

TRATAMENTO DE EFLUENTES SIMULADOS CONTENDO ÍONS CIANETO DA INDÚSTRIA DE TINGIMENTO DE ÁGATAS

TREATMENT OF SIMULATED EFFLUENTS CONTAINING CYANIDE IONS FROM THE AGATE DYEING INDUSTRY

Vitor Mateus Petry¹, Clóvia Marozzin Mistura², Yasmin Vieira³, Edson Luiz Foletto⁴

¹Curso de Química Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Geociências, da Universidade de Passo Fundo.
E-mail: 106141@upf.br

²Universidade 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

³Universidade 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

⁴Universidade 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 Rio Grande do Sul é responsável por grande parte da extração de geodos de ágatas do mundo. A ágata é caracterizado como um material poroso, propício a processos de tingimento, que geram efluentes de elevado potencial de toxicidade pela presença de íons cianeto (CN^-), que, em determinadas concentrações, podem ser letais para a saúde de seres vivos bem como causadores de inúmeros problemas nos corpos hídricos onde são lançados esses efluentes, sem tratamento apropriado. Esta pesquisa propôs-se a comparar formas alternativas de tratamento de águas residuais contendo íons $\text{CN}^-_{(\text{aq})}$ através do uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) como Fenton e foto Fenton modificados, assistidos por radiação ultrassom. Para verificação de eficiência dos processos foram quantificados parâmetros como descoloração e Demanda Química Oxigênio (DQO), entre bruto e tratado. A maior eficiência foi obtida para o processo com radiação UV, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% em 25 minutos a degradação alcançou 50,72%, chegando ao final do processo com 57,63% de degradação da cor do efluente.

Palavras chave: Tingimento. Efluente. Ferricianeto de potássio.

ABSTRACT

Rio Grande do Sul is responsible for much of the agate geode extraction in the world. The agate is characterized as a porous material, suitable for dyeing processes, which generate effluents of high toxicity potential by the presence of cyanide ions (CN^-), which, in certain concentrations, can be lethal to the health of living beings as well as causing numerous problems in the water bodies where these effluents are launched without proper treatment. This research aimed to compare alternative ways of treatment of wastewater containing $\text{CN}^-_{(\text{aq})}$ ions through the use of advanced Oxidative Processes (POAs) such as modified Fenton and photo Fenton, assisted by ultrasonic radiation. To verify the efficiency of the processes were quantified parameters such as discoloration and Chemical Demand Oxygen (COD), between raw and treated. The highest efficiency was obtained for the process with UV radiation using hydrogen peroxide (H_2O_2) 30% in 25 minutes the degradation reached 50.72%, reaching the end of the process with 57.63% degradation of the effluent color.

Keywords: Dyeing. Effluent. Potassium ferricyanide.

1. INTRODUÇÃO

A ágata é um mineral largamente distribuído na crosta terrestre. No Brasil, são conhecidas ocorrências em Roraima, Ceará, Espírito Santo, Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (RS). Este último é atualmente o maior produtor brasileiro e um dos maiores fornecedores de ágatas no mercado internacional (DNPM, 1998). A ágata produzida no RS destina-se a dois fins específicos: ornamental e indústria cerâmica. Parte desta produção abastece o consumo do mercado interno e o restante é exportado (Ibmg, 2019). O processo de beneficiamento de pedras preciosas proporciona que valor seja agregado ao material, auxiliando no crescimento e aumento de Produto Interno Bruto (PIB) de municípios rio-grandenses (Zanatta, 2014). Como resultado de uma demanda alta de produção, uma quantidade elevada de microempresas iniciaram seus trabalhos voltados para este fim, tornando a geração de efluentes de tingimento inevitável, logo, uma preocupação ambiental (Mistura *et al.*, 2013).

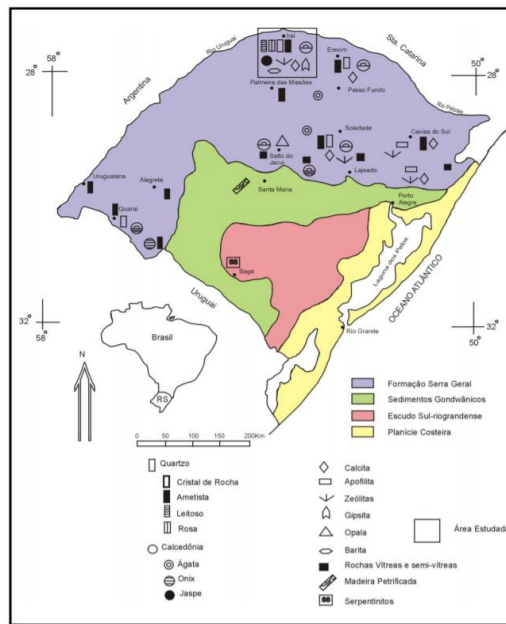


Figura 1 - Ocorrência de ágata e demais minerais no RS.
Fonte: (Juchem, 1999).

A ágata, além de ser um material poroso (facilitando a penetração e fixação de corantes), também é resistente ao calor proveniente de processos térmicos utilizados e à acidez. A pedra é acondicionada em tambores contendo uma solução que pode conter ferrocianeto de potássio, ácido crômico com cloreto de amônio, açúcar ou percloro de ferro com ácido nítrico e sucata de ferro, dependendo da cor que for necessária (Silva *et al.*, 2007). O processo pode ser feito a frio ou à quente, mas em qualquer um dos casos requer um longo período de tempo, normalmente 3 dias (Ericksson e Brum, 2016).



Figura 2 - Cortes de ágata tingidos em diversas colorações.
Fonte: acervo dos autores.

Estas ágatas tingidas são lavadas e gera-se efluente industrial do processo que atualmente passa por tratamento convencional (Carissimi *et al.*, 2000). O tratamento das diversas formas de íons CN^- presentes nos efluentes provenientes do tingimento de gemas se torna indispensável, pois quando em solução aquosa ácida forma cianeto de hidrogênio (HCN) gasoso ou aquoso na forma de ácido cianídrico, de toxicidade potencialmente mais elevada que o íon CN^- (Rodríguez *et al.*, 2009). As espécies de cianeto podem apresentar toxicidade de várias formas, atua bloqueando o transporte de oxigênio no metabolismo. Pode ser incorporado por meio de ingestão, absorção dermal e inalação. Uma vez no organismo, ele é rapidamente distribuído e assim afeta processos vitais. No meio aquático, com o aumento de $10\text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura duplica ou até triplica sua atividade (Lorenzi *et al.*, 1993).

2. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada de forma experimental, analisando amostras de efluentes simulados, para comparar a degradação e definir o processo mais eficiente. Partindo-se de uma solução aquosa contendo íons CN^- foram realizados os POAs Fenton e foto Fenton assistidos ou não por ultrassom, bem como tratamentos somente com o uso de ultrassom, conforme o esquema na Figura 1.

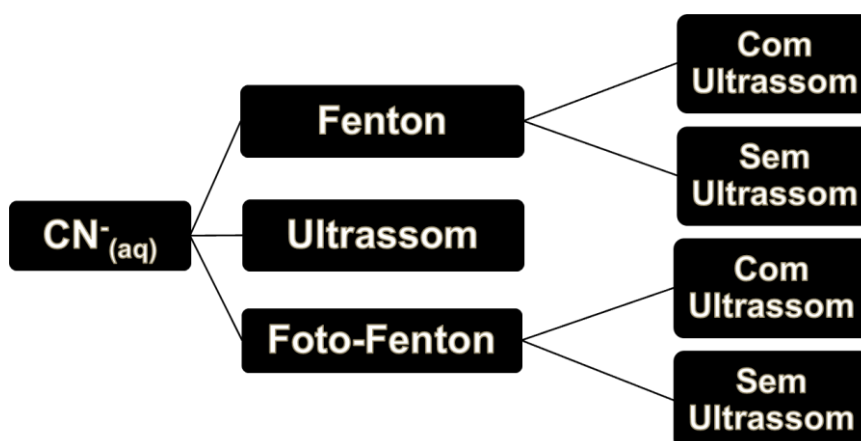
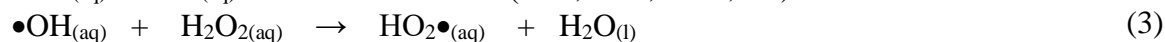
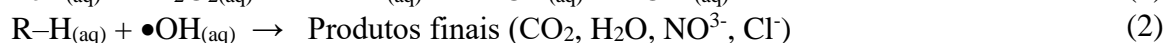
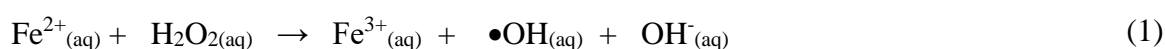


Figura 1 - Esquema de realização de experimentos.
Fonte: os autores.

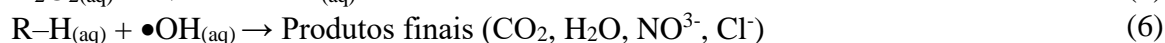
2.1. Fenton

No processo Fenton (Equação 1) os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados pela decomposição de H_2O_2 na presença de íons Fe^{2+} , os quais agem como catalisadores homogêneos, em meio ácido (Grando *et al.*, 2016). De acordo com (Silva *et al.*, 2004) devido à alta reatividade do radical $\bullet\text{OH}$, este pode iniciar diferentes tipos de reações com diversos grupos funcionais, formando radicais orgânicos instáveis que são posteriormente mineralizados a CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos provenientes de heteroátomos presentes (Equação 2). Porém, conforme (Araujo *et al.*, 2006 Teixeira, 2004 #1247), o excesso de H_2O_2 pode provocar uma reação paralela, capturando radicais hidroxilas, diminuindo a razão de degradação da matéria orgânica (Equação 3). Segundo (Lin e Lo, 1997) a reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução. De fato, somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o $\bullet\text{OH}$. O controle do pH tem papel muito importante na eficiência do processo, conforme (Melo *et al.*, 2009), preconiza que valores acima de 3,0 fazem com que Fe^{3+} precipite na forma de hidróxido insolúvel, por outro lado, abaixo de 2,5 altas concentrações de H^+ podem ter efeito sequestrante, ou seja, reagir e retirar do meio radicais $\bullet\text{OH}$ (Equação 4).



2.2. Foto-Fenton

O processo foto Fenton consiste na aplicação de radiação ultravioleta (UV) associada a uma reação de Fenton (Teixeira e Jardim, 2004), a fim de aumentar a eficiência de oxidação, uma vez que regenera Fe^{2+} para a reação com H_2O_2 , além de produzir radicais $\bullet\text{OH}$ adicionais ao processo Fenton. A fotólise do H_2O_2 , capaz de ser realizada pela energia fornecida pela radiação UV gera dois radicais $\bullet\text{OH}$ (Equação 5), que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples (Equação 6). Além disso, a redução fotocatalítica de Fe^{3+} a Fe^{2+} , observada na Equação 7, contribui para a aceleração na produção de radicais hidroxilas (Ruppert *et al.*, 1994).



(Peralta-Zamora *et al.*, 1999) também observaram vantagens na utilização de processos assistidos por radiação na remediação de águas contaminadas. Enquanto que no processo Fenton todo Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} , assim permanecendo até o final do processo, nos processos foto Fenton a radiação promove a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , o que permite que a reação de Fenton se sustente enquanto houver H_2O_2 no meio reacional (Freitas *et al.*, 2008). Uma das principais desvantagens dos processos Fenton e foto Fenton é a dificuldade de recuperação do reagente do sistema. Atualmente os catalisadores homogêneos estão sendo substituídos por sistemas heterogêneos constituídos por metais suportados, devido a possibilidade de contaminação adicional ao efluente e à necessidade de remoção dos catalisadores homogêneos da solução através de uma segunda etapa de tratamento (Britto e Varela, 2008).

2.3. Reações assistidas por ultrassom

Uma das aplicações tecnológicas avançadas de oxidação para tratamentos de efluentes é o uso do ultrassom, pois acelera a destruição de contaminantes na fase líquida. Há três regiões importantes que devem ser consideradas em relação aos processos sonoquímicos em meio aquoso. A primeira região é o interior do colapso das bolhas de cavitação no qual existem condições termodinâmicas extremas, devido às altas temperaturas e pressões. Nesta região, acontece a rápida pirólise dos solutos voláteis. As moléculas de água sofrem decomposição térmica para produzir átomos de H e radicais $\cdot\text{OH}$, fortes oxidantes não seletivos de poluentes orgânicos presentes em efluentes. A segunda região é o limite interfacial entre as fases líquida e gasosa onde a temperatura é mais baixa que dentro das bolhas, mas ainda alta, para causar a decomposição térmica de solutos orgânicos. Acredita-se que os radicais reativos estejam localizados majoritariamente nesta região. A terceira região é o seio da solução (normalmente em temperatura ambiente) onde podem acontecer diversas reações entre os solutos orgânicos e os radicais (Thomas, 2016).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de degradação do efluente simulado contendo espécies de cianeto com a ação do ultrassom e com uso de peróxido de hidrogênio está apresentado na Tabela 1 e 2, respectivamente. Ainda, foram feitas processos com ultravioleta com e sem o peróxido de hidrogênio, os mesmos da mesma forma assistidos por ultrassom (Tabelas 3 e 4).

Tabela 1 - Resultado das análises de degradação com a utilização do ultrassom.

Tempo (min.)	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Média	%	Degradação da Cor
0	0,658	0,657	0,659	0,6583	100%	0%
5	0,647	0,642	0,643	0,644	02,26%	2,26%
10	0,641	0,639	0,638	0,639333	03,03%	3,03%
15	0,633	0,634	0,639	0,635333	03,69%	3,69%
20	0,629	0,627	0,632	0,629333	04,70%	4,70%
25	0,627	0,625	0,631	0,627667	04,98%	4,98%
30	0,626	0,625	0,631	0,627333	05,04%	5,04%
35	0,627	0,624	0,63	0,627	05,09%	5,09%
40	0,627	0,624	0,628	0,626333	05,21%	5,21%
45	0,628	0,623	0,624	0,625	05,44%	5,44%
50	0,626	0,624	0,624	0,624667	05,50%	5,50%
55	0,621	0,623	0,628	0,624	05,61%	5,61%
60	0,617	0,619	0,623	0,619667	06,36%	6,36%

Fonte: Dados experimentais.

Tabela 2 - Resultados das análises com a utilização de 10 mL de solução de Peróxido de Hidrogênio.

Tempo (min.)	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Média	%	Degradação da Cor
0	0,524	0,521	0,521	0,522	100%	0%
5	0,519	0,517	0,514	0,516667	101,06%	1,06%
10	0,516	0,511	0,514	0,513667	101,66%	1,66%
15	0,508	0,51	0,51	0,509333	102,55%	2,55%
20	0,511	0,508	0,508	0,509	102,62%	2,62%
25	0,507	0,507	0,505	0,506333	103,17%	3,17%

30	0,504	0,503	0,507	0,504667	103,52%	3,52%
35	0,499	0,498	0,495	0,497333	105,09%	5,09%
40	0,499	0,495	0,495	0,496333	105,31%	5,31%
45	0,497	0,496	0,495	0,496	105,38%	5,38%
50	0,499	0,493	0,496	0,496	105,38%	5,38%
55	0,496	0,495	0,494	0,495	105,60%	5,60%
60	0,496	0,494	0,495	0,495	105,60%	5,60%

Fonte: Dados experimentais.

Tabela 3 - Leituras com a utilização do ultravioleta e ultrassom.

Tempo (min.)	Leitura 1	Temperatura	%	Degradação da cor
0	0,532	24	100%	0%
5	0,474	26	112,57%	12,57%
10	0,426	29	125,64%	25,64%
15	0,425	30	125,95%	25,95%
20	0,422	33	126,87%	26,87%
25	0,419	36	127,81%	27,81%
30	0,416	37	128,76%	28,76%
35	0,41	40	130,70%	30,70%
40	0,402	42	133,38%	33,38%
45	0,396	46	135,47%	35,47%
50	0,386	47	139,10%	39,10%
55	0,383	49	140,23%	40,23%
60	0,383	49	140,23%	40,23%

Fonte: Dados experimentais.

Tabela 4 - Leitura das concentrações utilizando ultravioleta e peróxido de hidrogênio assistido por ultrassom.

Tempo (min.)	Leitura 1	Temperatura (C)	%	Degradação da Cor
0	0,494	24	100%	0,00%
5	0,455	40	108,82%	8,82%
10	0,402	46	123,63%	23,63%
15	0,382	48	130,32%	30,32%
20	0,375	50	132,84%	32,84%
25	0,332	52	150,72%	50,72%
30	0,327	54	153,12%	53,12%
35	0,321	56	156,10%	56,10%
40	0,321	57	156,10%	56,10%
45	0,32	58	156,60%	56,60%
50	0,319	59	157,11%	57,11%

55	0,318	60	157,63%	57,63%
60	0,318	61	157,63%	57,63%

Fonte: Dados experimentais.

Para uma melhor visualização foram plotados gráficos comparativos entre os resultados obtidos nas Tabelas 1 e 2 (Figura 4) e entre a degradação por UV com ultrassom e UV com ultrassom e $H_2O_{2(aq)}$ (30 % v/v) ao longo do tempo (Figura 5).

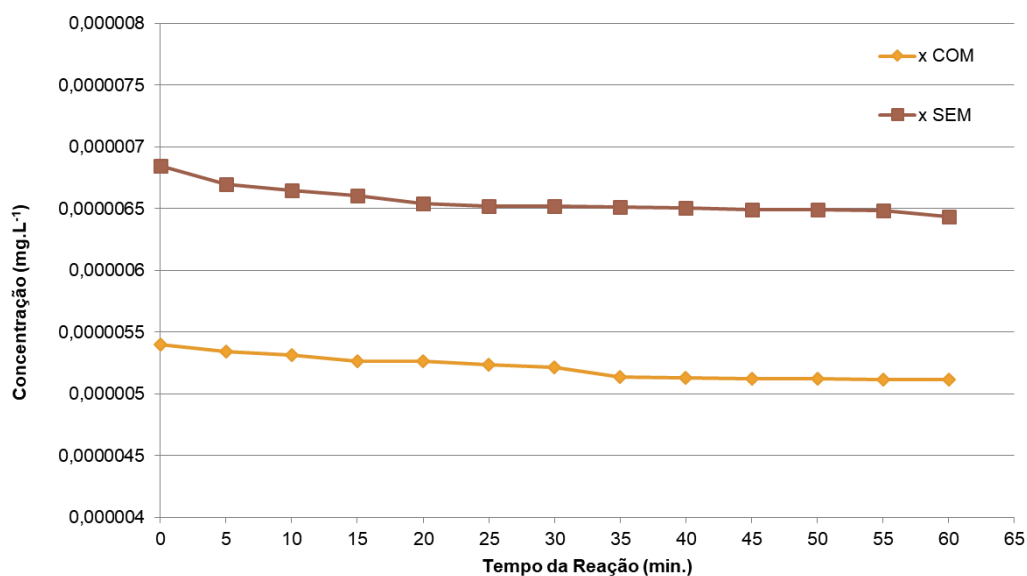


Figura 4 - Comparativo do uso de ultrassom na descoloração dos íons cianeto com e sem uso de solução de H_2O_2 .

Fonte: Dados experimentais.

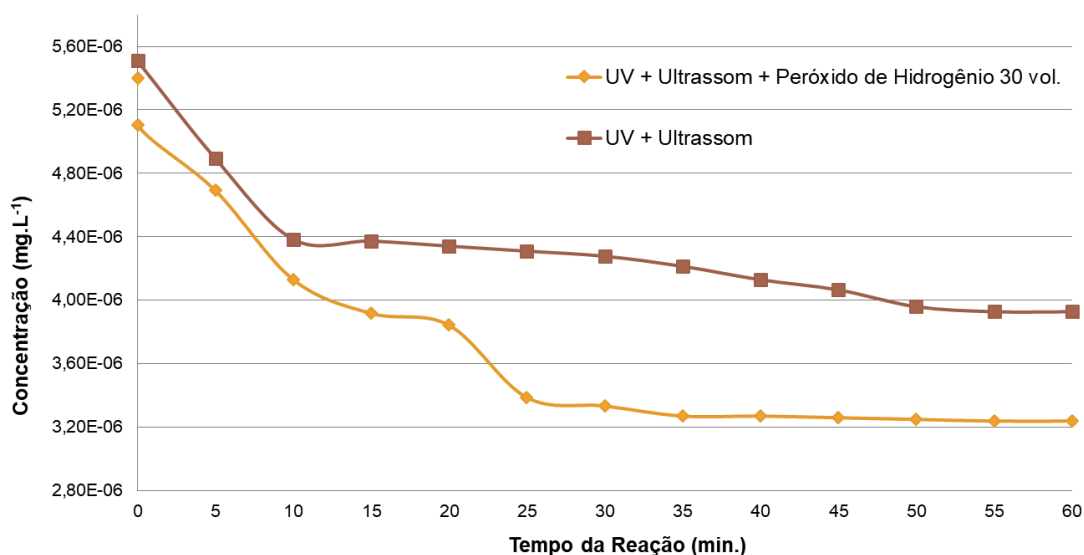


Figura 5 - Comparativo entre UV com banho de ultrassom e UV/ ultrassom e $H_2O_{2(aq)}$ 30% (v/v) na descoloração dos íons cianeto ao longo do tempo.

Fonte: os autores

A degradação do íon cianeto, somente com a utilização do banho de ultrassom deu-se como mais eficiente entre os tempo de reação de 20 e 25 minutos que alcançou os índices de degradação de 4,7% e 5,98% respectivamente. Já com a adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio 30 volumes, no mesmo processo utilizando o ultrassom, a eficiência nos tempos de 35 e 40 minutos de reação alcançou as porcentagens de 5,09 % e 5,31 % respectivamente. Em relação ao teste com UV assistido por ultrassom houve uma diminuição relevante da cor do efluente aos 10 minutos de reação, onde alcançou 25,64%. Após, manteve-se degradando de forma estável variando de 0,9% a 1,2%, chegando em 50 minutos do processo com uma degradação da coloração 39,10 %. No sistema onde adicionou-se o peróxido de hidrogênio no processo com UV assistido pelo ultrassom, os resultados foram expressivos quando comparados aos demais, onde em 25 minutos o processo alcançou 50,72% de degradação, mantendo-se estável, finalizando em 57,63%. No decorrer dos testes com irradiação ultravioleta, observou-se a temperatura do meio reacional aumentou, apesar de não ser um parâmetro monitorado com constância relevante em todos os experimentos, foi constatado um aumento gradual ao longo da reação, devido ao aquecimento da lâmpada UV no sistema.

4. CONCLUSÃO

Somente com a utilização do ultrassom o sistema teve bons resultados com tempo de reação de 20 e 25 minutos que alcançou os índices de degradação da cor da solução de 4,7% e 5,98%, respectivamente. Com a adição de 10 mL de solução de Peróxido de Hidrogênio 30% no mesmo processo a eficiência em tempos de 35 e 40 minutos de reação chegou a uma degradação da cor de 5,09% e 5,31%, respectivamente. Utilizando o sistema com ultravioleta assistido por ultrassom obteve-se maior remoção de cor aos 10 minutos de processo, alcançando 25,64%, estabilizando. A eficiência variou de 0,9% a 1,2%, até aos 50 minutos do processo, atingindo uma degradação de 39,10%. No processo com radiação UV, H₂O₂ 30% assistido pelo ultrassom em 25 minutos a degradação alcançou 50,72%, chegando ao final do processo a 57,63%. Com estes resultados o efluente não poderia ser lançado em recursos hídricos (Rs, 2017), devendo passar por processos de polimento como por exemplo, adsorção em carvão ou precipitação química.

5. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, F. V. D. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV.** *Quim. Nova.* 29: 11-14 p. 2006.

BRITTO, J. M.; VARELA, M. D. C. R. S. **Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais** 2008.

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.

ERICKSSON, C.; BRUM, I. A. S. D. **Otimização de sistemas de tingimento de gemas- Estudos desenvolvidos por empresas do APL Pedras, Gemas e Joias/UFRGS.** *Gemas, Joias e Mineração: Pesquisas Aplicadas no Rio Grande do Sul.* DONATO, M. e DUARTE, L. D. C. Porto Alegre, RS, Brasil: IGEO/UFRGS: 70-79 p. 2016.

FREITAS, A. M. D.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. **Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB.** Química Nova. 31: 75 p. 2008.

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. 13: 154 p. 2016.

IBGM. Instituto Brasileiro de Gemas e Minerais Preciosos (Brazilian Institute of Gems and Precious Minerals). Brasília, DF, Brazil, 2019. Disponível em: < www.ibgm.com.br >. Acesso em: 24 jan. 2019.

JUCHEM, P. L. **Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul.** 1999. (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo

LIN, S. H.; LO, C. C. **Fenton process for treatment of desizing wastewater.** Water research. 31: 2050-2056 p. 1997.

LORENZI, J. O. et al. Teor de ácido cianídrico em variedades de mandioca cultivadas em quintais do Estado de São Paulo. In: (Ed.). **Bragantia**, v.52, 1993. p.1-5. ISBN 0006-8705.

MELO, S. A. S. et al. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Química nova: 188-197 p. 2009.

MISTURA, C. M.; OLIVEIRA, J.; VANZ, L. Avaliação Do Uso De Processos Oxidativos Avançados (Poas) No Tratamento De Efluentes Contendo Corantes Cristal Violeta E Verde Brilhante. In: HARTMANN, L. A. e (ORG.), J. T. D. S. (Ed.). **Mostra de pesquisas, produtos e tecnologias aplicadas ao arranjo produtivo de gemas e joias do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre, RS, Brasil: UFRGS/IGEO, 2013. p.70-73. ISBN 9788561424169.

PERALTA-ZAMORA, P. et al. **Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes.** Chemosphere. 38: 835-852 p. 1999.

RODRIGUEZ, A. G. et al. **Bioensaio dom Artemia Salina para Detecção de Toxinas em Alimentos Vegetais.** Revista EVS-Revista de Ciências Ambientais e Saúde. 36: 795-808 p. 2009.

RS. **Resolution 355/2017: Provides criteria and standards for the emission of liquid effluents to the generating sources that discharge their effluents into surface waters in the State of Rio Grande do Sul.**: CONSEMA State Environmental Council of the State of Rio Grande do Sul, Brazil: 7 p. 2017.

RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. **UV-O3, UV-H2O2, UV-TiO2 and the photo-Fenton reaction - comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment.** Chemosphere. 28: 1447-1454 p. 1994.

SILVA, M. R. A. D.; OLIVEIRA, M. C. D.; NOGUEIRA, R. F. P. **Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas.** Eclética Química. Araraquara, SP, Brazil: Instituto de Química UNESP 29: 19-26 p. 2004.

SILVA, R. D. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. **Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas.** Rem: revista escola de minas. Ouro Preto, MG. 60: 477-482 p. 2007.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **CADERNO TEMÁTICO VOLUME 03. Processos Oxidativos Avançados - Conceitos teóricos** UNICAMP, U. E. D. C.; IQ, I. D. Q., *et al.* Campinas, SP, Brasil. 3: 1-83 p. 2004.

THOMAS, H. Y. **Degradação do corante laranja CL-3R como um efluente têxtil por ultrassom e oxidação avançado.** 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

ZANATTA, A. L. **Plano de desenvolvimento com metodologia participativa.** (Org.). Passo Fundo, RS, Brasil: APL pedras, gemas e joias (Cidade Polo Soledade). Graffoluz Editora e Indústria Gráfica Ltda: 120 p. 2014.