

APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FENTON SEGUIDO DE OZONIZAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE REAL CONTENDO CORANTES PROVENIENTE DE INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DE ÁGATAS

APPLICATION OF THE ADVANCED OXIDATION PROCESS FENTON FOLLOWED BY OZONATION FOR TREATMENT OF AGATE PROCESSING INDUSTRY DYEING EFFLUENT

Yasmin Vieira¹, Clóvia Marozzin Mistura², Edson Luiz Foletto³.

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas – Departamento de Química, Avenida Roraima, Bairro Camobi, 97105-900 – Santa Maria– RS – Brasil. E-mail: y.cortinavieira@gmail.com

² Universidade de Passo Fundo, Instituto de Ciências Exatas e Geociências, Área de Química, BR 285, Bairro São José, 99001-970 - Passo Fundo – RS – Brasil. E-mail: clovia@upf.br

³ Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química, Avenida Roraima, Bairro Camobi, 97105-900 – Santa Maria– RS – Brasil. E-mail: efoletto@gmail.com

RESUMO

O Estado do Rio Grande do Sul possui significativa presença de ágata. Dada a relevância econômica, a ágata bruta passa por processos de beneficiamento, buscando-se agregar valor, como o tingimento com corantes. Os efluentes então gerados acabam adquirindo maior complexidade - passando a ser de difícil tratamento, muitas vezes não respondendo aos métodos convencionais. Foi estudada a eficiência da reação de Fenton homogênea, como Processo Oxidativo Avançado (POA). O tratamento demonstrou ser um método eficiente na remoção de cor, entretanto, não foi capaz de remover os índices mínimos necessários de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente. Ainda assim, considerando-se as condições experimentais, a reação de Fenton pode ser considerada um método de aplicabilidade promissora na indústria de tingimentos de gemas. O efluente, então, foi submetido a ozonização, alcançando os parâmetros mínimos exigidos pela legislação vigente para lançamento em corpos hídricos.

Palavras-chave: POA, Fenton, Corante, Ágata, Efluentes.

ABSTRACT

The State of Rio Grande do Sul has a significant presence of agate. Given the economic relevance, the raw agate goes through processes of beneficiation, seeking to add value, such as dyeing with organic dyes. The effluents generated then become more complex - becoming difficult to treat, often not responding to conventional methods. The efficiency of the homogeneous Fenton reaction as an Advanced Oxidative Process (POA) was studied. The treatment proved to be an efficient method to remove color, however, it was not able to remove the minimum necessary Chemical Oxygen Demand (COD) levels of the effluent. Still, considering the experimental conditions, the Fenton reaction can be considered a promising method for real application in the gem-dyeing industry.

Keywords: journal, indexed, engineering, sciences, mathematics.

1. INTRODUÇÃO

O Estado do Rio Grande do Sul (RS) é caracterizado pela presença de variados materiais gemológicos, entre eles, a ágata. Este mineral ocorre em cavidades denominadas geodos, que têm dimensões variadas, desde alguns centímetros até dois a três metros de comprimento. Apesar da importância econômica que as gemas representam, o setor ainda apresenta muitos problemas. A maior parte da produção é exportada sem beneficiamento, ou seja, gemas brutas e os objetos produzidos nas

indústrias de beneficiamento, em sua maioria não apresentam inovações (JUCHEM *et al.*, 2009). Buscando-se agregar valor, as gemas brutas passam por processos físicos, como tratamento térmico e químicos, como tingimento (SILVA, PETTER e SCHNEIDER, 2007).

A ágata, de composição majoritária de SiO₂, possui como característica uma estrutura porosa, que permite a penetração e absorção de corantes. Estes materiais que conferem cor são caracterizados pela sua capacidade de absorver e emitir luz na região do visível (400 a 700 nm) (Figura 1). O tingimento pode ser por corantes classificados como inorgânicos e orgânicos. Dentre os corantes orgânicos destaca-se o vermelho sangue (sistema com Rodamina B e laranja básico 2 a 70 e 30% respectivamente). O uso de corantes, apesar de agregar valor à gema, acaba por elevar a carga orgânica presente nos efluentes oriundos do processo, dificultando o tratamento das águas residuais (SILVA; SCHNEIDER, 2015; CARISSIMI *et al.*, 2000).

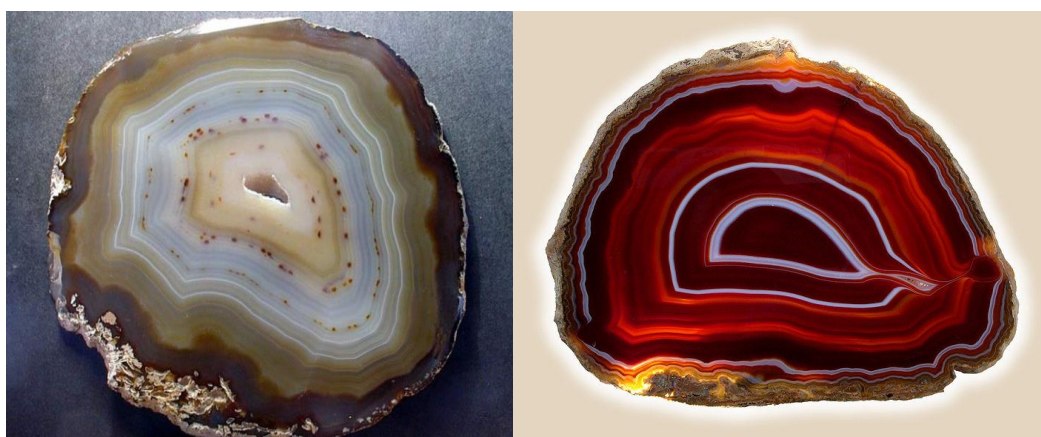


Figura 1: Geodos de ágata cortada, bruto e tingida na cor vermelha.
Fonte: acervo pessoal.

A escolha da tecnologia mais adequada para o tratamento de um efluente depende da caracterização de potenciais compostos poluidores presentes, buscando-se atender parâmetros de lançamento em corpo hídrico. As técnicas de tratamento mais utilizadas são: neutralização, filtração e centrifugação, precipitação química, oxidação/redução química, coagulação ou floculação e sedimentação ou flotação e tratamento biológico (VON SPERLING, 2000). O tratamento de efluentes do processo oriundo de tingimento de ágatas consiste em processos físico-químicos, como ajustes de pH, floculação e decantação e uso de hipoclorito de sódio (NaOCl) para remoção de cor (SANTOS, 2017). Entretanto, os tratamentos convencionais muitas vezes não são eficazes ou acabam por gerar intermediários indesejados (BARROS *et al.*, 2006). Um processo capaz de, além de remover a cor, de realizar oxidação de compostos orgânicos complexos produzindo moléculas mais simples é baseado na geração de hidroxila radicalar (HO•), caracterizando um Processo Oxidativo Avançado (POA) (SILVA e SCHNEIDER, 2015). O objetivo deste trabalho foi verificar a eficiência do POA Fenton seguido de ozonização na remoção de cor e Demanda Química de Oxigênio (DQO) de um efluente real com corante vermelho sangue, coletado em uma indústria de beneficiamento de ágatas no Município de Soledade.

2. METODOLOGIA

Para esta etapa utilizaram-se amostras de um efluente simulado contendo 20 mg.L⁻¹ do corante do processo de tingimento chamado vermelho sangue, composto de 30% Laranja Básico 2 e 70% de RhB. Os corantes utilizados na pesquisa foram adquiridos da Merck® (Figura 2). Foi realizada uma varredura para obtenção do comprimento de onda de maior absorção das soluções dos corantes, sendo para RhB em 555 nm e para Laranja Básico 2 em 457 nm.

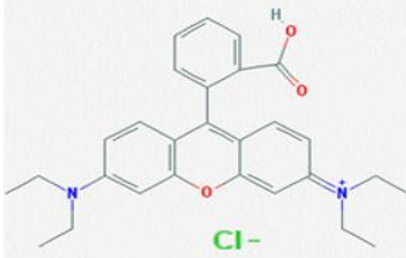
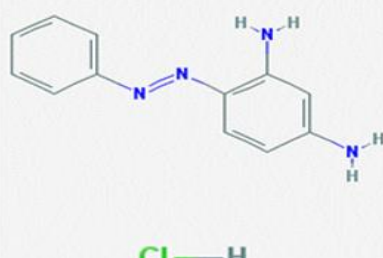
<p>Rodamina B</p> <p>CI n.º. 45170</p> <p>CAS n.º. 81-88-9</p> <p>Massa molar: 479.017 Da</p> <p>λ_{max}= 555 nm</p>	<p>Vermelho (sangue)</p> <p>(70% RhB e 30% BO)</p> <p>CI n.º. 11270</p> <p>CAS n.º. 532-82-1</p> <p>Massa molar: 248.714 Da</p> <p>λ_{max}= 457 nm</p>
RhB	BR (RhB + BO)
	

Figura 2: Propriedades dos corantes utilizados.
 Fonte: Adaptado de Mistura, Schneider e Vieira (2019).

Foi construída uma curva de calibração na faixa de 0 a 20 mg.L⁻¹ para os corantes em solução alcoólica (4% v/v de álcool combustível etílico), para acompanhamento da descoloração ao longo do processo. Para verificar a degradação dos corantes e demais substâncias orgânicas presentes no efluente, foi analisada a Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DQO é um parâmetro indicador de compostos oxidáveis em águas residuais e superficiais, através de um processo de forte oxidação química (AQUINO, SILVA e CHERNICHARO, 2006). A técnica de DQO realizada foi a colorimétrica, proposta por Bueno (2009), que consiste na medida indireta dos equivalentes redutores na amostra. Construiu-se uma curva de calibração, com o uso de KHP (hidrogenoftalato de potássio, C₈H₅O₄K) como padrão, dado conhecimento que através da equação da oxidação do KHP pode-se dizer que 1 mg.L⁻¹ de KHP exerce uma DQO teórica de 1,176 mg O₂.L⁻¹. A determinação da DQO foi realizada antes e depois do tratamento dos efluentes por Processo Fenton homogêneo.

Os íons Ferro utilizados para realização da reação de Fenton foram obtidos a partir de sulfato ferroso (Fe₂SO₄.7H₂O), Dinâmica®. O álcool etílico foi adquirido de Nuclear®. Hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), usados em ajustes de pH da Sigma-Aldrich Co®.

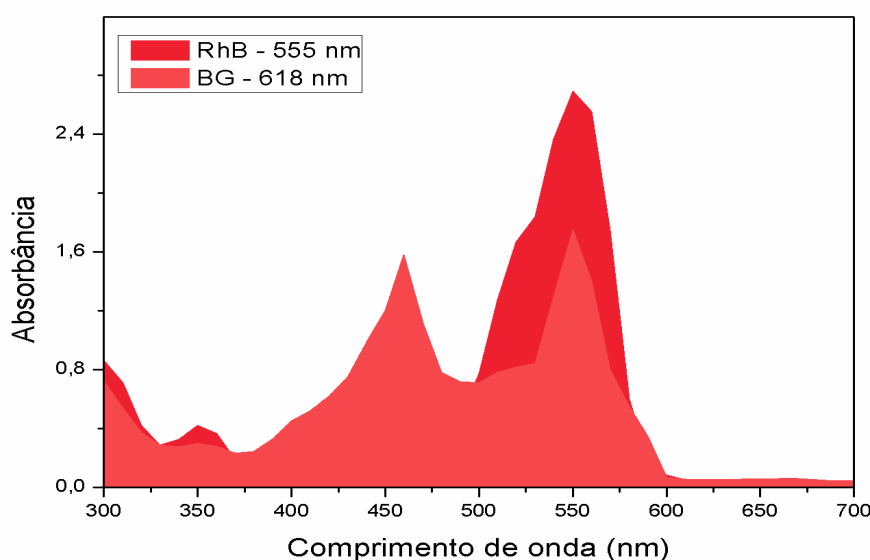


Figura 3: Espectro de absorção dos corantes utilizados. Fonte: Adaptado de Mistura, Schneider e Vieira (2019).

O espectro de absorção de uma solução aquosa com 4% de álcool etílico (v/v) contendo os 2 corantes na concentração de 20 mg.L⁻¹ foi varrida por espectrofotometria (300 a 700 nm) e é demonstrado na Figura 3. Os resultados para descoloração foram monitorados no comprimento de onda de máxima absorvância da RhB (554 nm), devido aos picos de absorção serem sobrepostos nesta região, ou seja, de maior representatividade.

Os processos foram realizados em reator de capacidade de 2 L, conforme Figura 4.

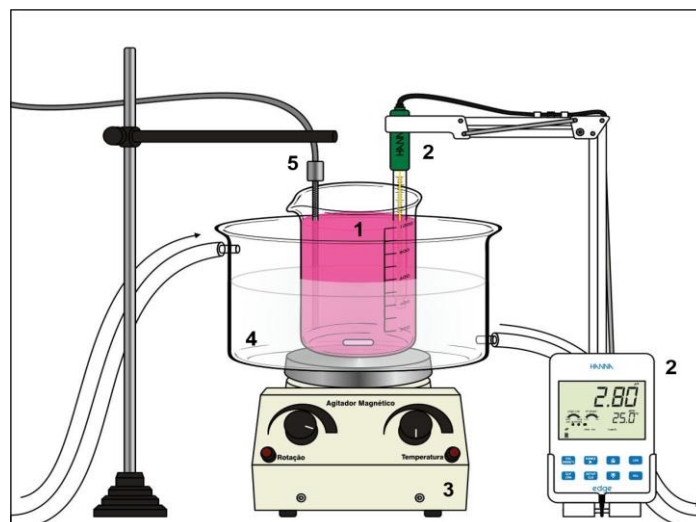


Figura 4: Esquema de reator empregado para realização dos experimentos. Onde: 1) reator contendo o efluente, 2) pHmetro (Hanna®), 3) agitador magnético, 4) banho termostático e 5) termômetro. Fonte: Elaborado pelos autores.

A concentração do catalisador foi de 0,4 g.L⁻¹ e 10 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (30% m/v) para cada 50 mg.L⁻¹ de concentração inicial de corante, adicionados no início de todos os experimentos – valores otimizados de experimentos anteriores. A temperatura foi mantida em 25 °C, enquanto que o pH foi mantido entre 2,5 e 3,0. Os processos foram monitorados por 48 h. Posterior ao tratamento por reação de Fenton, o efluente foi submetido a ozonização, com uma vazão de 10 mL.min⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do efluente real

O efluente real (duas amostras, coletadas em dias e horários diferentes) foi cedido por uma indústria de beneficiamento de ágatas do município de Soledade. As características das amostras são apresentadas a seguir, na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização de duas amostras de efluente real.

Parâmetro	Amostra 1	Amostra 2
Cor	Rosa escuro	Rosa escuro
pH	3,1	2,9
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	0,27	0,32
Álcool (%)	3	4
DQO (mg.L ⁻¹)	18,580	17,978
RhB (mg.L ⁻¹)	780	724
CV (mg.L ⁻¹)	550	498
VS (mg.L ⁻¹)	720	684
VB (mg.L ⁻¹)	685	623

3.2. Descoloração

Ambas as amostras foram monitoradas por 48 h, de 2 em 2 h até atingir 12 h e assim sucessivamente. No gráfico abaixo (Figura 5) pode-se observar o comportamento da reação em relação a eficiência de descoloração do efluente ao longo do tempo monitorado. A amostra 1 teve 31% de sua cor removida nas primeiras 12 h, atingido 65 % nas próximas 12 h e 79,7 % ao final das 48 h. Já para a amostra 2 a eficiência de remoção de cor foi de 32 % nas primeiras 12 h, 61 % em 24 h e 85,8 % ao final das 48 h. Os processos foram monitorados por 12 h adicionais às 48, entretanto, não houve mudanças nos percentuais. A reação de Fenton já é conhecida pela sua eficiência na remoção de cor quando aplicada aos mais diversos tipos de efluentes, conforme já descrito na literatura por Barros *et al.* (2006); Bilinska, Gmurek e Ledakowicz (2015); Grandó, Diehl e Mistura (2016); Kuo (1992); Nidheesh, Gandhimathi e Ramesh (2013); Rodrigues (2015); Solozhenko, Soboleva e Goncharuk (1995) dentre outros.

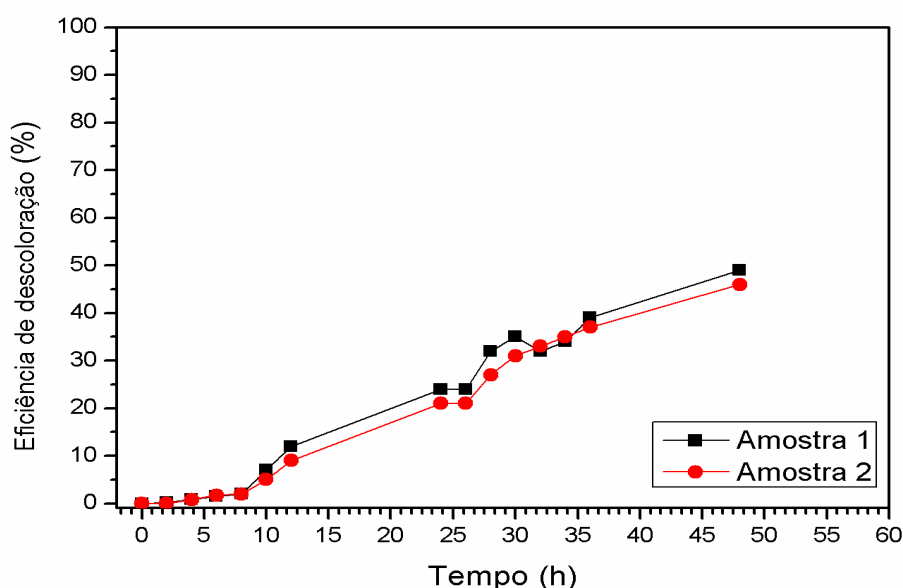


Figura 5: Eficiência de remoção de cor dos efluentes no tempo. Fonte: Os autores.

3.3. Remoção da DQO

A remoção de DQO pelo processo Fenton nas amostras foi monitorada em mesmos intervalos de tempo que a remoção de coloração. Para a amostra 1 a remoção foi de 12% em 12 h, 24 % em 24 h e 49 % ao final das 48 h. Para a amostra 2 em tempos de 12, 24 e 48 h a remoção foi de 9, 21 e 46 %, respectivamente. A menor eficiência na remoção da DQO em relação a remoção de cor do efluente era esperada, considerando-se a caracterização do efluente, já que este é composto de diversos corantes orgânicos e álcool etílico 4% (v/v). No gráfico abaixo (Figura 5) pode-se observar os demais percentuais de eficiência de remoção de DQO ao longo do tempo monitorado. Assim como para a obtenção de dados acerca da eficiência de remoção de coloração o processo de remoção de DQO também foi monitorado por 12 h adicionais às 48 iniciais e não foi observado aumento ou diminuição nos índices obtidos.

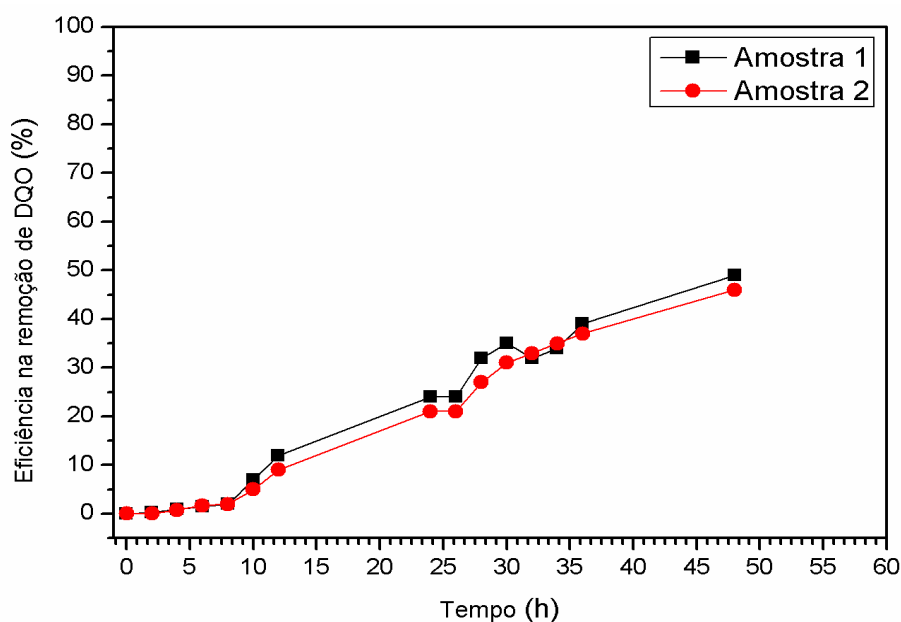


Figura 5: Eficiência na remoção da DQO pelo tempo. Fonte: Os autores.

3.4. Ozonização como tratamento suplementar

Posterior a obtenção e avaliação dos resultados através do tratamento pelo POA Fenton, adotou-se a ozonização como auxiliar para o tratamento do efluente - podendo ser considerada como uma etapa de polimento. O efluente foi submetido a ozonização durante 4 h. Abaixo, na Tabela 2, são demonstrados os resultados finais obtidos e as condições mínimas estabelecidas pela legislação vigente (RS, 2017).

Tabela 2: Comparação entre os parâmetros fixados pela legislação e os resultados finais obtidos.

Parâmetro	CONSEMA 355 (RS, 2017)	Resultado obtido	
		Amostra 1	Amostra 2
Cor	Não deve conferir mudança de coloração ao corpo hídrico receptor	Sem coloração	Sem coloração
Odor	Livre de odor desagradável	Inodora	Inodora
pH	Entre 6,0 e 9,0	8,2	8,3
Temperatura	40 °C	25 °C	25 °C
DQO	Eficiência mínima de 75% de remoção	81%	79%

Fonte: elaborado pelos autores.

4. CONCLUSÕES

O POA Fenton se mostrou eficiente na remoção de coloração nas condições deste experimento para efluente real de tingimento de ágatas, com elevadas concentrações de corantes. Entretanto, a eficiência de remoção de DQO foi relativamente baixa, não adequando-se às exigências mínimas para lançamento de efluentes em corpos hídricos no Estado do Rio Grande do Sul (RS, 2017). Quando seguido por ozonização, o processo global foi capaz de diminuir a carga orgânica desta classe de águas residuais, adequando os parâmetros monitorados.

5. REFERÊNCIAS

AQUINO, S. F. d.; SILVA, S. d. Q.; CHERNICHARO, C. A. d. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295, 2006. Disponível em: < <http://repositorio.ufop.br/handle/123456789/6455> >. Acesso em: 24 mar. 2018.

BARROS, A. L.; PIZZOLATO, T. M.; CARISSIMI, E.; SCHNEIDER, I. A. H. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 1, p. 87-90, 2006. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.04.004> >. Acesso em: 22 jan. 2009.

BILINSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Application of Advanced Oxidation Technologies for Decolorization and Mineralization of Textile Wastewaters. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 18, n. 2, p. 185-194, 2015. Disponível em: < <https://www.degruyter.com/view/j/jaots.2015.18.issue-2/jaots-2015-0202/jaots-2015-0202.xml> >. Acesso em: 06 Jul. 2018.

CARISSIMI, E. *et al.* **Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. Developments in mineral processing. Waste Treatment and Recycling (Effluents Treatment)**: Elsevier. 13: C12b-9-C12b-13 p. 2000.

GRANDO, C. N.; DIEHL, M. J. G.; MISTURA, C. M. Treatment of Wastewater Containing Rhodamine by Advanced Oxidation Process (AOP): Fenton, Photo-Fenton and Ozonation. **Tche Quimica**, v. 13, n. 26, p. 154, 2016. Disponível em: < <http://www.deboni.he.com.br/Periodico26.pdf> >. Acesso em:

JUCHEM, P. L.; BRUM, T. M. M. d.; FISCHER, A. C.; LICCARDO, A.; CHODUR, N. L. **POTENCIAL GEMOLÓGICO DA REGIÃO SUL DO BRASIL. I Seminário sobre Design e Gemologia de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul**. Soledade, RS: CT Pedras 2009.

KUO, W. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **Water Research**, v. 26, n. 7, p. 881-886, 1992. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135492901927> >. Acesso em: 12 jan. 2014.

MISTURA, C. M.; SCHNEIDER, I. A. H.; VIEIRA, Y. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dyes in Water/Alcohol Solution Used by the Brazilian Agate Industry. **Geomaterials**, v. 9, n. 1, p. 29-39, 2019. Disponível em: < <https://www.scirp.org/Journal/PaperInformation.aspx?PaperID=90044> >. Acesso em: 21 jan. 2019.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2099-2132, 2013. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z> >. Acesso em: 13/05/2018.

RODRIGUES, A. C. **Tratamento de efluente do tingimento de ágatas por processo oxidativo avançado: técnica Fenton para degradação de Rodamina B**. 2015. 43 p. Graduação (Engenheiro Ambiental). INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE ENGENHARIA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). Constituição (2017). **Resolução nº CONSEMA 355, de 19 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.** Resolução CONSEMA Nº 355/2017. PORTO ALEGRE, 2017.

SANTOS, C. R. d. **Integração dos processos fenton e adsorção para o tratamento de efluentes do tingimento de ágatas contendo o corante rodamina B.** 2017. 111 p. Doctorate (Doctorate). ESCOLA DE ENGENHARIA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL Acesso em: 18 jan. 2019.

SILVA, R. d. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Rem: revista escola de minas**, v. 60, n. 3 (jul./set. 2007), p. 477-482, 2007. Disponível em: < <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/21034> >. Acesso em: 08 jan. 2017.

SILVA, R. d. A.; SCHNEIDER, I. A. H. Geração de Resíduos no Processamento de Ágatas. **Revista de Engenharia Civil IMED**, v. 2, n. 1, p. 11-16, 2015. Disponível em: < <https://seer.imed.edu.br/index.php/revistaec/article/download/778/581> >. Acesso em: 10 jan. 2018.

SOLOZHENKO, E.; SOBOLEVA, N.; GONCHARUK, V. Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. **Water Research**, v. 29, n. 9, p. 2206-2210, 1995. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004313549500042J> >. Acesso em:

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Efluentes.** 2000. p. Tese de Doutorado, DESA/UFMG, Minas Gerais, Brasil