



Avaliação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes de tingimento de ágatas

**Adjanara Preis Gabriel¹, Maira P.P. Lucena¹
Patricia Melo Hamenschlager Peter¹, Tatiane Benvenuti¹**

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Escola de Engenharia - Departamento de Materiais
Av. Bento Gonçalves, 9500; Prédio 74; Campus do Vale - Bairro Agronomia. Porto Alegre - RS.

Resumo

As questões ambientais têm ganhado crescente destaque. O descarte inadequado de resíduos e efluentes diversos, dentre eles, os efluentes de processos de tingimento de pedrarias como as ágatas é um problema comum que pode causar danos à saúde e ao ambiente. Um dos corantes mais utilizados é a Rodamina-B, que confere a cor rosa, este e outros corantes podem causar efeitos carcinogênicos e/ou mutagênicos no ambiente. O foco deste trabalho é avaliar a eficiência de um processo oxidativo avançado (POA) no tratamento de águas residuárias do processo de tingimento de ágatas, a fim de degradar a rodamina-B. Foi utilizada a fotoeletrooxidação (FEO) como alternativa de tratamento para degradação do corante e redução da contaminação ambiental, decorrente do descarte de efluentes nos corpos receptores. Avaliou-se o efeito da corrente e do tipo de sal condutor, associados ao tempo de tratamento, sobre a absorbância. Verificou-se uma degradação eficiente da cor quando empregada corrente elevada e na presença de NaCl, e uma relação de redução exponencial da absorbância com o tempo.

Palavras-chave: Corantes, efluentes da indústria de ágatas, Fotoeletrooxidação.

Área Temática: Tema 2: Águas residuárias

Evaluation of advanced oxidation processes in wastewater treatment dyeing agates

Abstract

Environmental issues have acquired a remarkable importance. The inappropriate disposal of several wastes and effluents, such as the effluents from agates dyeing processes, is a common problem that can cause damage to health and environment. One of the most commonly used dyes is Rhodamine -B, which confers a pink color. This one and other dyes may cause coloring and carcinogenic and/or mutagenic effects. The focus of this work is to evaluate the effectiveness of an advanced oxidative process (AOP) in the wastewater treatment of agates dyeing process in order to degrade Rhodamine - B. It was applied photoelectrooxidation (PEO) as an alternative treatment for dye degradation to reduce the environmental contamination caused by the effluents discharge into receiving bodies. It was evaluated that the applied current and the conductor salt effects, in association with the treatment time, and on the absorbance of the samples in each assay. It was verified an efficient color degradation using high applied current and when it was used NaCl as electrolytic salt, and also an exponential decrease in the of absorbance as a function of time.



Key words: dyes, effluent of dying agates, photoelectrooxidation

Theme Area: Theme 2: Wastewater

1 Introdução

A indústria têxtil e de pedras preciosas está presente na maioria dos países, sendo a aplicação de corantes orgânicos uma das principais etapas nestes processos industriais. A poluição causada pelo uso de corantes é um problema comum a ser enfrentado devido aos danos ao ambiente e à saúde. Corantes, de um modo geral, são de difícil degradação e os efluentes precisam ser tratados. A mineralização e, conseqüente diminuição da concentração de compostos orgânicos é um dos objetivos deste tratamento (MEDEIROS et al, 2012).

A ágata caracteriza-se por ter cores variadas, sendo as cores mais comuns o cinza, cinza-azulado, branca, preta, amarela, laranja, bege, vermelha e o marrom. Quando as cores não são atraentes, limitando-se a tons de cinza, por exemplo, pode-se aproveitar o fato da ágata ser porosa e tingi-la. Este processo de tingimento é usado em 40% delas. A indústria da ágata, em particular na etapa de tingimento, tem elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de águas residuárias, as quais contêm moléculas corantes complexas, como o corante Rodamina-B que é utilizado para dar a cor rosa às pedras que serão tingidas. Além disso, certas classes de corantes, assim como seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ et.al, 2002).

De acordo com Baldez et al (2007), a contaminação de águas naturais pode ser considerada um grande problema das sociedades atuais, uma vez que existe clara dependência da humanidade em relação a este recurso natural. Deste modo, foram criadas no nosso país legislações específicas com o intuito de prevenir este processo tais como a resolução CONAMA nº 23 de 12 de dezembro de 1996, a Lei nº 6938 e a Instrução Normativa nº 96 de 30 de março de 2006, do Ministério do Meio Ambiente.

Segundo Senger (2005), dentre as etapas pelas quais a pedra bruta passa, a que mais polui é a do tingimento, pois essa pode alterar a cor da água, mudar seu pH natural, alterar a sua condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nutrientes solubilizados (N e P, por exemplo) além de contaminar ou poluir a água com metais pesados. Assim, o desenvolvimento de metodologias para a remoção de contaminantes como os corantes assume elevada importância (BALDEZ et.al, 2007).

Rodamina é um nome genérico para uma família de compostos orgânicos, corantes chamados fluoronas cuja fórmula molecular é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e peso molecular de 479,02 g/mol. As fluoronas são usadas como corantes e como corantes laser como meio amplificador (COSTA, 2009). Corantes do tipo rodamina são geralmente tóxicos, e são solúveis em água, metanol e etanol (TORRESA et.al, 2005).

As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas residuárias envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros. E se tratando de poluentes orgânicos, além dos processos anteriores, outras técnicas vêm sendo empregadas, tais como extração líquido-líquido, osmose e ultrafiltração, associadas ou não. A escolha de um método depende, principalmente, do custo do processo e de fatores como concentração e volume do efluente (PANIZZA et.al, 2008).

Neste trabalho, buscou-se avaliar a eficiência de um processo oxidativo avançado (POA), a fim de degradar a rodamina-B. Os POAs se caracterizam pela geração de radicais hidroxila ($OH\bullet$), altamente reativos, para oxidar compostos orgânicos presentes nos efluentes líquidos. Entre as vantagens da utilização dos POAs, é importante destacar o fato de ocorrer uma mineralização completa dos poluentes orgânicos, degradados a CO_2 , água e ácidos



minerais; além disso, os POAs não apresentam o problema da disposição de resíduos sólidos; outra vantagem é que atuam à pressão e temperatura ambientes. Por isso, são considerados métodos promissores para a degradação da matéria orgânica e de poluentes orgânicos perigosos e tóxicos (OLLER et.al, 2010). Investigações têm sido realizadas e os resultados demonstram a degradação de matéria orgânica através da aplicação das técnicas fotoeletroquímica (RODRIGUES et al, 2008), eletroquímica (COMNINELLIS et al. 1997), UV-fotooxidação (GOLIMOWSKA, 1996), UV (KANG et al), O (RAO, 2002), e reagente de Fenton (OLIVEIRA et.al 2009).

O processo selecionado foi o de fotoeletrooxidação (FEO), que associa a aplicação de corrente elétrica e luz UV sobre um ânodo dimensionalmente estável (ADE) para a geração de radicais hidroxila. O objetivo desse trabalho é aplicar a FEO no tratamento de efluente do tingimento de ágatas com Rodamina B, a fim de verificar sua eficiência como alternativa de tratamento para degradação do corante e redução da contaminação ambiental decorrente do descarte de efluentes nos corpos receptores.

2 Materiais e Métodos

2.1. O efluente

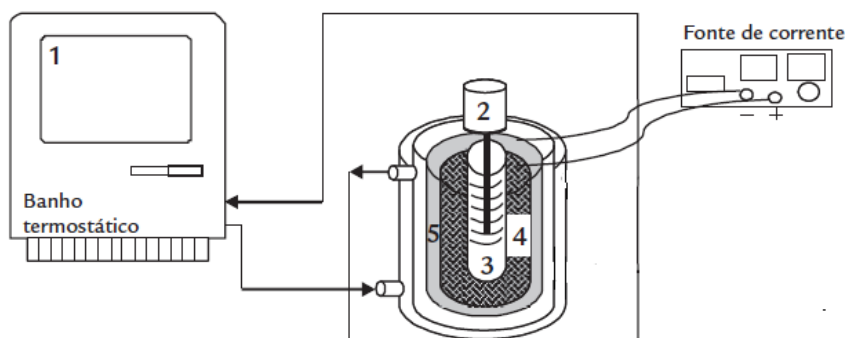
O efluente a tratar foi obtido em uma empresa de acabamento de ágatas do município de Soledade, RS. O banho de Rodamina B, preparado à base de água e 10% de álcool etílico, confere às ágatas, previamente lixadas e polidas, a coloração rosa, após um período de 15 dias de imersão. A primeira água de lavagem das ágatas constitui o efluente em estudo, que se caracteriza por coloração rosa intensa, condutividade baixa ($226 \mu\text{S cm}^{-1}$) e pH levemente ácido – em torno de pH 4,5. A concentração de Rodamina B estimada neste efluente é da ordem de 200 mg L^{-1} , por esta razão foram avaliados o efluente bruto e uma solução correspondente a uma diluição do mesmo a 10% da concentração original, constituindo um efluente de condutividade de $15 \mu\text{S cm}^{-1}$ e pH 6.

Os sais NaCl P.A e Na_2SO_4 P.A. (Dinamica), em diferentes concentrações, foram adicionados para conferir condutividade elétrica ao efluente a fim de possibilitar o tratamento eletroquímico, e seu efeito foi avaliado.

2.2. O sistema de Fotoeletrooxidação

A FEO foi realizada em reator de vidro borossilicato, com volume de 1,4 L. O reator encamisado possibilita o controle da temperatura do sistema, o qual é feito por um banho termostático acoplado, mantendo a temperatura do efluente inferior a 30°C . A lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, no centro do reator, teve o bulbo removido e substituído por um tubo de quartzo de 5 cm de diâmetro e é acesa 10 minutos antes do início do ensaio, para se garantir a estabilização da radiação.

Figura 1. Sistema de Fotoeletrooxidação: (1) Banho termostático; (2) Lâmpada de vapor de mercúrio 125W; (3) Tubo de quartzo; (4) Ânodo Ti/Ru; (5) Cátodo Ti/Ru.





O ânodo (ADE® De Nora do Brasi Ltda.) é uma placa de titânio de 370 cm^2 , revestida com óxidos metálicos ($70\% \text{TiO}_2/30\% \text{RuO}_2$), disposta de maneira cilíndrica em torno do tubo de quartzo, permanecendo sob a incidência da radiação UV. A uma distância de 1 cm, exterior ao ânodo, uma chapa cilíndrica do mesmo material atuou como cátodo.

2.3. Ensaios, metodologia e análises

Através de uma fonte de corrente acoplada ao sistema, realizam-se ensaios galvanostáticos, com aplicação de duas diferentes densidades de corrente sobre os eletrodos (Tabela 1), num período de 120 minutos, gerando as amostras tratadas "FEO". Foram realizados ensaios para poder avaliar os efeitos da corrente aplicada e do tipo do sal condutor, totalizando quatro ensaios, indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros experimentais utilizados nos ensaios de Fotoeletrooxidação.

| Ensaios | FEO1 | FEO2 | FEO3 | FEO4 |
|--------------|---|---|--|---|
| Sal condutor | NaCl 4 g L^{-1} | NaCl 4 g L^{-1} | NaCl $0,6 \text{ g L}^{-1}$ | Na_2SO_4 $0,6 \text{ g L}^{-1}$ |
| Efluente | Bruto ($\sim 200 \text{ mg L}^{-1}$) | Bruto ($\sim 200 \text{ mg L}^{-1}$) | 10% ($\sim 20 \text{ mg L}^{-1}$) | 10% ($\sim 20 \text{ mg L}^{-1}$) |
| Corrente | 0,26 A | 7 A | 0,26 A | 0,26 A |
| Luz | 125 W | 125 W | 125 W | 125 W |

Foram coletadas 5 amostras no decorrer de cada ensaio, respectivamente os tempos t_0 a t_4 , para monitoramento de pH (pHmetro de bolso pHtek), condutividade (Condutivímetro de bolso AZ Instrument 8306) e verificação da absorbância molecular em UV-VIS em Espectrofotômetro T80-PG Instruments. As amostras iniciais e finais foram analisadas também quanto à concentração de carbono orgânico total em TOC-L Shimadzu.

3 Resultados e discussão

3.1. Avaliação da absorbância e o efeito da corrente aplicada e do sal condutor

Comparando os ensaios FEO1 e FEO2, podemos visualizar o efeito da corrente aplicada e do tempo de tratamento. Enquanto que, nos ensaios FEO3 e FEO4, visualizamos o efeito do sal empregado e do tempo. As Figuras 1 e 2 e a Tabela 2 indicam os resultados obtidos para a degradação da Rodamina-B nos quatro ensaios realizados quanto à absorbância das amostras. A absorbância em 554nm corresponde ao comprimento de onda onde a Rodamina-B absorve.

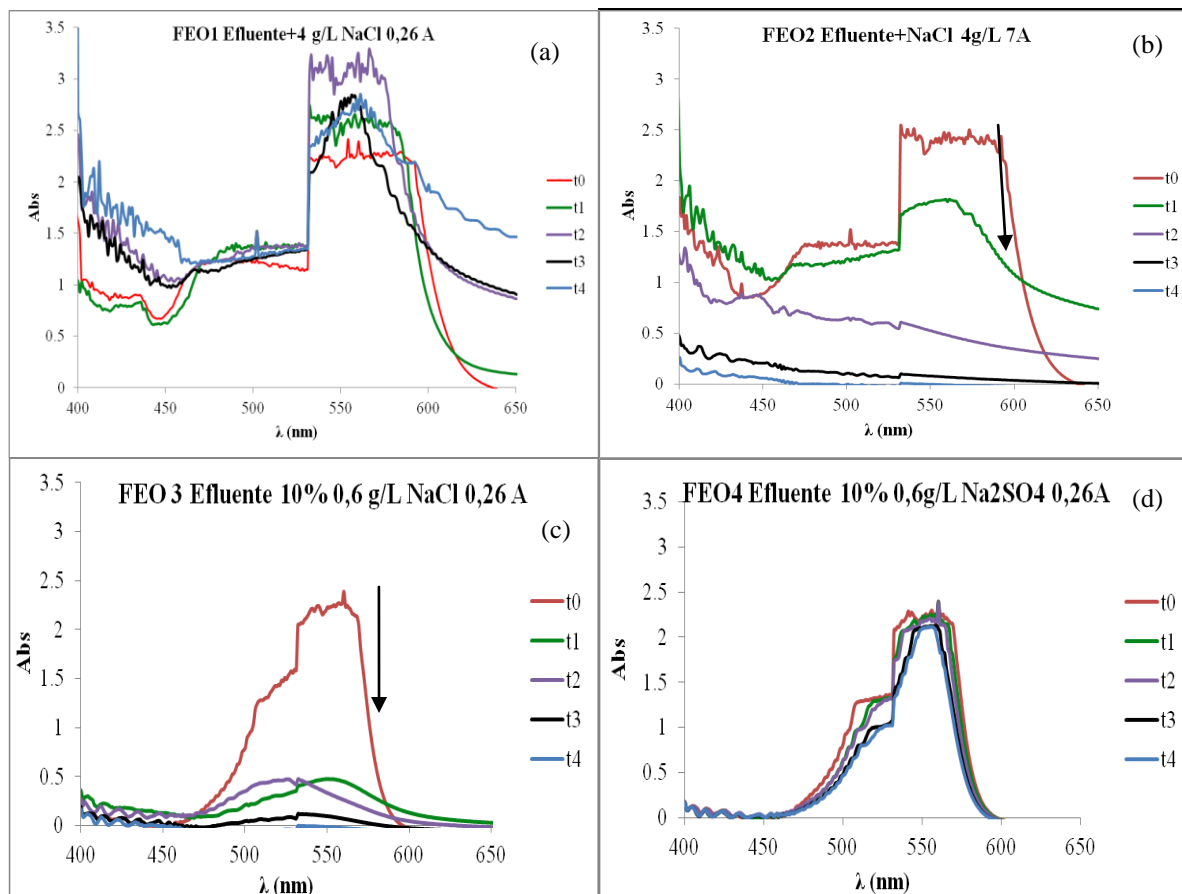
A corrente de 0,26 A foi adotada com base no estudo de Du e colaboradores (2012) que aplicaram $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ para a degradação da Rodamina B a uma concentração de 5 mg L^{-1} , enquanto que a corrente mais elevada, de 7 A (ou 17 mA cm^{-2}), foi adotada a partir da pesquisa de Catanho et al (2006), em que densidades de corrente elevadas (50 mA cm^{-2}) foram utilizadas na degradação de corantes em efluentes da indústria têxtil (concentração de 30 mg L^{-1}).

Em comparação, o efluente dos ensaios FEO1 e FEO2 apresentava concentração de corante elevada, e, por esta razão, a corrente de 7 A foi empregada. Nesta condição, e com um cátodo de área útil inferior a do ânodo, a eficiência do sistema eletroquímico foi reduzida, pois parte da corrente empregada foi consumida na elevada geração de H_2 no cátodo.

O monitoramento do pH das amostras durante os ensaios indicou a geração de hidroxilas, pois o pH sofre elevação, mas, ao final de 2 horas de ensaio, o pH da solução atinge uma condição de neutralidade, exceto para a FEO2, situação de corrente mais elevada (7A), em que o pH final foi de 11.



Figura 1. Espectros na região de UV-vis do efluente contendo Rodamina B: (a) FEO1; (b) FEO2; (c) FEO3 e (d) FEO4, correspondentes à degradação fotoeletroquímica. As curvas correspondem aos diferentes tempos de degradação, medidos em intervalos de 30min, sendo $t_0=0$ min e $t_4=120$ min.



Embora em condição extrema de operação, a FEO2 degradou o corante, gerando uma amostra transparente, após 120 min (Figura 1 e 2).

Um fator importante em qualquer sistema de tratamento é o gasto energético associado a cada processo. Desta forma, o consumo energético (kW s kg^{-1}) associado com os ensaios de oxidação realizados neste trabalho foi calculado de acordo com a equação:

$$\text{Consumo} = U \cdot I \cdot t \cdot m^{-1}$$

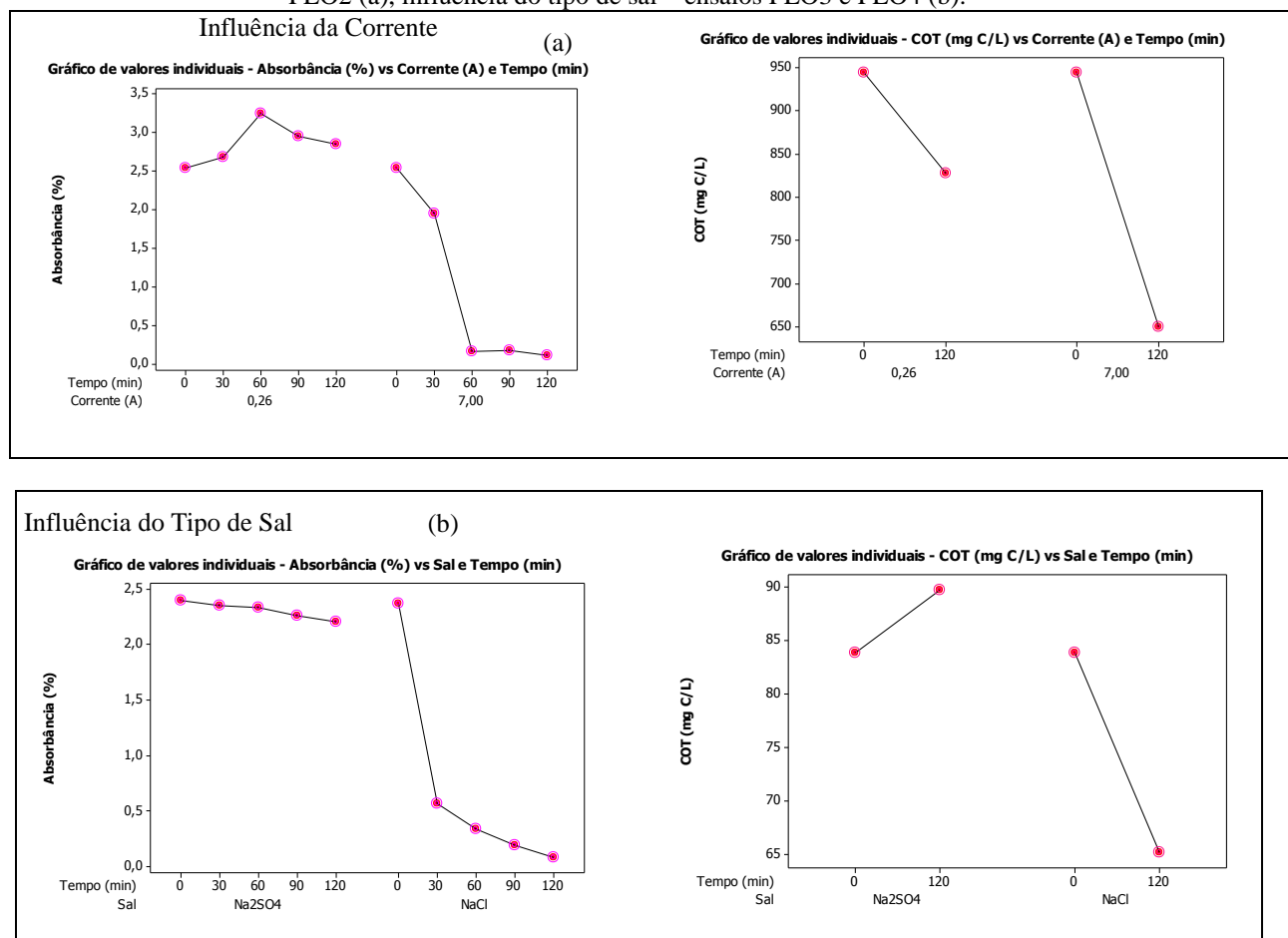
onde: U = potencial (V); I = corrente (A); t = tempo (s) e m = massa removida (kg).

Comparando as condições do ensaio FEO1 e FEO2, verifica-se que o custo de tratamento é aumentado em 30 vezes com a elevação da corrente aplicada, passando de $0.43 \text{ MW s kg}^{-1}$ na FEO1 para $13.03 \text{ MW s kg}^{-1}$ na FEO2, para uma remoção de apenas 12% e 30% do COT, respectivamente, enquanto que, para a FEO3, trabalhando com uma concentração inferior de corante e sal, o consumo energético foi de $3.71 \text{ MW s kg}^{-1}$, para uma remoção de 21% do COT.

Os efeitos sinérgicos das variáveis adotadas nos ensaios foram avaliados na Figura 2 (a e b).



Figura 2. Gráficos dos valores individuais obtidos para Absorbância: influência da corrente – ensaios FEO1 e FEO2 (a), influência do tipo de sal – ensaios FEO3 e FEO4 (b).



Nas curvas da Figura 1 (b) e (c), e os gráficos na Figura 2 (b) onde o efeito do sal condutor foi avaliado, verifica-se que, a presença de cloretos na solução amplifica o efeito da FEO, possibilitando a remoção quase total da cor.

A avaliação do efeito do sal foi realizada em função da toxicidade dos efluentes. Sabe-se que, atualmente, mais que a remoção de poluentes, é necessário garantir que o efluente não cause efeitos tóxicos nos corpos receptores. Muitos estudos tem avaliado a toxicidade do efluente após o tratamento com POAs. A maior preocupação quando POAs são utilizados é a possibilidade de oxidação incompleta dos compostos orgânicos em solução, que podem formar intermediários tóxicos (até mais que a molécula original) e podem reduzir a biodegradabilidade do efluente (LU et.al, 2011).

No caso da utilização de NaCl, a formação do hipoclorito radicalar pode levar a geração de compostos organoclorados, possivelmente mais tóxicos que o contaminante inicial, sendo este o principal inconveniente quanto ao uso deste oxidante (VELLA & MUNDER). A remoção de cor obtida na FEO3 em comparação à FEO4 se justifica pela presença do sal de cloro. O efeito oxidativo do hipoclorito já foi avaliado em diversos estudos, e, embora caracterize um caminho mais eficiente para descoloração (BANDALA et.al, 2002), sua utilização deve ser evitada em aplicações práticas pela desvantagem relacionada à possibilidade da poluição secundária decorrente da presença de cloro residual (CHEN et.al, 2004). Por isso o Na₂SO₄ foi avaliado, porém, sem o efeito do cloro, será necessária uma avaliação da FEO em tempos maiores que 120 min para verificar a possibilidade do tratamento do efluente e a remoção de cor.



4 Conclusão

A geração de efluentes contendo concentração elevada dos mais diversos corantes é um fato comum na indústria de produção de pedras para joias e artefatos de moda. Como a maior parte dos corantes empregados é orgânica, o emprego de POAs como a FEO foi avaliado, visando remover a cor e degradar a matéria orgânica do efluente. Os resultados indicaram que a concentração do efluente real é aproximadamente 4 vezes superior às concentrações de efluentes sintéticos de rodamina-B indicados na literatura. O efeito da corrente é significativo para a remoção de cor. O tipo de sal empregado indicou o efeito auxiliar da presença de íons cloro em solução, na remoção da cor, pela geração de hipoclorito, outro agente de alto poder oxidante.

Estas verificações confirmam a necessidade de avaliações complementares das variáveis do processo de tratamento e análises toxicológicas do efluente, visto que, o corante degradado por FEO pode formar moléculas de efeito tóxico igual ou maior que a molécula original, e, na presença de sal contendo cloro, podem ser formados compostos organoclorados.

Referências

BALDEZ, E. E.; ROBAINA, N. F.; CASSELLA, R. J. Remoção de Rodamina-B de efluentes industriais empregando espumas de poliuretano. Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.

BANDALA, E.R., GELOVER, S., LEAL, M.T., ARANCIBIA-BULNES, C., JIMENEZ, A., ESTRADA, C.A. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catal.Today* v.76, p.189-199, 2002.

CHEN, J., LIU, M., ZHANG, J., YING, X., JIN, L. Photocatalytic degradation of organic wastes by electrochemically assisted TiO₂ photocatalytic system. *Journal of Environmental Management*, v.70, p.43-47, 2004.

CATANHO, M., MALPASS, G.R.P., MOTHEO, A.J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006 .

COMNINELLIS, C. H., SCHALLER, V., SIMOND, O. Theoretical model for anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 42, p. 2009-2012, 1997.

COSTA L. L. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em química, UNB. Brasília, 2009

DU, L., WU, J., HU, C. Electrochemical oxidation of Rhodamine B on RuO₂-PdO-TiO₂/Ti electrode. *Electrochimica Acta*, v. 68, p. 69-73, 2012.

GOLIMOWSKA, K., GOLIMOWSKI, J. UV-photooxidation as pretreatment step in organic analysis of environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, n. 325, p. 111-113, 1996.



KANG, S. F., CHEN, H. W., WANG, G. S. Catalized UV oxidation of organic pollutants in biological treated wastewater effluents. *The Science of the Total Environment*, n. 277, p. 87-94, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES DE MORAES, S.; DURÁN, N.; *Química Nova*, 2002, 25, 78.

LU, AL., MA, Y-S., KUMAR, M., LIN, J-G. Photo-Fenton pretreatment of carbofuran – Analyses via experimental design, detoxification and biodegradability enhancement. *Separation and Purification Technology*, vol.81, p.325-331, 2011.

MEDEIROS, A.; REZENDE, C.; GUERREIRO, M.; NETO, J.; OLIVEIRA, L. Preparo de catalisadores Sn/Rh: Testes fotocatalíticos na degradação de corante orgânico rodamina B. 52º Congresso Brasileiro de Química (2012).

OLIVEIRA, D. M., LEÃO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de Fenton. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 2282-2286, 2009.

OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - a review. *Science of The Total Environment*, 2010.

PANIZZA, M., KAPALKA, A., COMNINELLIS, CH. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta*, v. 23, p. 2289-2295, 2008.

RAO, P. G., ARUNAGIRI, A., BALAKRISHNAN, P. A. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. *Journal of Electrostatics*, n. 56, p. 77-86, 2002.

RODRIGUES, M. A. S., AMADO, F. D. R., XAVIER, J. L. N., STREIT, K. F., BERNARDES, A. M., FERREIRA, J. Z. Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. *Journal of Cleaner Production*, v. 16, n. 5, p. 605-611, 2008.

SENGER, A. M. Tratamento de Efluente das Indústrias De Beneficiamento De Pedras Preciosas, Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, 2005.

TORRESA, J. D. FARIA A, E. A. SOUZA, J. R. PRADO, A. G. S. Preparation of photoactive chitosan–niobium (V) oxide composites for dye degradation. Instituto de Química, Universidade de Brasília, UNB, 2005.

VELLA, P.A., MUNDER, J.A. In **Emerging technologies in hazardous waste management III**; Tedder, D. W.; Pohland, F. G., eds.; American Chemical Society: Washington, 1993, cap. 5.