

Oxidação catalítica do Azul de Metileno com carvão obtido a partir de resíduo têxtil

Catalytic oxidation of Methylene Blue with charcoal obtained from textile waste

Bruna Aparecida de Castro¹, Elaine Basilio Figueiredo², Rubiane Ganascim Marques³, Ana Maria C. Ferrari⁴

RESUMO

O descarte de resíduos contaminados com corante pode gerar grandes impactos ambientais sem os tratamentos adequados. Este trabalho propõe a síntese de um catalisador composto de carvão ativado proveniente de resíduos das indústrias têxtil e de fundição para aplicação no processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO). A metodologia utilizada para a recuperação do ferro foi a digestão do resíduo de fundição com ácido acético, e a precipitação dos íons de ferro (III) com hidróxido de amônio. Para a síntese do carvão, foi realizada a carbonização de resíduos de algodão na presença de ferro, e a ativação com hidróxido de potássio. Foram realizados ensaios de CWPO com carvão comercial e o carvão sintetizado em pH de 3, 5 e 11 para oxidação de azul de metileno. A recuperação do ferro foi satisfatória. A síntese de carvão teve rendimento de 29,67%. A oxidação catalítica com H₂O₂ teve resultados 90,9, 91,1 e 90,4 % de degradação para os pH de 3, 5 e 11, respectivamente, alcançando resultados muito superiores aos obtidos com o carvão comercial.

PALAVRAS-CHAVE: carvão ativado; corante; óxido de ferro.

ABSTRACT

The disposal of waste contaminated with dye can generate major environmental impacts without adequate treatment. This work proposes the synthesis of a catalyst composed of activated carbon from textile and foundry waste for application in the catalytic oxidation process with hydrogen peroxide (CWPO). The methodology used to recover iron was the digestion of foundry sand residue with acid, followed by precipitation of iron (III) ions with ammonium hydroxide. For the synthesis of carbon, cotton residue was carbonized with the presence of iron in an inert atmosphere, and activation was carried out with potassium hydroxide. CWPO tests were carried out with commercial and synthesized carbon at pH 3, 5 and 11 to oxidation methylene blue. Iron recovery was satisfactory. Carbon synthesis had a yield of 29.67%. Catalytic oxidation with H₂O₂ resulted in 90.9, 91.1 and 90.4% degradation for pH 3, 5 and 11, respectively, achieving much better results compared to commercial coal.

KEYWORDS: activated carbon; dye; iron oxide.

INTRODUÇÃO

Os corantes são utilizados em diferentes tipos de indústrias e existem atualmente milhares tipos de corantes disponíveis para comercialização. Uma estimativa do relatório da Allied Market Research indica que o mercado de corantes deve atingir 15 bilhões de dólares em 2026. Os processos nos quais o corante é utilizado apresentam perdas nos

¹ Bolsista da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: brunadelmari@gmail.com. ID Lattes: 5741737675352763.

² Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: elainebasifigueiredo@gmail.com. ID Lattes: 3936488813122961.

³ Docente no Curso Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: rubianemarques@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7972515324968310.

⁴ Docente no Curso Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: anamferrari@utfpr.edu.br. ID Lattes: 1004365765417771.

resíduos líquidos, e o descarte destes resíduos nos corpos hídricos sem tratamento adequado prejudica os corpos d'água receptores, desequilibrando os níveis adequados dos parâmetros orgânicos e inorgânicos, causando efeitos negativos na atividade fotossintética e ocasionando morte da vida aquática naquele local (NASCIMENTO, 2023).

Os efluentes líquidos com corantes podem ser tratados por métodos químicos (processos de oxidação avançados, irradiação, processos eletroquímicos), físicos (separação por membrana, adsorção, troca iônica) e biológicos (processos enzimáticos). (NASCIMENTO, 2023).

A oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO) é um processo oxidativo avançado que utiliza um catalisador sólido, podendo este ser um óxido metálico suportado em um material sólido, onde o peróxido de hidrogênio reage com um poluente orgânico na presença do catalisador resultando na degradação do poluente em produtos menos tóxicos. O mecanismo que ocorre é semelhante ao processo Fenton heterogêneo, onde ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de óxidos de ferro resultando na formação de radicais hidroxila e íons de ferro reduzidos. Esses radicais hidroxila são altamente reativos, capazes de oxidar poluentes orgânicos (SANTOS, 2018).

Neste contexto, este trabalho propõe a síntese de um catalisador composto de carvão ativado proveniente de resíduo de algodão e ferro recuperado de areia de fundição, para aplicação no processo de CWPO.

METODOLOGIA

RECUPERAÇÃO DO FERRO DE AREIA DE FUNDIÇÃO

No processo de recuperação do ferro da areia de fundição, foi utilizada areia de fundição coletada no local de descarte utilizado pela indústria. A areia não passou por nenhum pré-tratamento para seu uso no experimento. Em uma balança analítica foram pesados aproximadamente 20 g de areia de fundição, adicionado 20 mL de ácido acético glacial e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 10 %. Após 24 horas em repouso, aqueceu-se a mistura até 70 °C, com agitação constante. Adicionou-se 4 mL de hidróxido de amônio concentrado, mantendo o aquecimento por 3 minutos. A solução foi filtrada a vácuo, e o papel de filtro foi alocado em um vidro relógio e levado à estufa para secagem a 100 °C. Após, o resíduo seco foi levado à mufla a 600 °C por 1 hora. O ferro presente foi separado com o auxílio de um ímã, e a massa obtida foi pesada (RODRIGUES, 2014).

SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO

A síntese do carvão foi realizada a partir do resíduo de algodão disponibilizado por uma indústria têxtil da região. O tecido não passou por nenhum pré-tratamento para seu uso nesse experimento. Para a obtenção do carvão, foi pesado 50,567 g do resíduo e 0,501 g de ferro, equivalente a aproximadamente 1% da massa do resíduo. O ferro foi acrescentado a 150 mL de água destilada, e ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi gotejado até a solução chegar ao pH 2,10, e então transferida para o resíduo umedecido anteriormente com água destilada. O resíduo foi levado a cuba ultrassônica por 30 minutos e em seguida levado à estufa a 80 °C por 17 h. Após, o resíduo foi pesado (160 g) e transferido ao reator, levado à mufla por 4 h a 500 °C com fluxo de nitrogênio (100 mL h^{-1}). O carvão foi pesado (15,152 g), uma parte foi separada (7,511 g) e o restante reservado. No carvão

separado foi adicionado 30 g de solução de KOH (25% m/m). Em seguida, foi adicionada água destilada (56 mL) até cobrir o carvão e levado para a cuba ultrassônica por 1 h. Ao término, o carvão foi levado à estufa a 100 °C por 21 h.

ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram realizados testes para a caracterização do catalisador. Para a análise do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão, foi adicionado 0,05 g de carvão em 20 mL de solução de cloreto de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sob diferentes valores de pH inicial (2, 4, 6, 8, 10 e 12). Para ajuste do pH utilizou-se ácido clorídrico (1 mol L^{-1}) e hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}). As soluções foram submetidas à agitação por 24h e após, tiveram os pH medidos. O valor do pH_{pcz} foi obtido a partir de um gráfico de pH final versus pH inicial (GRASSI et al., 2021). Análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (TESCAN VEGA, Tescan) acoplado com sistema EDS. Medidas de área de superfície específica foram realizadas em um analisador de sorção de gás (NOVATOUCH LX2, QuantaChrome).

ENSAIO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (CWPO)

Os ensaios de CWPO foram realizados em duplicata com o carvão comercial e com o carvão sintetizado enriquecido com ferro, em pH 3, 11 e 5. Foram adicionados 0,250 g de carvão em 250 mL de solução de corante azul de metileno ($0,06 \text{ g L}^{-1}$). As soluções permaneceram em agitação por 30 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. Após, foi retirada alíquota de 4 mL para leitura em espectrofotômetro UV-Vis. Em seguida, foram adicionados 230 μL de H_2O_2 (quantidade estequiométrica necessária para oxidar o corante) para a inicialização da CWPO. As soluções foram levadas a agitação, as alíquotas foram coletadas nos tempos de 35, 40, 45, 50 e 60 minutos para leitura de absorbância no comprimento de onda 665 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

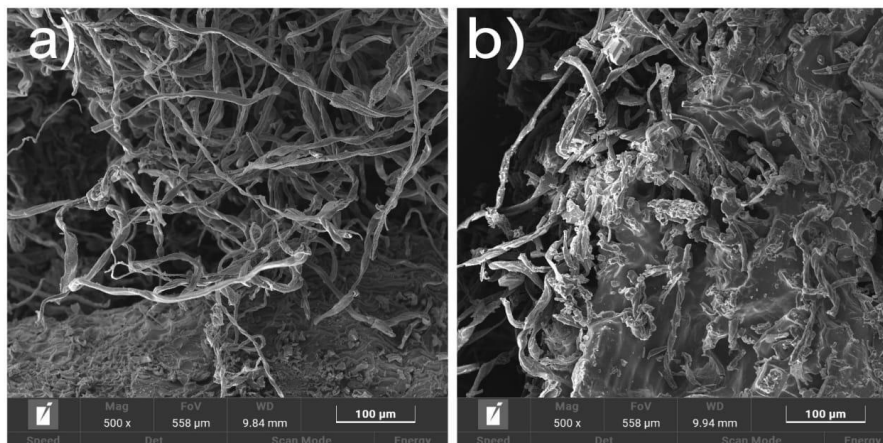
RECUPERAÇÃO DO FERRO DA AREIA DE FUNDIÇÃO E SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO

Com o processo de separação, foram obtidos 7,66 g de ferro a partir de aproximadamente 20,25 g do resíduo de areia de fundição, mostrando que o H_2O_2 foi eficiente para a oxidação dos íons de Fe^{2+} , assim podendo ser precipitados com hidróxido de amônio, como íons de ferro (III). Os resultados da pirólise do resíduo de algodão tiveram o rendimento de 29,67%.

CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR

A Figura 1 apresenta a micrografia do carvão sintetizado a partir de algodão. É possível observar em (a) que seus filamentos aparentam ser mais lisos, já em (b) os filamentos apresentam rugosidade.

Figura 1 – Micrografias do (a) carvão não ativado (b) carvão ativado



Fonte: A autora (2023).

Observa-se nos carvões a presença qualitativa dos elementos: carbono, oxigênio, potássio e ferro para o carvão não ativado e ativado, respectivamente. A presença do ferro apenas no carvão ativado pode mostrar que a ativação é essencial para a eficiência da impregnação do ferro. A partir da análise textural foram observados valores de área superficial específica e externa de 27,11 e 9,97 m² g e volume de poros de 0,02 e 0,07 cm³ g para o carvão não ativado e ativado, respectivamente. Percebe-se que a ativação diminuiu a área superficial do carvão e aumentou o volume dos poros.

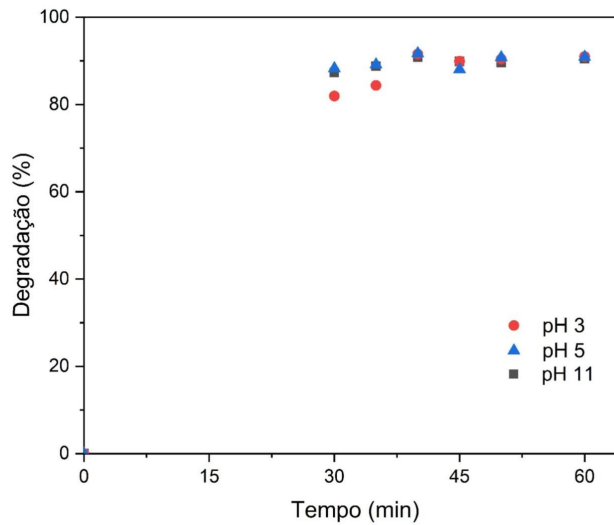
O carvão ativado apresentou pH_{pcz} de 10,6 o que representa que em soluções com o pH menor que 10,6 a adsorção de ânions é favorecida pela superfície positiva do carvão, e em soluções com pH maior que 10,6 a adsorção de cátions é mais eficiente e a superfície do carvão apresenta-se negativa.

ENSAIO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (CWPO)

A Figura 2 esquematiza graficamente o resultado dos ensaios de CWPO para o carvão sintetizado com os pH de 3, 5 e 11. As amostras de pH 5 e 11 apresentaram maiores porcentagens de remoção do corante nos primeiros 30 minutos, via adsorção, sendo de 88,2 e 87,3% respectivamente. A porcentagem de degradação promovida pelo processo de CWPO pelas três amostras foram de 90,9, 91,1 e 90,4 % para os pH de 3, 5 e 11 respectivamente. Deste modo, foi escolhido utilizar apenas a amostra de pH 5 para a comparação pelos resultados semelhantes e por ser o pH que a solução original se encontra.

A Figura 3 apresenta os resultados da degradação do corante em pH 5 em função do tempo para a amostra de carvão comercial e para o carvão sintetizado. Observa-se que, após 30 min, o carvão sintetizado promoveu uma adsorção de 88,2 % do corante e o carvão comercial, 26,6 %.

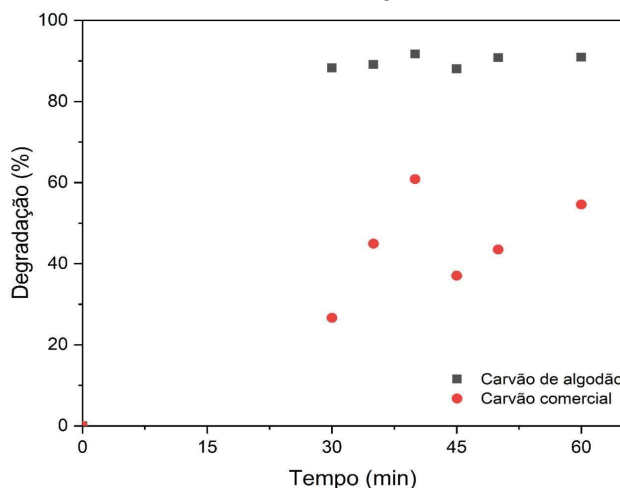
Figura 2 – Eficiência da oxidação catalítica do azul de metileno



Fonte: A autora (2023).

No processo de CWPO o carvão sintetizado, como já mencionado, propiciou 91,1% de degradação. A reação que ocorreu, semelhante à reação Fenton heterogêneo, foi a oxidação de íons de ferro pelo peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxila que oxidam o poluente que se encontra adsorvido na superfície do carvão. Como no carvão comercial não se encontra íons metálicos em sua composição esta reação não poderia ocorrer. Deste modo, a remoção realizada foi resultado de adsorção, onde sua maior eficiência, de 60,8%, ocorreu no tempo de 40 min.

Figura 3 – Ensaio CWPO carvão sintetizado comparado ao carvão comercial em pH=5.



Fonte: A autora (2023)

CONCLUSÃO

A ativação do carvão apresentou-se eficiente e necessária para melhor impregnação do ferro à superfície. Os testes de CWPO com diferentes valores de pH

apresentaram resultados muito próximos, o que mostra a falta de necessidade em alterar o pH da solução para a utilização do carvão sintetizado, também apresentou melhor desempenho em degradar o azul de metileno em comparação ao carvão comercial utilizado.

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostram novos destinos para resíduos industriais na aplicação de catalisadores com baixo custo e com boa eficiência comparado com carvões comerciais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela bolsa concedida para realização desta pesquisa, e ao Laboratório Multiusuários de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

GRASSI P, FOLETTO EL, DOTTO GL, FRANCO DSP, JAHN SL. Application of Thermally Treated Water Treatment Sludge as a Remarkable Adsorbent Towards Emerging Pollutant Removal from Aqueous Solution. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 232, p. 1-13, 2021.

NASCIMENTO, Victoria Ximenes. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO OBTIDO A PARTIR DA SERRAGEM DE MADEIRA SAPELLI (Entandrophragma cylindricum) PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL BRILHANTE**. 2023. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2023. Disponível em: https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/29193/DIS_PPGEQ_2023_NASCIMENTO_VICTORIA.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 25 jul. 2023.

RODRIGUES, Vandson. **Determinação de ferro (III)**. 2014. 6 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Processos Químicos, Química e Meio Ambiente, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2014. Disponível em: <https://document.onl/science/determinacao#de-ferroiii-gravimetria.html>. Acesso em: 01: set. 2021.

SANTOS, Marta Cecilia da Esperança et al. CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDOS DE FERRO SUPOSTADOS EM CARVÃO ATIVADO DESTINADOS À REAÇÃO DE FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS: uma revisão bibliográfica. In: SEMINÁRIO ESTUDANTIL DE PRODUÇÃO ACADÊMICA, 17., 2018, Santos. **XVII SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**. Unifacs, 2018. p. 243-253. Disponível em: <https://revistas.unifacs.br/index.php/sepa/article/view/5580>. Acesso em: 25 jun. 2023.