OTURAN, M. A. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 616, p.71-78, 2008.

PANIZZA, M.; OTURAN, M. A. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. **Electrochimica Acta**, v. 56, p.7084-7087, 2011.

PATIL, S. P.; BETHI, B.; SONAWANE, G. H.; SHRIVASTAVA, V. S.; SONAWANE, S. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi₂O₃-bentonite nanocomposites: A kinetic study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 356-363, 2016.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. Ba. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, p. 347-352, 2015.

PERUZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes de indústrias têxteis em colunas de leito fixo**. 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes**. 2013. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR, T. R. S., PINTO, L. A. A., DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. **Adsorption Processes for water treatment and purification**, p.19-51, 2017.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by chitosan. **Brasillian Journal of Chemical Engineerins**, v. 28, p.195-302, 2011.

PICCIN, J. S.; FERIS, L. A.; COOPER, M.; GUTTERRES, M. Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 873-882, 2013.

PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p.16-20, 2009.

PINTO, T. F. **Tratamento físico-químico de efluentes do tingimento de pedras**. 2015. 47 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2015.

POL, R.; GUERRERO, M.; LECINA, E. G.; ALTUBE, A.; ROSSINYOL, E.; GARRONI, S.; BARÓ, M. D.; PONS, J.; SORT, J.; PELLICER, E. Ni-, Pt- and (Ni/Pt)-doped TiO_2 nanophotocatalysts: A smart approach for sustainable degradation of Rhodamine B dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 270-278, 2016.

POSTAI, D. L.; DEMARCHI, C. A.; ZANATTA, F.; MELO, D. C. C.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, p. 1713-1723, 2016.

QIU, S.; HE, D.; MA, J.; LIU, T.; WAITE, D. Kinetic Modeling of the Electro-Fenton Process: Quantification of Reactive Oxygen Species Generation. **Electrochimica Acta**, v. 176, p.51-58, 2015.

RANJBARI, E. HADJMOHAMMADI, M. R. Optimization of magnetic stirring assisted dispersive liquid-liquid microextraction of rhodamine B and rhodamine 6G by response surface methodology: Application in water samples, soft drink, and cosmetic products. **Talanta**, v. 139, p. 216-225, 2015.

RASALINGAM, S.; PENG, R.; KOODALI, R. T. An insight into the adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine B in periodic mesoporous materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174-175, p. 49-59, 2015.

RASALINGAM, S.; PENG, R.; KOODALI, R. T. An investigation into the effect of porosities on the adsorption of rhodamine B using titania–silica mixed oxide xerogels. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 530-539, 2013.

RATHINAM, R.; GOVINDARAJ, M.; VIJAYAKUMAR, K.; PATTABHI, S. Decolourization of Rhodamine B from aqueous solution by electrochemical oxidation using graphite electrodes. **Desalination and Water Treatment**, p.1-7, 2015.

RIBAS, M. C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudo em batelada e coluna de leito fixo**. 2016. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RICHARDSON, S. D.; WILLSON, C. S.; RUSCH, K. A. Use of Rhodamine Water Tracer in the Marshland Upwelling System. **Ground Water**, v. 42, p. 678-688, 2004.

RISSO, A. R. **Tratamento de Efluentes do Tingimento de Pedras Preciosas**. 2016. 55 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2016.

RODRIGUES, M. C. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário**. 2007. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SALVADOR, T. **Degradação de corantes têxteis por processos oxidativos avançados do tipo Fenton**. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SANTHI, T.; PRASAD, A. L.; MANONMANI, S. A comparative study of microwave and chemically treated Acacia nilotica leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p.494-503, 2014.

SANTOS, L. C. M. **Integração do Processo oxidativo avançado - UV/H₂O₂ e eletrodiálise no tratamento de efluentes oriundos do processo de tingimento de ágatas**. 2012. 60 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Centro Universitário Univates, Lageado, 2012.

SARUCHI; KUMAR, V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb⁺² ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.

SECCO, M. R. **Descoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton)**. 2015. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SENAI - Relatório referente ao projeto: Desenvolvimento de Novas Tecnologias para o APL de Gemas e Joias do Rio Grande do Sul. Soledade - RS. 2008.

SILVA, A. L. P. **Preparação de sílicas organofuncionalizadas para imobilização de lipase de *Burkholderia cepacia***. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Passoa, 2012.

SILVA, R. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Revista Escola de Minas**, v. 60, p.477-482, 2007.

SILVA, R. A.; SCHNEIDER, I.A.H. Geração de Resíduos no Processamento de Ágatas. **Revista de Engenharia Civil Imed**, v. 2, p.11-16, 2015.

SOUZA, S. P. M. C. **Potencialidade do tratamento eletroquímico oxidativo associado à adsorção para remediação de corantes têxteis**. 2015. 134 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SUN, M.; LIU, Y.; XIANG, W.; ZHAI, F. L. Electricity-induced catalytic oxidation of RhB by O₂ at a graphite anode. **Electrochimica Acta**, v. 158, p.314-320, 2015.

THOMÉ, A.; ABREU, A. G.; BRANDLI, L. L.; FERNANDES, V. M. C.; PRIETTO, P. D. M. Diagnóstico dos resíduos gerados pelo setor de pedras preciosas do município de Soledade/RS. In: *Tecnologias para o setor de gemas, joias e mineração*. Org. Léo A. Hartmann e Juliano T. da Silva. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. 2010.

VASQUES, A. R.; GUELLI, S.; VALLEB, J.; SOUZA, A. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, p.1146-1155, 2009.

WAN, D.; LI, W.; WANG, G.; CHEN, K.; LU, L.; HU, Q. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. **Applied Surface Science**, v. 349, p.988-996, 2015.

WERMUTH, T. B.; RODRÍGUES, A. L.; BERGMANN, C. P.; STRAATMANN, A. Descolorimento de efluente associado ao tingimento de ágatas contendo rodamina B com diferentes combinações fotocatalíticas via processos oxidativos avançados (POA's). **Tecno-lógia**, Santa Cruz do Sul, v. 17, p.117-123, 2013.

WHEATON, R. M.; LEFEVRE, L. J. Fundamentals of Ion Exchange. **Trademark Dow Chemical Company**. 2000.

XIA, S. J.; FENG, X. L.; ZHE, M. N.; JI, L. X.; PING, P. Q. Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 405, p.195-200, 2013.

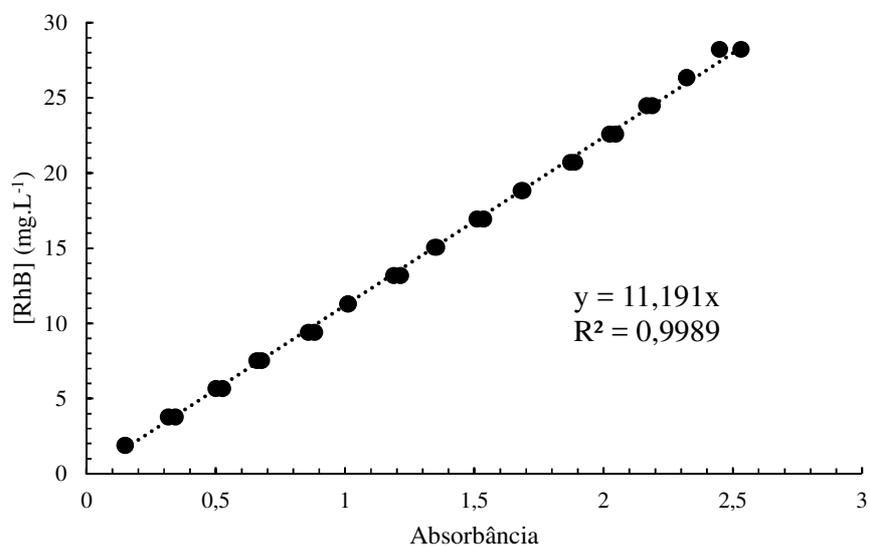
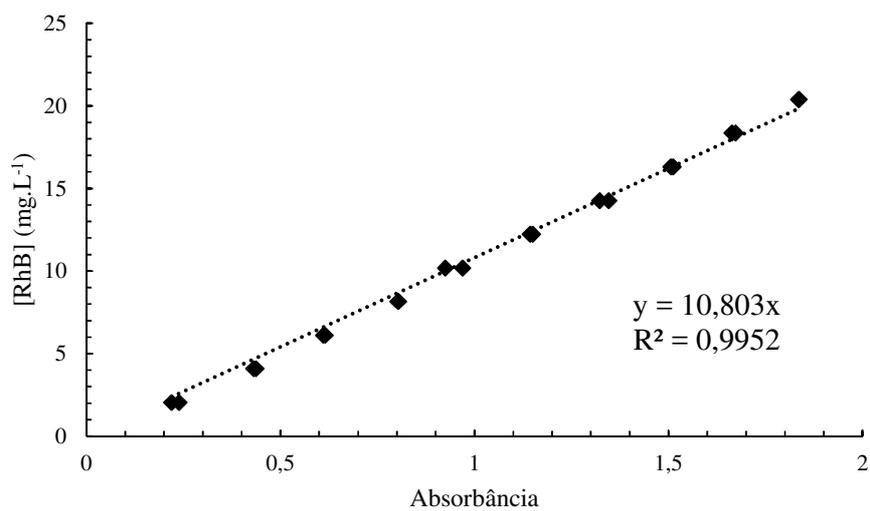
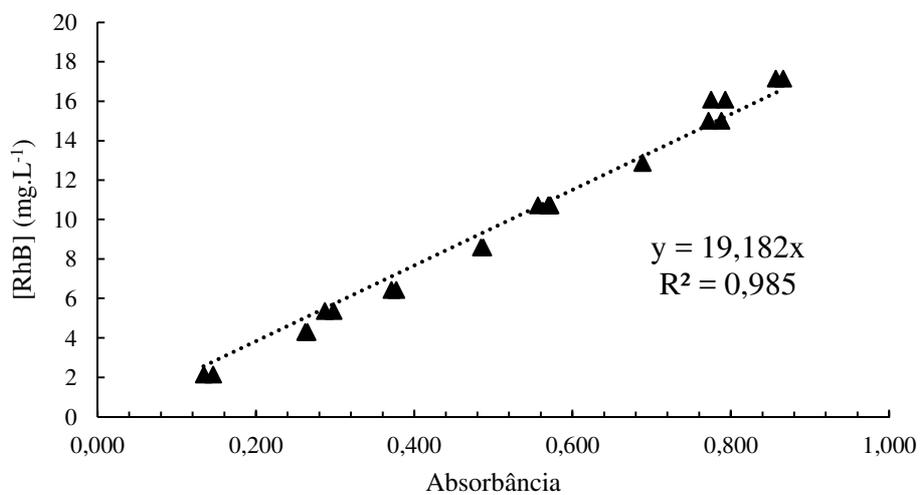
XU, F.; TANG, Z.; HUANG, S.; CHEN, L.; LIANG, Y.; MAI, W.; ZHONG, H.; FU, R.; WU, D. Facile synthesis of ultrahigh-surface-area hollow carbon nanospheres for enhanced adsorption and energy storage. **Nature Communications**, v. 6, p.6-7221, 2015.

ZELINSKI, R. **Aplicação de Processo Oxidativos Avançados em Efluentes de Gemas**. 2014. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Centro Universitário Univates, Lageado, 2014.

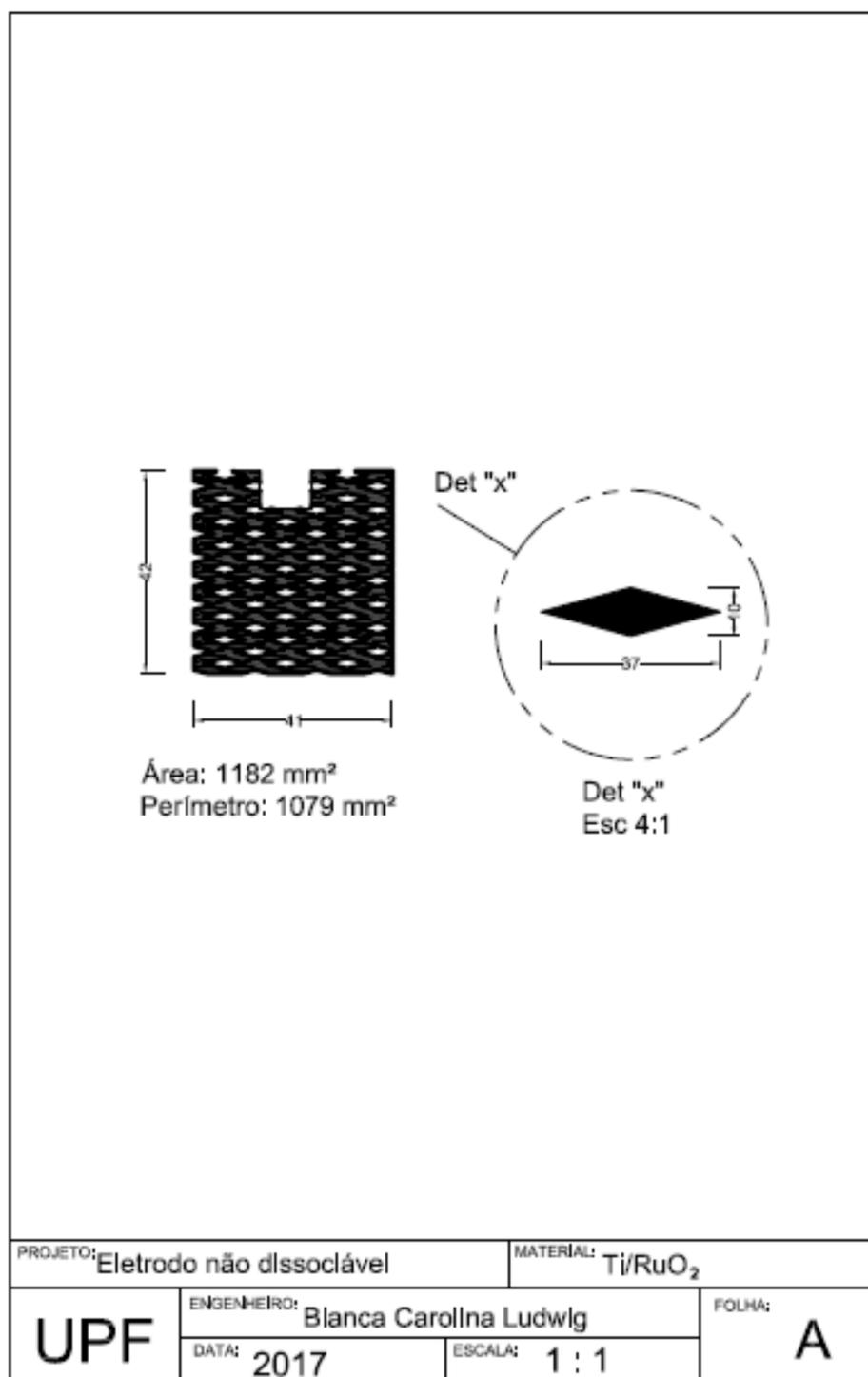
ZHANG, Y.; WANG, J.; WANG, L.; FENG, R.; ZHANG, F. Study on adsorption properties of QCS/PS-G8-2-8 anion exchange membrane for Rhodamine B. **Journal of Molecular Structure**, v. 1089, p.116-123, 2015.

ZHOU, M.; YU, Q.; LEI, L.; BARTON, G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. **Separation and Purification Technology**, v. 57, p.380-387, 2007.

Apêndice A – Curvas padrão do corante Rodamina B



Apêndice B – Leiaute eletrodo não dissociável



Apêndice C – Teste de aeração sobre o processo de eletro-Fenton

