

AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA OXIDATIVO AVANÇADO APLICADO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ORGÂNICO RODAMINA-B

*Verônica Radaelli Machado*¹
*Simone Stülp*²

RESUMO

O tingimento industrial de gemas (ágatas) emprega quantidades consideráveis de corantes sintéticos, a maioria dos quais são muito estáveis em ambientes convencionais. Os efluentes tóxicos produzidos por esses processos contêm corantes orgânicos, tais como Rodamina-B e cristal violeta. O objetivo do presente estudo foi investigar a degradação fotoquímica (UV/H₂O₂) na oxidação e descoloração do corante Rodamina-B em efluente sintético bruto. A degradação fotoquímica foi realizada em escala piloto em reator de célula em fluxo equipado com uma lâmpada de mercúrio de 400 W em sistemas contendo uma e duas células de tratamento. A degradação fotoquímica produziu uma redução de 99,9% em valores de absorvância em ambos os sistemas. Conclui-se que a degradação fotoquímica representa uma possibilidade para o tratamento de efluentes resultantes do tingimento industrial de gemas.

Palavras-chave: Gemas. Processo oxidativo avançado. Corante sintético. Rodamina-B.

ABSTRACT

The industrial dyeing of gems (agates) employs considerable quantities of synthetic dyes, most of which are very stable in conventional environments. The toxic effluents produced by these processes contain organic dyes, such as Rhodamine-B and crystal violet. The aim of the present study was to investigate the photochemical degradation (UV/H₂O₂) in the degradation and decolorization of Rhodamine-B dye in the synthetic raw effluent. Photochemical degradation was carried out on a pilot-scale in a flow cell reactor fitted with a 400 W mercury lamp in systems with one and two cells. The photochemical degradation produced a 99.9% reduction in absorbance values in both systems. It is concluded that the photochemical degradation represents a possibility to treat effluents arising from the industrial dyeing of gems.

Keywords: Gems. Advanced oxidation process. Synthetic Dye. Rhodamine-B.

¹ Discente do Curso de Engenharia Ambiental da Univates, Bolsista de Iniciação Científica – Fapergs/PROBITI. <veveradaelli@hotmail.com>

² Docente do Curso de Química Industrial, do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento do Centro Universitário UNIVATES, Doutora em Engenharia de Materiais. <stulp@univates.br>

Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos – Química Industrial – Centro Universitário Univates, Avenida Avelino Tallini, 171 – Lajeado/ RS 95900-000 Fone (51) 3714-7000.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é reconhecido mundialmente pelas reservas de gemas de cor, destacando-se pela diversidade, em termos qualitativos e quantitativos. O Rio Grande do Sul representa um dos principais fornecedores dessas gemas para o mercado internacional em função de reservas e processamento de ágata e ametista, que totalizam mais de 95% da produção do estado, sendo também obtidos, em pequena escala, cristal de rocha, citrino, madeira fóssil, calcedônia, serpentino e jaspe (BARRETO *et al.*, 2008).

A atividade de mineração possui relação direta com a preservação ambiental, dado que a extração mineral ocasiona danos aos sistemas ambientais, sendo, portanto, necessária a adoção de tecnologias de aproveitamento adequadas para minimização do impacto ambiental ocasionado. Assim, os problemas ambientais estão, direta ou indiretamente, relacionados com a apropriação e uso de bens, produtos e serviços, suportes da sociedade de consumo (MILARÉ, 2004).

Para que as gemas produzidas se tornem cada vez mais atrativas são utilizados diversos processos de beneficiamento destas, dentre elas a ágata, antes de sua comercialização. Destaca-se o processo de tingimento, ao qual cerca de 90% dos geodos de ágata são submetidos, aumentando o seu valor comercial (CARISSIMI *et al.*, 2000).

A ágata, antes de ser comercializada, é submetida a vários processos de beneficiamento, tais como corte, lixamento, lavagem, queima, tingimento e polimento. Os métodos clássicos de coloração de ágatas foram desenvolvidos pelos alemães no século XIX e aplicados no RS desde o século XX. As ágatas são imersas em uma solução que contém íons metálicos ou sacarose, por exemplo, que após a impregnação em poros da gema ornamental são submetidos a tratamento térmico com a finalidade de fixação dos corantes (SILVA *et al.*, 2007).

No beneficiamento de gemas, os processos de tingimento e lavagem de gemas são as etapas onde há maior geração de poluentes e consumo de grande quantidade de água potável. Ressalta-se, ainda, a utilização de produtos químicos que podem alterar o pH natural de sistemas aquáticos, bem como alterar a cor da água (turbidez), a condutividade, elevar a concentração de sólidos suspensos e possível contaminação por metais pesados. As cores mais utilizadas no tingimento de ágatas são: azul, verde, vermelho, rosa, roxo e verde (SILVA *et al.*, 2007).

Nos processos contendo corantes inorgânicos observa-se que as cargas poluidoras estão associadas, principalmente, aos metais pesados, íon sulfato, nitrato e elevada carga orgânica, devido, principalmente, aos açúcares residuais no tingimento da cor preta (DAMBROS, 2008). No emprego de corantes orgânicos destacam-se aplicações dos corantes verde brilhante, cristal violeta e a Rodamina-B.

O efluente gerado por este processo é altamente nocivo, pois contém compostos complexos de difícil degradação em tratamentos convencionais, dentre eles pode-se citar: matéria orgânica, intensa coloração, particulados, óleos, graxas, e íons metálicos. Diante disso, o Laboratório do Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos – NEMP/ Univates vem buscando alternativas e desenvolvendo sistemas que visem à degradação de compostos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são uma alternativa eficaz na descontaminação de efluentes com alta carga de poluentes tóxicos. Trata-se de uma tecnologia que busca a mineralização (ALEBOYEH; OLYA; ALEBOYEH, 2008; REZENDE *et al.*, 2010) de compostos orgânicos transformando-os em substâncias inertes como compostos inorgânicos, dióxido de carbono e água (FERNÁNDEZ-ALBA *et al.*, 2002), de forma inversa ao que ocorre com métodos de tratamento que envolvem separação por fases, onde, muitas vezes, existe a geração de lodo.

No presente estudo foi utilizado o efluente sintético contendo o corante Rodamina-B e álcool etílico, ambos constituintes dos processos de tingimento de gemas, sendo que a caracterização do mesmo foi realizada por meio de medidas de pH, condutividade e espectrofotometria UV/Vis. Após esta caracterização foi realizada a aplicação do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂, avaliando a sua eficiência em termos de diferenças no reator de tratamento aplicado.

2 METODOLOGIA

Na realização deste estudo, os experimentos efetuados foram feitos com o corante orgânico Rodamina-B (Vetec), sendo este o efluente sintético de tingimento de gemas estudado. Na etapa de otimização de tratamento deste efluente sintético fez-se o uso de dois sistemas de tratamento oxidativo avançado em fluxo ascendente, com sistema contendo uma célula e duas células em série de tratamento oxidativo. O material utilizado para a montagem do sistema foram células de vidro confeccionadas sob medida, tubo de quartzo e filamento de lâmpada de vapor de mercúrio de alta

pressão (Osram HQL 400 W). O Reator foi construído pelo Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos – NEMP/ UNIVATES.

O efluente sintético utilizado nos processos foi uma solução do Rodamina-B na concentração de 20 mg/L com adição de 10% de álcool etílico P.A. (simulando o efluente real gerado na indústria de processamento de tingimento de ágatas), e para o tratamento foi adicionado 20 mL/L do agente oxidante peróxido de hidrogênio P.A.. O sistema estudado foi montado de duas formas distintas, uma contendo uma célula fotoquímica feita de vidro sob medida, contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W de potência, onde seu bulbo original foi substituído por um tubo de quartzo para permitir uma máxima permeação de radiação UV (Figura 1). Em um segundo sistema foram utilizadas duas células fotoquímicas iguais com os mesmos componentes e funções da primeira, sendo então um sistema em série onde uma célula fica acima e a outra abaixo (Figura 2). Estas células ficam isoladas em um compartimento de aço que permite o isolamento da radiação UV, evitando o contato do operador com a radiação durante a execução do tratamento. As células fotoquímicas utilizadas possuem as seguintes dimensões: altura (A) de 10,5 cm e diâmetro interno (D) de 6,5 cm, sendo que o tubo de quartzo utilizado possui as seguintes dimensões: altura (A) de 16 cm e diâmetro (D) de 5,5 cm, e a lâmina do efluente exposta à radiação UV possui 0,5 cm (Figura 3). O fluxo ascendente é realizado por força da gravidade (vazão aproximada de 6 L/h), onde o efluente fica armazenado em um barrilete a uma altura adequada, permitindo que o mesmo passe pelo sistema em fluxo ascendente, salientando que o efluente passou duas vezes consecutivas pelo sistema para avaliação da eficiência de tratamento.

O monitoramento dos tratamentos foi realizado por coletas de amostras do efluente sintético bruto e amostras do efluente após o primeiro e segundo tratamentos. O pH das amostras foi caracterizado com o pHmetro 827 pH Lab – METROHM, a condutividade pelo Condutivímetro 856 –METROHM e a absorvância pelo Espectrofotômetro UV/VIS 100 Bio - VARIAN ($\lambda = 553$ nm). Ainda, foram realizadas avaliações toxicológicas por meio de metodologia utilizando sementes de *Lactuca sativa* (GARCIA *et al.*, 2009).

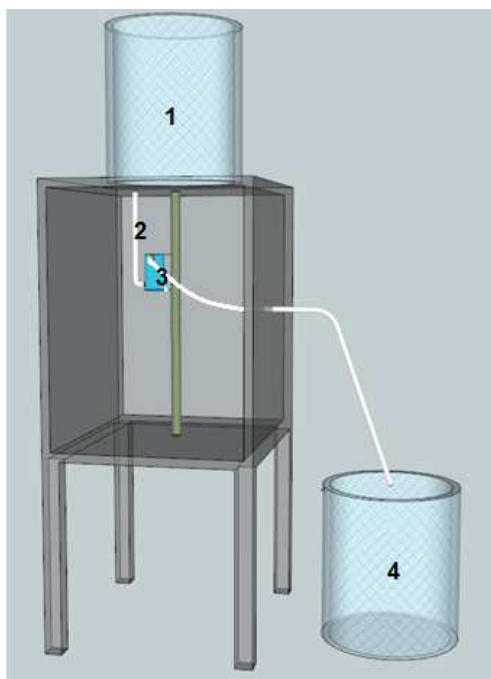


Figura 1 – Esquema do reator no experimento com uma célula: (1) Bombona de armazenamento de efluente, (2) tubulação, (3) célula, (4) bombona de captação final do efluente tratado.

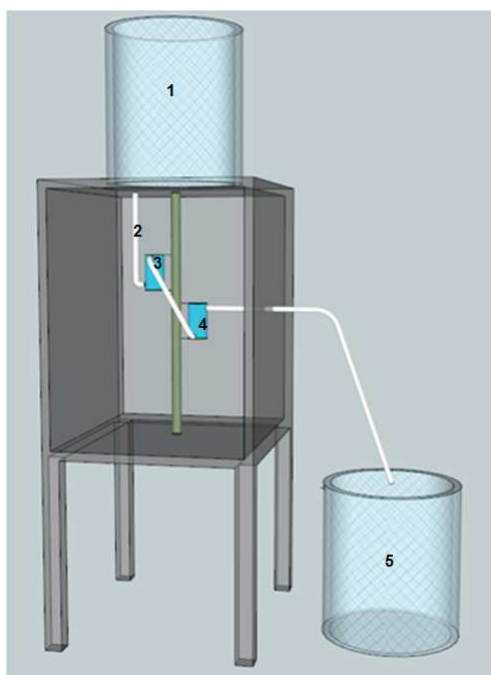


Figura 2 – Esquema do reator no experimento com duas células em série: (1) Bombona de armazenamento de efluente, (2) tubulação, (3) célula 1, (4) célula 2, (5) bombona de captação final do efluente tratado.

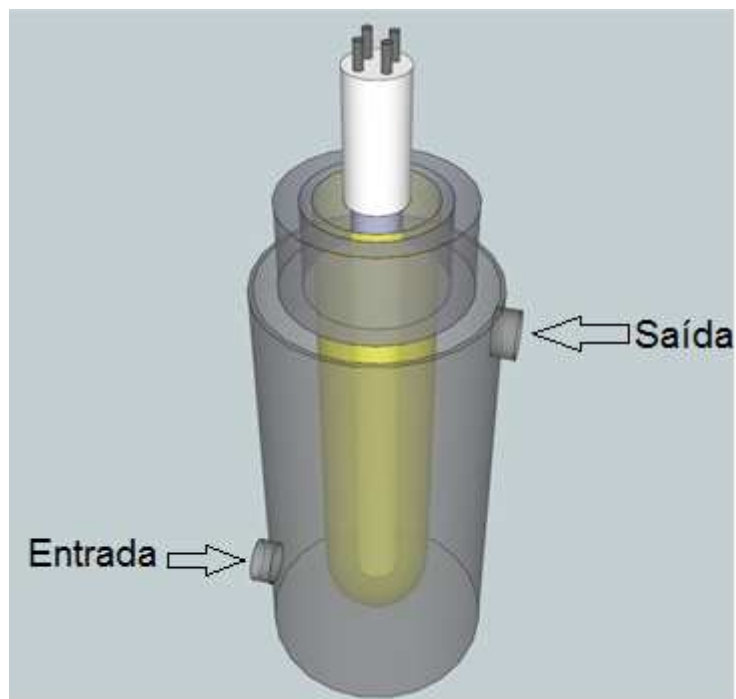


Figura 3 – Esquema da célula fotoquímica utilizada nos tratamentos em fluxo ascendente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos experimentos realizados com o sistema contendo uma célula de tratamento estão apresentados na Tabela 1 e os resultados obtidos com as duas células em série seguem na Tabela 2.

Tabela 1 – Resultados de pH e condutividade com o sistema contendo somente uma célula de tratamento

Amostras	pH	Condutividade mS/cm⁻¹
Bruto	4,8	15,41
Tratado 1	3,2	268,63
Tratado 2	3,1	233,53

Tabela 2 – Resultados de pH e condutividade com o sistema contendo duas células de tratamento

Amostras	pH	Condutividade mS/cm^{-1}
Bruto	4,17	21,29
Tratado 1	2,9	292,6
Tratado 2	2,5	326,8

Os resultados espectrofotométricos em relação aos dois procedimentos avaliados neste estudo são apresentados nos Gráficos 1 e 2. Nestes gráficos são avaliadas as regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético.

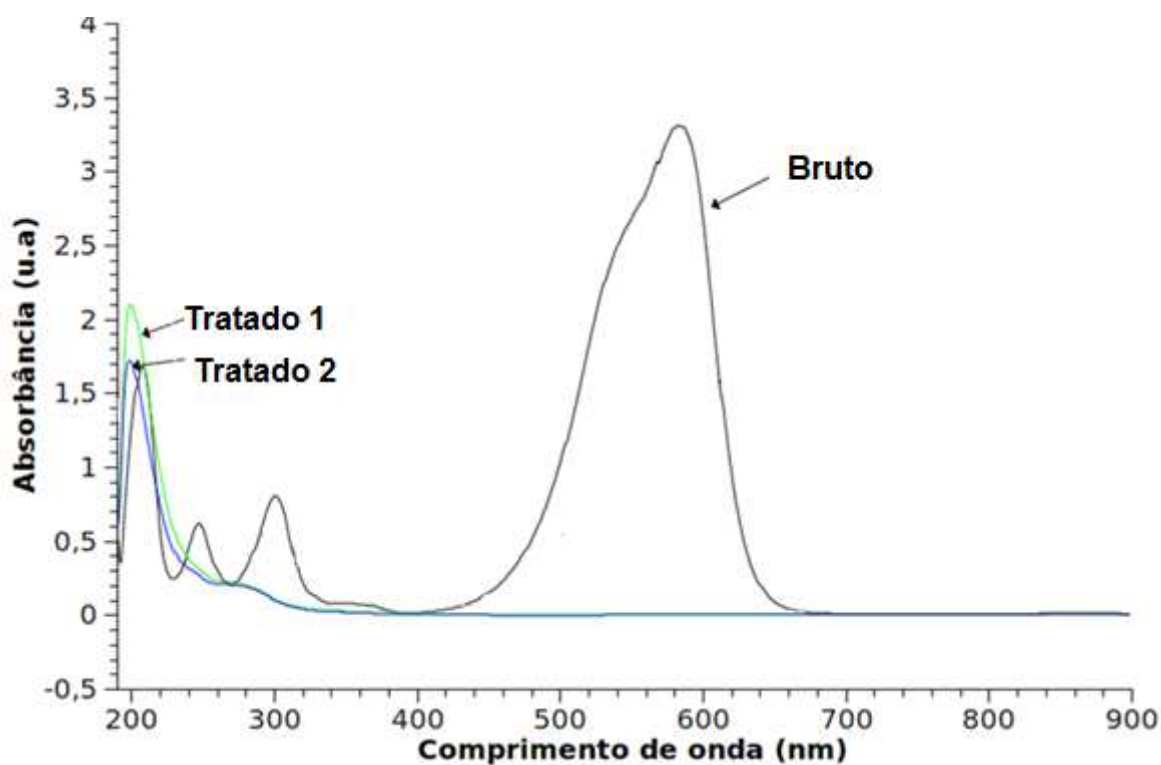


Figura 5 – Varredura espectrofotométrica dos efluentes bruto e tratado referente ao experimento com uma célula de tratamento.

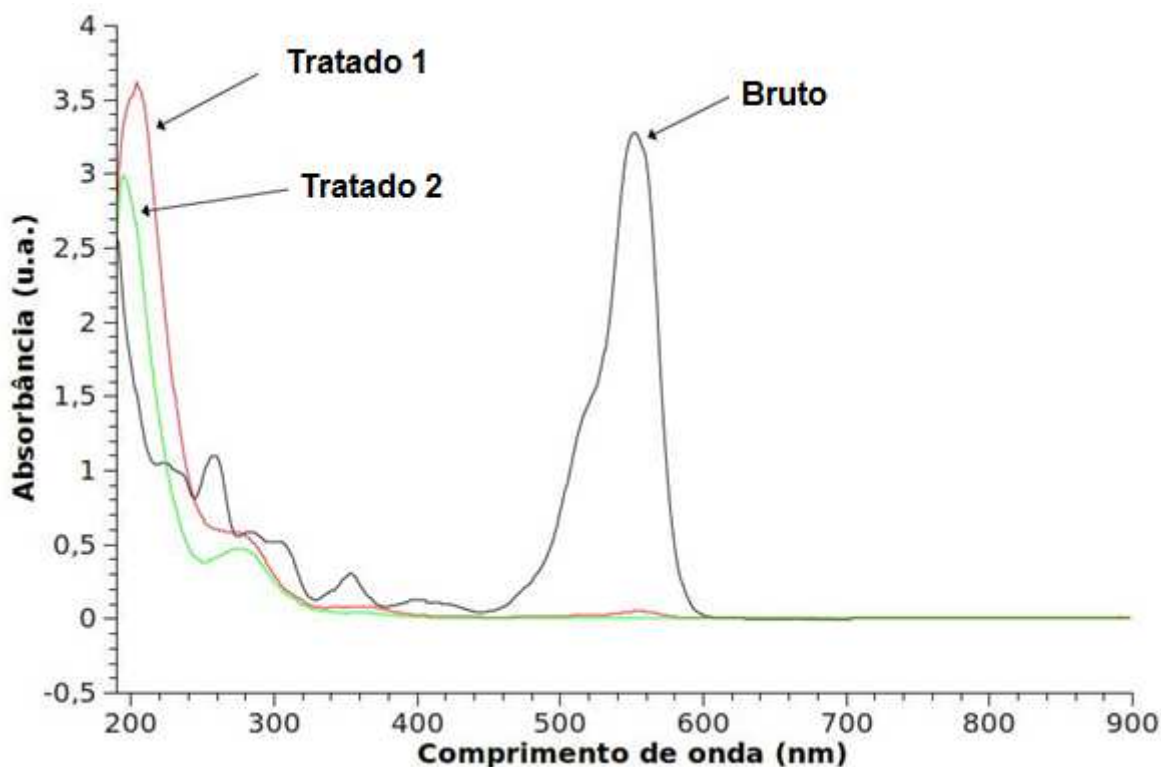


Figura 6 – Varredura espectrofotométrica dos efluentes bruto e tratado referente ao experimento com duas células de tratamento em série.

Com base nos resultados apresentados anteriormente, observou-se que ambos os experimentos foram eficientes, salientando que para aquele em sistema em série houve maior incremento da condutividade, indicando maior número de quebras de ligações das moléculas orgânicas presentes no sistema. Ainda, ambos os tratamentos, na avaliação espectrofotométrica UV/Vis em relação aos valores de absorbância no comprimento de onda $\lambda = 553$ nm, alcançaram 99,9% de redução da coloração, sendo que na Figura 4, tem-se o aspecto visual do efluente sintético bruto e após o tratamento fotoquímico aplicado. Além disso, verifica-se que comparando o efluente antes e após o Tratamento 1 e 2 há a diminuição das bandas de absorbância na faixa de comprimento de onda de 250 a 360 nm, incluindo-se nesta faixa comprimento de onda característico de compostos fenólicos, por exemplo (ZANELLA *et al.*, 2010). Conseqüentemente, após a aplicação dos tratamentos, há o aumento de bandas em regiões próximas de 210 nm, característica de compostos orgânicos em geral.

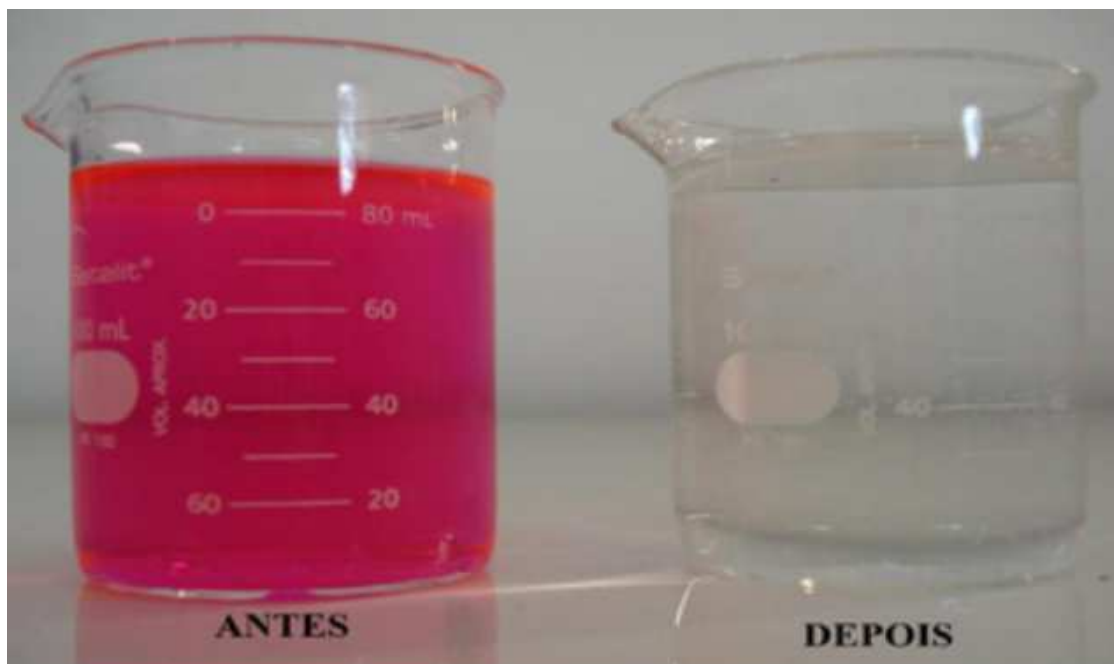


Figura 7 – Aspecto visual do efluente sintético antes e após o tratamento de fotodegradação.

Em relação aos ensaios de toxicidade realizados com sementes de *Lactuca sativa*, não houve germinação das sementes analisadas, demonstrando o caráter tóxico do efluente tanto em seu estado bruto bem como após o tratamento de fotodegradação proposto. Esta toxicidade pode ser explicada pela mineralização incompleta ocorrida, bem como pela presença de álcool etílico no sistema. Em estudos anteriores realizados com o mesmo corante (Rodamina-B), como efluente sintético, submetido a processo UV/H₂O₂, porém em solução aquosa sem a presença de álcool etílico, houve diminuição da toxicidade após o tratamento de fotodegradação (MACHADO; STÜLP, 2010), demonstrando que este possui papel fundamental no efeito tóxico deste tipo de efluente. Em etapas posteriores da pesquisa, estão sendo analisados efluentes tratados com sistema em fluxo ascendente com vazões de 30 L/h, com auxílio de bomba de recirculação, bem como efluentes reais provenientes do tingimento de gemas. Ainda, caracterizações cromatográficas estão sendo realizadas, juntamente de avaliações de teor de carbono orgânico total e nitrogênio total nos efluentes antes e após o tratamento de fotodegradação.

4 CONCLUSÃO

Com base nestes resultados, concluiu-se que o agente oxidante peróxido de hidrogênio é eficaz na degradação de cor do efluente sintético de tingimento de gemas em conjunto com a radiação UV. A atuação da radiação UV e o agente oxidante é efetiva, pois reduziu visivelmente a cor do efluente sintético, sendo que a redução de pH está relacionada às reações ocorridas durante o processo oxidativo avançado, sendo necessário sua correção antes do descarte final do efluente. Em relação à condutividade, seu aumento é característico em tratamentos avançados de oxidação, em processos onde ocorre mineralização parcial dos compostos.

O sistema com duas células mostrou-se mais eficiente em função de avaliações de condutividade do sistema, porém como o sistema é eletrointensivo, este deve ser melhor investigado, já que em termos de coloração houve resultados iguais para ambos os sistemas, sendo necessárias análises complementares para indicação do melhor processo de tratamento para efluentes provenientes do tingimento de gemas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao auxílio financeiro da FAPERGS e do CNPq.

REFERÊNCIAS

ALEBOYEH, A.; OLYA, M. E.; ALEBOYEH, H.; Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Chem. Eng. J.* p. 137, 518. Amsterdam, 2008.

BARRETO, S. B., BITAR, S.M. Gemas do Brasil. in *Taller Ibero Americano De Reúso de Minerales Y Apoyo A La Yequña Minería*, v. 1, p. 1-20, 2008.

CARISSIMI, E., PIZZOLATO, T.M., ZOCH, A., MISTURA, C., MACHADO, E.L., SCHNEIDER, I.A.H. Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. In: MASSACCI, P (editor). *Developments in mineral processing*, Vol. 13: Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, July 23-27, 2000, Rome, Italy. Amsterdam: Elsevier; p. C12b-9-13, 2000.

DAMBROS, V. S.; *Processo de tingimento de ágatas: medidas de produção mais limpa e estudos de detoxificação do efluente*. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul, 2008.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; HERNANDO, D.; AGÜERA, A.; CÁCERES, J.; MALATO, S.; Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Res.* v. 36, p. 4255-4262, 2002.

GARCIA, J. C. et al. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 20, p. 1589-1597, 2009.

MACHADO, V.R., STÜLP, S. Avaliação do processo de oxidação em fluxo de efluente sintético proveniente do tingimento de gemas contendo o corante Rodamina-B. *Revista Destaques acadêmicos*, v. 2, n. 4, p. 39-47, 2010.

MILARÉ, E. *Direito do Ambiente*. 3. Ed. São Paulo: Revista dos Tribunais, 2004.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; LANZA, M. R. V. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. *Química Nova*, v. 33, p. 1088-1092, 2010.

SILVA, R. A., PETTER, C.O., SCHNEIDER, I. H. Avaliação da pedra da coloração artificial de Ágatas. *Ver. Esc. Minas. Ouro Preto* v. 60, n. 3, p. 337-482, julho/ setembro 2007.

ZANELLA, G. et al. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reúso. *Química Nova*, v. 33, p. 1039-1043, 2010.