



Avaliação do efeito dos parâmetros operacionais na eficiência da fotoeletrooxidação do corante Rodamina –B

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

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS - Escola de Engenharia

Departamento de Materiais LACOR - Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais
Av. Bento Gonçalves, 9500; Setor IV Prédio 74; Campus do Vale - Bairro Agronomia
CEP: 91509-900 Porto Alegre - RS - Brasil.

Resumo

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 o efeito os parâmetros operacionais aplicados durante a fotoeletrooxidação (FEO) no tratamento de efluentes contendo Rodamina-B, em função da eficiência deste processo oxidativo avançado (POA) na degradação do corante. Métodos de análise de dados e planejamento experimental foram empregados para avaliar o efeito sinérgico da corrente elétrica aplicada, do tipo de sal condutor, e do tempo, sobre a absorbância e o COT das amostras obtidas em cada ensaio.

Palavras-chave: Rodamina-B. Processo oxidativo avançado. Planejamento experimental

Área Temática: Tema 2: Águas residuárias

Evaluation of operational parameters on the photoelectrooxidation efficiency applied on Rhodamine-B dye

Abstract

The inappropriate disposal of several wastes and effluents, among them, 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 pink color. This and other dyes may cause carcinogenic and / or mutagenic effects on the environment. The focus of this work is to evaluate the effect of operational parameters applied during photoelectrooxidation (PEO) on the treatment of effluents containing Rhodamine-B, as a function of the efficiency of this advanced oxidation process (AOP) in the degradation of the dye. Data analysis methods and experimental design were used to evaluate the synergistic effect of the electrical current applied, type of conductor salt, and time, on the absorbance and TOC of the samples obtained in each assay.

Key words: Rhodamine-B. Advanced oxidation process. Experimental planning.

Theme Area: Theme 2: Residuary water



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 destes processos industriais. Corantes, de um modo geral, são de difícil degradação e os efluentes precisam ser tratados. A mineralização e, consequente 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. 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).

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) no tratamento de águas residuárias do tingimento de ágatas, a fim de degradar a rodamina-B. Os POAs se caracterizam pela geração de radicais hidroxila ($OH\cdot$), 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, os quais são degradados a CO_2 , água e ácidos minerais; além disso, os POAs não apresentam o problema da disposição de resíduos sólidos; além dos POAs atuarem à pressão e temperatura ambientais. 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_3 (RAO, 2002), e reagente de Fenton (OLIVEIRA et al 2009).

A Análise de Variância (ANOVA) é um método estatístico utilizado para comparar grupos de dados. É empregada em diversas técnicas de planejamento de experimentos, quando se deseja verificar o efeito que um determinado fator, a variável controlável, tem sobre outras variáveis, as variáveis de resposta. O fator controlável então assume valores previamente estabelecidos, os níveis, e o resultado é verificado nas variáveis de resposta. A ANOVA considera o efeito de um ou mais fatores nas variáveis de resposta, bem como as interações entre fatores, que são os produtos entre fatores. Neste trabalho empregaremos uma ANOVA para dois fatores (*two way ANOVA*) (RIBEIRO & CATEN, 2011).

O processo oxidativo chamado fotoeletrooxidação (FEO) foi selecionado como alternativa para degradação da Rodamina, e associa a aplicação de corrente elétrica e luz UV



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

sobre um ânodo dimensionalmente estável (ADE) para a geração de radicais hidroxila. A partir do planejamento experimental foram definidos os ensaios a ser realizados e o objetivo foi avaliar o efeito de cada um dos parâmetros de tratamento e sua sinergia na eficiência da técnica para o tratamento deste efluente.

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, e equivale à primeira água de lavagem das peças após o tingimento. Apresenta coloração rosa intensa, condutividade baixa ($226 \mu\text{S cm}^{-1}$) e pH levemente ácido – em torno de pH 4,5, contendo aproximadamente 200 mg L^{-1} de Rodamina-B. Também foi avaliada uma solução diluída, contendo 10% deste efluente em água destilada, com condutividade de $15 \mu\text{S cm}^{-1}$ e pH 6. Os sais NaCl P.A e Na₂SO₄ 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. Ensaios, metodologia e análises

O sistema de tratamento de fotoeletrooxidação seguiu a configuração adotada por BENVENUTI et al, 2012, utilizando uma lâmpada de 125W como fonte de UV; o Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE® De Nora do Brasi Ltda.) e o cátodo são placas de titânio de 370 cm^2 , revestida com óxidos metálicos (70% TiO₂/30% RuO₂). Através de uma fonte de corrente acoplada ao sistema de FEO, 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 ₂ SO 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 t₀ a t₄, 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.

2.3. Tratamento de Dados

Para verificar se um fator ou interação é significativo ou não em um experimento utiliza-se o teste *F*, que é a razão entre as médias quadradas (MQ_{fator/interação}) de um fator ou interação pela média quadrada do erro (MQR). Se o valor *F* calculado for maior que o valor de *F* tabelado o efeito do fator é significativo. Por exemplo, para um nível de significância $\alpha = 0,05$, número de fatores $k=2$ e número de repetições $n=2$, temos o $F_{tab}=18,51$.

Em um planejamento de experimento o erro experimental é determinado pela variação dentro de cada grupo, e assim, depende do número de repetições do experimento. Quando



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

existem restrições no número de ensaios que podem ser realizados para verificar os efeitos de dois ou mais fatores, é possível aproximar o erro experimental pelas interações entre fatores que não sejam significativas (RIBEIRO & CATEN, 2011), pois se ^{Erro! Indicador não definido..}:

$$F_{tab} = \frac{MQ_{interação}}{MQR} \cong 1, \text{ logo}$$
$$MQ_{interação} \cong MQR$$

Devido ao tempo restrito e quantidade de efluente disponível para a análise, decidiu-se desconsiderar a interação entre os efeitos estudados para cada bloco de experimentos realizados. Foi utilizado um pacote de software estatístico para realizar a ANOVA, e fornece, entre outras informações, o valor p . Esse valor corresponde a região sob a qual o teste F é limite da razão F calculada. Com o valor p é possível concluir sobre as hipóteses sem precisar recorrer a uma tabela de valores críticos da distribuição F . Isto é, se o valor p for menor que o nível de significância escolhido α , a hipótese nula (H_0 : não há diferença entre os grupos) é rejeitada (RIBEIRO & CATEN, 2011).

3 Resultados e discussão

3.1. Avaliação da absorbância e COT 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. A Tabela 2 indica os resultados obtidos para a degradação da Rodamina-B nos quatro ensaios realizados, quanto à absorbância das amostras e à concentração de carbono orgânico. A absorbância da solução foi medida em 554nm, corresponde ao comprimento de onda onde a Rodamina-B absorve.

Tabela 2. Medidas de Absorbância das amostras iniciais (t0) e finais (t4)

Ensaio	Efluente	Sal	Concentração de Sal (g L^{-1})	I (A)	Abs t0	Abs t4	COT t0 (mg C L^{-1})	COT t4 (mg C L^{-1})
FEO1	Bruto	NaCl	4	0,26	2,539	2,844	944,1	827,5
FEO2	Bruto	NaCl	4	7	2,539	0,104	944,1	650,1
FEO3	10%	NaCl	0,6	0,26	2,373	0,082	83,86	65,19
FEO4	10%	Na_2SO_4	0,6	0,26	2,403	2,21	83,86	89,76

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 5mL^{-1} , enquanto que a corrente mais elevada, de 7 A (que corresponde a 17mA cm^{-2}), foi adotada a partir da pesquisa de Catanho et al (2006), em que densidades de corrente elevadas (50mA cm^{-2}) foram utilizadas na degradação de corantes em efluentes da indústria têxtil (concentração de 30 mg L^{-1}).

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.

Na avaliação do COT, porém, conforme a Tabela 1, embora a cor tenha sido quase que totalmente removida, a presença de matéria orgânica persiste.

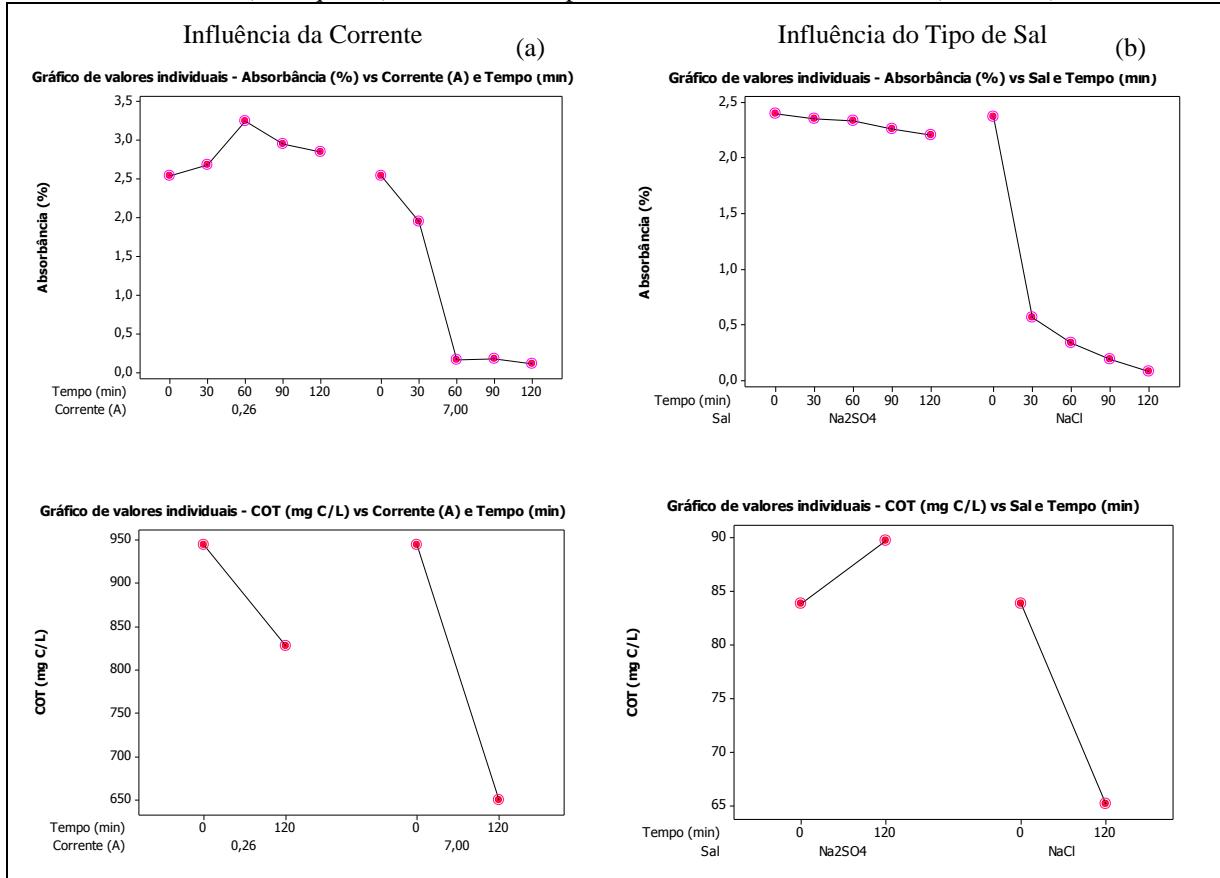
Os efeitos sinérgicos das variáveis adotadas nos ensaios foram avaliados na Figura 2 (a e b) e nas Tabelas 3 e 4.



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

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



Na avaliação das curvas da Figura 2 (b) e (c), e os gráficos na Figura 3 (b) onde o efeito do sal condutor foi avaliado, verifica-se que, a presença de cloreto na solução amplifica o efeito da FEO, possibilitando a remoção quase total da cor, porém, novamente as análises de COT indicam não haver mineralização completa do corante, chegando à CO₂ e H₂O, visto que a matéria orgânica persiste em solução.

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). Assim, a avaliação do efeito do sal foi realizada em função da toxicidade dos efluentes. No caso da utilização de cloreto de sódio, a formação do hipoclorito radical pode levar a formação de compostos organoclorados, possivelmente mais tóxicos que o contaminante inicial, sendo este o principal inconveniente quanto ao uso deste oxidante (VELLA & MUNDER). 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). Por isso o sulfato de sódio foi avaliado, porém, sem o efeito do cloro, será necessária uma avaliação da FEO em tempos maiores que 120 min para verificar a



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

possibilidade do tratamento do efluente e a remoção de cor.

Para os valores encontrados para o COT nos dois experimentos realizados, a ANOVA considerou que os efeitos dos parâmetros testados não foram significativos, devido ao pequeno número de valores usados para análise. As tabelas foram, portanto, omitidas.

Na Tabela 3 constam os valores da ANOVA dos resultados de Absorbância dos ensaios com Tempo e Corrente variado. Podemos observar que apenas a Corrente pode ser determinada como significativa na degradação da Rodamina B, pois possui um valor P menor que 0,05. A interação Corrente x Tempo não foi avaliada.

Tabela 3. ANOVA para influência da Corrente e do Tempo na Absorbância

Fonte	GDL	SQ	MQ	Teste F	Valor P
Corrente	1	87,161	871,609	8,90	0,041
Tempo	4	18,234	0,45586	0,47	0,761
Erro	4	39,180	0,97950		
Total	9	144,575			

Na Tabela 4 temos os a ANOVA dos resultados de Absorbância dos ensaios com os parâmetros Tempo e tipo de Sal variados. Pelo valor p (<0,05), apenas o tipo de Sal tem efeito significativo na degradação da Rodamina B. A interação Tempo x Sal não foi avaliada.

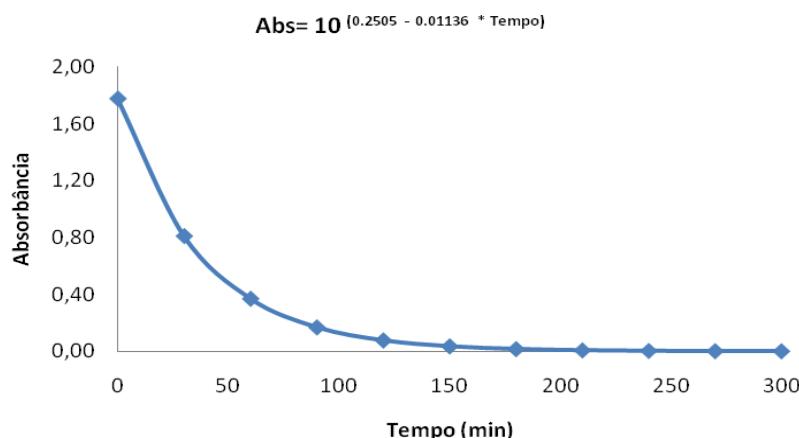
Tabela 4. ANOVA para influência do Tipo de Sal e do Tempo na Absorbância

Fonte	GDL	SQ	MQ	Teste F	Valor P
Sal	1	64,144	641,441	16,25	0,016
Tempo	4	20,372	0,50929	1,29	0,405
Erro	4	15,785	0,39461		
Total	9	100,300			

É possível aproximar os dados absorbância em função do tempo para o NaCl (Tabela 2) para um comportamento exponencial, assim podemos estimar um tempo para o fim da degradação da Rodamina-B.

Equação da Regressão: $\log_{10}(\text{Absorbância}) = 0,2505 - 0,01136 \text{ Tempo}$

Figura 4. Simulação da degradação do efluente FEO 3.





4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

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 são orgânicos, 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, assim, o efeito da corrente aplicada e do tipo de sal condutor utilizado foi avaliado através de análises em absorção molecular e COT e os dados foram analisados com ferramentas de estatística. O efeito da corrente é significativo, para a remoção de cor, porém, a concentração de COT foi reduzida em apenas 30%, indicando um gasto energético muito elevado e sem a eficiência esperada. 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, o COT, porém, foi reduzido em apenas 21%, sinalizando que não ocorreu a mineralização completa do composto orgânico.

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

- 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.
- BENVENUTI, T., RODRIGUES, M.A.S., ZIULZOSKI, A.L., BERNARDES, A.M., ZOPPAS-FERREIRA, J. Tratamento de efluentes de eletrodeposição de níquel por fotoeletrooxidação. *REM, Rev.Esc.Minas*, 65(3),349-356.
- 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
- GOLIMOWSKA, K., GOLIMOWSKI, J. UV-photooxidation as pretreatment step in organic analysis of environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, n. 325, p. 111-113, 1996.



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

KANG, S. F., CHEN, H. W., WANG, G. S. Catalyzed 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.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, C. S.; Planejamento de Experimentos. *Série Mongráfica Qualidade*, UFRGS, 2011.

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.

TORRESA, J. D. FARIAA, 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.