
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

AUGUSTO CAPUM RODRIGUES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DO TINGIMENTO DE
ÁGATAS POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO –
TÉCNICA FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B**

PORTO ALEGRE

JUNHO 2015

AUGUSTO CAPUM RODRIGUES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DO TINGIMENTO DE ÁGATAS POR
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO – TÉCNICA FENTON PARA
DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B**

TRABALHO DE CONCLUSÃO APRESENTADO AO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
SUL COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE ENGENHEIRO
AMBIENTAL.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Co-orientador: M.Sc. Eng. Cassiano Rossi dos Santos

Porto Alegre

Junho de 2015

AUGUSTO CAPUM RODRIGUES

TRATAMENTO DE EFLUENTE DO TINGIMENTO DE ÁGATAS POR PROCESSO
OXIDATIVO AVANÇADO – TÉCNICA FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE
RODAMINA B

Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul defendido e aprovado em 30 de junho de 2015 pela Comissão avaliadora constituída pelos professores:

Banca Examinadora:

.....
Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider – Orientador
Depto. de Engenharia de Minas - UFRGS

.....
Profa. PhD. Liliana Amaral Féris
Depto. de Engenharia Química - UFRGS

.....
Prof. Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes
Universidade do Oeste de Santa Catarina - UNOESC

Conceito:.....

Agradeço primeiramente a minha família por ter me dado todas as ferramentas necessárias para chegar até aqui. Ao meu pai Mário por ter me passado seus belos princípios e honestidade. A minha mãe Marlise pelo amor e bondade. A minha irmã Vitória pelo companheirismo. E a todos pela força de vontade e esperança em um mundo melhor.

Agradeço a meus amigos por sua companhia em todos os momentos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider e ao meu co-orientador, doutorando M.Sc. Eng. Cassiano Rossi dos Santos, pelo apoio e parceria durante a pesquisa assim como à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao governo brasileiro pela minha formação acadêmica e profissional.

RESUMO

RODRIGUES, C. A. Tratamento de efluente do tingimento de ágatas por processo oxidativo avançado – técnica Fenton para degradação de Rodamina B. 2015. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Ambiental – Instituto de Pesquisas Hidráulicas e Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Este estudo aborda a degradação de efluente altamente concentrado do corante Rodamina B presente na indústria de tingimento de ágatas. Diferentemente de soluções sintéticas de Rodamina B, o efluente em questão possui outros componentes como surfactantes utilizados na lavagem das ágatas, os quais modificam seu comportamento durante sua degradação. A concentração de Rodamina B do efluente industrial foi estimada em 1625mg/L. O método empregado para degradação dos componentes orgânicos foi a técnica de Fenton, processo oxidativo avançado que utiliza íons ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para formação de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) com alto poder oxidante e natureza não-seletiva na degradação de compostos orgânicos. A partir da adoção de proporção mássica de 1:5 entre os reagentes da reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), testaram-se diferentes concentrações dos mesmos em relação ao efluente industrial, estabelecendo-se o parâmetro principal de efetividade de degradação como a remoção de cor do efluente medida através de espectrofotometria. A concentração ótima dos reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ (35%) foi de 25,256g/50mL por litro de efluente industrial, reduzindo em 99,57% a cor desse. Após o processo de degradação pela reação de Fenton, utilizaram-se 2g/L de carvão ativado para remoção do restante da cor do efluente, alcançando-se assim 100% de eficiência. Outros parâmetros como tensão superficial, massa de lodo gerada e pH do efluente também foram analisados.

Palavras-chave: Ágata, Rodamina B, tratamento de efluentes, reação de Fenton, processos oxidativos avançados, degradação.

ABSTRACT

The present study approaches the degradation of effluents highly concentrated by Rhodamine B, a common dye in agate dyeing industries. Components such as surfactants used in agate washing are found in the effluent, which can modify its behaviour during degradation. Rhodamine's industrial effluent concentration was estimated at 1625 mg/L. The method used for degradation of organic compounds was the Fenton technique, an advanced oxidative process that uses ferrous ions (Fe^{2+}) and hydrogen peroxide (H_2O_2) to form hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) with high oxidative potential and non-selective nature on components degradation. After the reactants mass proportion being defined as 1:5 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), different reactants' concentrations were tested in relation to the industrial effluent establishing the colour removal as the main parameter of degradation effectiveness. This parameter was measured through spectrophotometry and the optimum reactants' concentration $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ (35%) was 25,256 g/50mL per litre of industrial effluent, which reduced 99,57% its colour. After degradation process by Fenton reaction, 2g/L of activated carbon were used in order to remove the colour remainder reaching a 100% of effectiveness. Surface tension, sludge mass generated and pH were parameters analysed as well.

Keywords: Agate, Rhodamine B, effluent treatment, Fenton reaction, advanced oxidative processes, degradation.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVOS	13
2.1.	Objetivo geral	13
2.2.	Objetivos específicos	13
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1.	Materiais	20
4.1.1.	Reagentes.....	20
4.1.2.	Equipamentos	20
4.2.	Métodos	21
4.2.1.	Proveniência e caracterização do efluente industrial bruto	21
4.2.2.	Tratamento do efluente industrial bruto com variação da concentração dos reagentes em proporção mássica de 1:5 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	23
4.2.3.	Tratamento do efluente pela reação de Fenton e polimento do tratamento através da adição de carvão ativado.....	25
4.2.4.	Análises	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1.	Caracterização do efluente industrial bruto	26
5.2.	Tratamento do efluente industrial bruto com variação da concentração dos reagentes em proporção mássica de 1:5 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	28
5.3.	Tratamento do efluente pela reação de Fenton e polimento do tratamento através da adição de carvão ativado.....	34
6.	CONCLUSÕES	38
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	39
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular e propriedades da Rodamina B (Fonte: Xue et al., 2008). ..	15
Figura 2: Curva padrão Absorbância x Concentração de Rodamina B.	22
Figura 3: Comportamento da tensão superficial x concentração de Rodamina B.	23
Figura 4: Varredura do espectro para confirmação do comprimento de onda de maior absorbância do efluente bruto.	27
Figura 5: Evolução do potencial de oxirredução ao longo de 80 minutos de experimento para diferentes concentrações de reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%) por litro de efluente.	28
Figura 6: Evolução da temperatura ao longo de 80 minutos de experimento para diferentes concentrações de reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%) por litro de efluente.	29
Figura 7: Gráfico de remoção de cor em relação ao efluente industrial bruto variando-se a concentração de reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (35%)) em função da concentração de H_2O_2 (35%).	31
Figura 8: Foto de remoção de cor em relação ao efluente industrial bruto variando-se a concentração de reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (35%)) em função da concentração de H_2O_2 (35%).	31
Figura 9: Remoção de cor ao longo do tempo para distintas concentrações de reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%)).	32
Figura 10: Massa de lodo gerada para distintas concentrações de reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (35%)) em função da concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33
Figura 11: Variação entre a temperatura inicial e a temperatura de pico para distintas concentrações de reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (35%)) em função da concentração de H_2O_2 (35%).	33
Figura 12: Tempo de pico de temperatura para distintas concentrações de reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (35%)) em função da concentração de H_2O_2 (35%).	34
Figura 13: Processo de tratamento pela técnica Fenton em proporção mássica $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5 e concentrações de reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%) 25,256g/50mL por litro de efluente.	35
Figura 14: Resultados finais comparativos entre o efluente industrial bruto, o efluente tratado com reação de Fenton e o efluente tratado com reação de Fenton e carvão ativado.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fluxos e sugestões para o tratamento em separado dos efluentes do beneficiamento das ágatas. (Fonte: Carissimi e Schneider, 2010).....	14
Tabela 2: Padrões máximos de emissão estabelecidos pela Resolução CONSEMA 128/2006. (Fonte: Adaptado de Resolução CONSEMA 128/2006).....	16
Tabela 3: Estudos sobre degradação de efluentes sintéticos de Rodamina B por variados processos.....	19
Tabela 4: Concentração de reagentes utilizados para tratamento do efluente industrial com proporção mássica de 1:5 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).	23
Tabela 5: Análises químicas e toxicológicas realizadas para a caracterização das amostras de efluentes brutos e tratados via Reação de Fenton e Reação de Fenton/Adsorção.	25
Tabela 6: Análise de alguns parâmetros de interesse do efluente bruto.....	26
Tabela 7: Teste de toxicidade aguda do efluente bruto para microcrustáceos (<i>Daphnia similis</i>).	26
Tabela 8: Estimativa de concentração média de Rodamina B no efluente industrial bruto.	28
Tabela 9: Síntese dos resultados de variação de reagentes na proporção mássica 1:5.....	30
Tabela 10: Resultados finais comparativos entre o efluente industrial bruto, o efluente tratado com reação de Fenton e o efluente tratado com reação de Fenton e carvão ativado.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS

Δ ORP – Variação do Potencial de Oxirredução

Δ T – Variação da Temperatura

CE50 (48hs) – Concentração efetiva para imobilidade de 50% da população exposta por 48hs

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente – Rio Grande do Sul

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

Fe²⁺ - Íon Ferroso

Fe³⁺ - Íon Férrico

FeSO₄.7H₂O – Sulfato de ferro II (oso) heptahidratado

FT – Fator de Toxicidade

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

H₂O₂ (35%) – Peróxido de Hidrogênio a 35%

·OH – Radical Hidroxila

ORP – Potencial de Oxirredução

pH – Potencial de Hidrogênio

POA – Processos Oxidativos Avançados

1. INTRODUÇÃO

A região do Planalto Médio do Estado do Rio Grande do Sul – Brasil caracteriza-se pela significativa presença de geodos de ametista e ágata formados no Grupo Serra Geral. Tais reservas geológicas conferem ao Estado o posto de maior produtor mundial desses minerais (Hartmann, 2010).

De acordo com o Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul (2013), grande quantidade dessas pedras preciosas extraídas passam por processos industriais onde adquirem maior valor de mercado sendo então vendidas como geodos ou como artefatos dos mais variados tipos (artigos de decoração de interiores, adornos para roupas, utensílios de cozinha, etc.). A cidade de Soledade, conhecida como “Capital das Pedras Preciosas”, destaca-se como um polo econômico de manejo desses bens.

A ágata, tipo de quartzo, apresenta as mais variadas colorações naturais. Contudo, geralmente é submetida a processos de tingimento para agregação de valor ao produto. Esse processo usualmente era realizado através de corantes inorgânicos que conferiam às pedras as cores vermelha, verde, azul e preta, apresentando metais como Ferro e Cromo VI, cianetos e ânions dissolvidos em seu efluente de descarte pós-tingimento (Knetch, 1957 apud Carissimi e Schneider, 2010). Nas últimas décadas, porém, os corantes inorgânicos foram sendo substituídos gradativamente por corantes orgânicos, os quais apresentam menor custo e uma maior variedade de cores (Carissimi et al., 2000).

Entre os corantes orgânicos, aquele que confere a cor rosa avermelhada às ágatas é conhecido como Rodamina B. Trata-se de uma substância sólida que pode ser facilmente solubilizada tanto em água quanto em álcool etílico, não necessitando de grandes quantidades para conferir uma coloração forte e vibrante à solução. No caso do tingimento de ágatas, Carissimi e Schneider (2010) afirmam que a quantidade utilizada gira em torno de 20g para cada litro de álcool etílico.

O processo de tingimento consiste na imersão das ágatas em galões de plástico contendo solução de Rodamina B por, segundo Roisenberg e Vilasbôas (2010), um período de tempo prolongado de aproximadamente 8 dias. Após esse tempo, a gema é penetrada pela solução corante sendo então retirada e lavada com água e surfactantes. O efluente da lavagem contendo corante pode apresentar concentrações de 20 a 1000 mg/L de Rodamina B (Carissimi e Schneider, 2010), alto Carbono Orgânico Total (COT), alta DQO, alta

concentração de surfactantes, elevada coloração, além de significativa toxicidade e baixo pH.

Atualmente esse efluente é tratado através da adição de hipoclorito de sódio (NaOCl), o qual possui papel oxidante sobre o corante. Uma vez que esse processo de tratamento é realizado sem controle sobre o processo, podem haver reações indesejadas como formação de ácido cianídrico (HCN) e, de acordo com Pizzolato et al. (2002), potencial formação de compostos organoclorados.

Uma alternativa de tratamento para esse tipo de efluente é através de processos oxidativos avançados (POA), onde um agente com alto grau de oxidação como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é utilizado na degradação do composto e até mesmo em sua mineralização gerando como produto final dióxido de carbono (CO_2) e água. Diversas formas de geração do radical hidroxila são conhecidas, sendo uma delas a reação de Fenton descoberta por H.J.H Fenton no ano de 1876. A técnica baseia-se na geração do radical hidroxila pela reação entre uma fonte de ferro, geralmente Fe^{+2} , e peróxido de hidrogênio em meio ácido requerendo pouca infraestrutura em relação a outras técnicas. Após elevação do pH para formação de hidróxidos de ferro, necessita-se de uma etapa de separação sólido/líquido, a qual pode ser realizada por uso de papel filtro ou outro método de separação, como flotação ou sedimentação.

Neste contexto, o presente trabalho abordará o tratamento de efluente industrial bruto do processo de tingimento de ágatas do município de Soledade – RS através da técnica de Fenton, estabelecendo os melhores parâmetros para a otimização da reação e visando o uso da menor quantidade de reagentes e geração do mínimo volume de lodo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo estudar o tratamento de efluente industrial do tingimento de ágatas contendo Rodamina B através da técnica de Fenton, processo oxidativo avançado, tendo como principal parâmetro a remoção de cor do efluente.

2.2. Objetivos específicos

- Estimar a concentração de Rodamina B presente no efluente industrial bruto;
- Estabelecer a concentração de reagentes (Fe^{2+} , H_2O_2) ideal para máxima remoção de cor do efluente industrial bruto;
- Estudar uma etapa de polimento no tratamento do efluente com uso de carvão ativado;
- Quantificar a massa de lodo gerada após o tratamento;
- Estabelecer relações entre as variáveis do processo de tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os efluentes industriais gerados pela indústria de tingimento de ágatas no Rio Grande do Sul podem possuir características bem distintas de acordo com a coloração desejada para o tingimento das pedras. Os corantes variam desde óxidos e sais inorgânicos, os quais conferem as cores vermelha, verde, azul e preta, até corantes de natureza orgânica, os quais conferem colorações verde, rosa e roxa (Carissimi e Schneider, 2010). Além das características dos efluentes variarem em relação ao corante utilizado, esses ainda possuem surfactantes utilizados na lavagem das peças após o banho, conferindo ao efluente outras características além de uma simples solução de água ou álcool etílico com corante.

A problemática maior, segundo Carissimi e Schneider (2010), deve-se ainda à mistura dos diversos efluentes gerados durante o beneficiamento das pedras (serragem, lixamento, tingimento e polimento), o que confere ao efluente uma composição de metais, óleos, surfactantes e corantes orgânicos. Portanto, os autores sugerem uma separação dos diferentes fluxos compreendidos no processo de beneficiamento das pedras com o intuito de facilitar o tratamento dos mesmos. Inclusive a reutilização dos lodos do processo de tratamento para obtenção de novos produtos é destacada como uma possível vantagem desse tratamento em separado. Tais fluxos e sugestões para tratamento são encontradas na Tabela 1.

Tabela 1: Fluxos e sugestões para o tratamento em separado dos efluentes do beneficiamento das ágatas (Fonte: Carissimi e Schneider, 2010).

Efluente	Contaminantes principais	Operações de tratamento	Possibilidade de reaproveitamento do lodo
Corte e Lavagem dos Geodos	- Óleos - Surfactantes - Material Particulado	- Coagulação/Floculação - Sedimentação/Flotação - Adsorção	Extração por solventes para recuperação do óleo.
Tingimento inorgânico vermelho	- Ferro - Acidez	- Neutralização - Precipitação	Dissolução do ferro em ácido e retorno do mesmo ao processo produtivo ou produção de pigmentos amarelos (goetita), vermelhos (hematita) ou pretos (magnetita).
Tingimento inorgânico verde	- Cromo - Acidez	- Redução do Cr (VI) para Cromo (III) - Neutralização - Precipitação	Produção de pigmentos verdes (óxido de Cromo - Cr ₂ O ₃) ou como fonte de cromo para a produção de liga ferro-cromo (insumo na produção de aço inoxidável).

Tingimento inorgânico azul	- Cianeto - Alcalinidade	- Oxidação do cianeto - Neutralização - Precipitação do ferro	Dissolução do ferro em ácido e retorno do mesmo ao processo produtivo ou produção de pigmentos amarelos (goetita), vermelhos (hematita) ou pretos (magnetita).
Tingimento preto	- Açúcar dissolvido - Acidez	- Neutralização - Adsorção	Não haverá produção significativa de lodo.
Tingimentos orgânicos	- Corantes orgânicos	- Processos oxidativos convencionais e avançados - Adsorção	Não haverá produção significativa de lodo.

Os principais corantes orgânicos empregados no tingimento de ágatas são Rodamina B, Verde Brillante e Cristal Violeta. Tais corantes conferem às pedras as cores rosa, verde e roxo, respectivamente. A estrutura molecular da Rodamina B além de outras características são apresentadas na Figura 1.

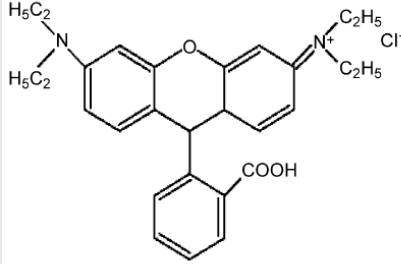
Dye	Symbol	Mw (g.mol ⁻¹)	pK _a	λ _{max} (nm)	ε (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹) × 10 ⁻⁵
 <p>Rhodamine B C₂₈H₃₁N₂O₃Cl</p>	RhB	479.02	6.41	554	1.15 (pH 7)

Figura 1: Estrutura molecular e propriedades da Rodamina B (Fonte: Xue et al., 2008).

O corante contido no efluente industrial em estudo é a Rodamina B, corante fluorescente amplamente utilizado na indústria de tingimento dos mais variados produtos, como: papel, madeira, algodão, couro, seda, pedras, etc. (Gupta e Suhas, 2009). Também possui uso significativo nas áreas de saúde como indicador de processos biológicos e na área de hidrologia como indicador de fluxo de água (Richardson et al., 2004).

Sendo um sal orgânico de peso molecular 479,02 g/mol e conhecido também como Violeta Básico 10, é altamente solúvel em água e etanol, não volátil e de coloração rosa-avermelhada (Kashyap e Parag, 2010).

Fisher (1999) avalia os efeitos da Rodamina B através de revisão de literatura como tendo atividade mutagênica fraca e sendo carcinogênica em circunstâncias pontuais. Contudo,

Rochat et al. (1978) e Gupta e Suhas (2009) destacam sua toxicidade e possíveis efeitos carcinogênicos e teratogênicos para saúde humana.

Pelo fato do efluente industrial apresentar elevadas concentrações de Rodamina B, o mesmo apresenta coloração fortemente escura (roxa), a qual, em maiores diluições, adquire coloração avermelhada e rosada proporcional à concentração de corante presente. O efluente de Rodamina B do processo de tingimento de ágatas, além de apresentar intensa coloração e odor desagradável, possui altos valores de Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), assim como baixa tensão superficial e pH.

A Resolução CONSEMA nº 128 de 2006 estabelece os padrões de emissão de efluentes líquidos em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Os parâmetros principais da Resolução que caracterizam o efluente, como DQO, cor, odor e pH estão listados na Tabela 2 juntamente com seus valores limites para lançamento do efluente. Os valores de DQO são relativos a vazões de lançamento inferiores à 20m³/dia como é o caso da maioria dos efluentes das empresas de tingimento de ágatas.

Tabela 2: Padrões máximos de emissão estabelecidos pela Resolução CONSEMA 128/2006. (Fonte: Adaptado de Resolução CONSEMA 128/2006).

Parâmetro	Limite Máximo
DBO ₅	180 mg/L O ₂
DQO	400 mg/L O ₂
Cor	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor.
pH	Entre 6,0 e 9,0
Odor	Livre de odor desagradável

Assim sendo, o efluente industrial possui alto risco de se enquadrar acima dos limites impostos pela legislação, tornando seu tratamento imprescindível.

A maioria dos corantes presentes em efluentes industriais apresentam complexas estruturas moleculares, fato pelo qual confere a esse tipo de efluente uma alta resistência a tratamentos bioquímicos convencionais (Helander et al., 2009 e Daneshvar et al., 2008 apud Cuiping et al., 2011). Desse modo, tratamentos por processos físico-químicos tornam-se a opção mais indicada.

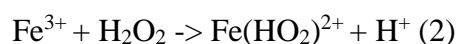
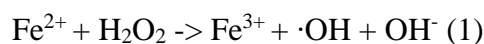
A oxidação química com todas suas variações torna-se atrativa na degradação de Rodamina B. Tratamentos por oxidação por ozônio e peróxido de hidrogênio são relatados das mais diversas formas, atrelando esses agentes oxidantes com processos físicos envolvendo radiação ultravioleta (Al Hamed et al, 2007), ultrassom (Sivakumar e Pandit, 2001 e Merouani et al., 2010) e cavitação hidrodinâmica (Kashyap e Parag, 2010). Tais técnicas realmente degradam o corante, diferentemente de outros procedimentos, os quais apenas adsorvem o composto, transferindo o contaminante antes presente na fase líquida para fase sólida. Pode-se citar como exemplo o uso de carvão ativado para retenção do corante (Kadirvelu et al., 2005 e Gad e El-Sayed, 2009). Em alguns casos a flotação é utilizada para separação entre o adsorvente-adsorvido e o efluente clarificado como relatado por Schneider et al. (1999) e Shakir et al. (2010).

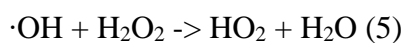
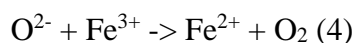
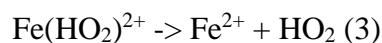
Técnicas de oxidação química têm se mostradas potentes métodos para tratamento de efluentes e descontaminação de solo e água subterrânea (Choe et al., 2001). Neste âmbito, processos oxidativos avançados (POA) destacam-se pela alta efetividade na degradação de compostos orgânicos persistentes e não-biodegradáveis sendo uma alternativa viável para o tratamento de águas contaminadas por Rodamina B.

Processos oxidativos avançados baseiam-se na formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), oxidante não-seletivo, o qual possui o maior potencial de oxidação em meio aquoso após o flúor (Liu et al., 2007 apud Ai et al., 2008). Segundo Hou et al. (2001) o radical hidroxila ($E^\circ = 2,80\text{V}$) pode, além de causar a degradação de variados compostos orgânicos, levá-los à mineralização, resultando em CO_2 e água como produtos finais de degradação.

Entre as tecnologias compreendidas entre os POAs, a reação de Fenton tem provado ser um dos métodos mais efetivos para degradação de poluentes orgânicos persistentes em efluentes (Ai et al., 2007). Conforme Bigda (1995) e Nogueira e Guimarães (1998) apud Carissimi e Schneider (2010), a técnica gera redução da toxicidade, melhora a biodegradabilidade e remove DBO, DQO, cor e odor do efluente.

A técnica de Fenton clássica ocorre pela reação de íons ferrosos (Fe^{2+}) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em proporção mássica ótima de 1:5 formando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Segundo Ai et al. (2007), as principais reações envolvidas na técnica de Fenton clássica são:





A reação de Fenton trata-se de uma reação rápida e eficaz, uma vez que o radical hidroxila possui alta reatividade e não-seletividade na degradação de compostos. Contudo, apresenta algumas limitações como o requerimento do pH da solução abaixo de 4 para a manutenção do ferro em forma iônica na solução (Xue et al., 2008) e o alto valor econômico do peróxido de hidrogênio como reagente.

Levando em consideração esses pontos negativos da técnica clássica, pesquisadores têm realizado estudos sobre outras formas de se proceder a reação de Fenton, tal como o uso de ferro em estado sólido como catalisador da reação (Chou et al., 1999). Tal técnica é conhecida como Fenton heterogêneo.

Outro meio de se promover a reação de Fenton minimizando seus pontos negativos é a combinação com outras tecnologias, como explicita Ai et al. (2007): processo de Fenton foto-assistido, processo de Fenton eletroquímico-assistido e processo de Fenton sonoquímico-assistido.

A literatura encontrada sobre degradação de Rodamina B mostra-se bem vasta como explicita a Tabela 3. Entretanto, os estudos consultados e pesquisados atêm-se à degradação de soluções sintéticas com baixa concentração de Rodamina B e não de efluentes reais. Partindo-se desse fato e da necessidade do tratamento de efluentes industriais do tingimento de ágatas contendo alta concentração de Rodamina B no Estado do Rio Grande do Sul, o presente estudo visa a aplicação da técnica clássica de Fenton para degradação do efluente em questão.

Tabela 3: Estudos sobre degradação de efluentes sintéticos de Rodamina B por variados processos.

Autor/Ano	Processo de degradação utilizado	Concentração de Rodamina B em solução sintética (mg/L)
Sivakumar et al., 2001.	Ultrasom	10
AlHamedi et al., 2007.	UV/H ₂ O ₂	0,05 - 76,64
Ai et al., 2008.	Fenton heterogêneo	5
Merouani et al., 2010.	Degradação sonoquímica	5
Mishra et al., 2010.	Cavitação hidrodinâmica com aditivos	10
Cuiping et al., 2011.	O ₃ , UV/O ₃ , US/O ₃	50 - 200
Hou et al., 2011.	Fenton heterogêneo	47,90
Secco, 2015.	UV, H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ , Fenton, Foto-Fenton	20

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os procedimentos dessa etapa de estudo foram realizados com reagentes, equipamentos e espaço físico do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados ao longo dos procedimentos realizados em laboratório foram:

- Rodamina B (para elaboração de efluente sintético);
- Efluente industrial bruto contendo Rodamina B;
- Sulfato de Ferro II Heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) P.A., Synth, 99%;
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) P.A., Dinâmica, 35%;
- Ácido Clorídrico (HCl), 10%;
- Hidróxido de Sódio (NaOH), 10%;
- Carvão ativado.

4.1.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados ao longo dos procedimentos realizados em laboratório foram:

- Medidor de pH e Potencial Redox Modelo EcoSense pH100, YSI Inc.;
- Tensiômetro Modelo 8451, Krüss.;
- Espectrofotômetro Modelo Genesys 10UV, Thermo Spectronic.;
- Agitador magnético;
- Estufa de secagem;
- Balança analítica;
- Termômetro analógico de mercúrio;
- Cilindro de vidro com saída inferior para retirada de efluente;
- Papel filtro JP42 (poros de $8\mu\text{m}$), J. Prolab;

- Vidrarias em geral.

4.2. Métodos

4.2.1. Proveniência e caracterização do efluente industrial bruto

O efluente industrial bruto contendo Rodamina B proveniente do processo de lavagem das pedras após o tingimento das mesmas foi obtido diretamente de uma empresa que atua no ramo de tingimento das pedras na cidade de Soledade. O efluente foi acondicionado em tonel plástico fosco protegido contra incidência de luz solar para se evitar a fotodegradação da Rodamina B presente.

A fim de se estabelecer as características físico-químicas e toxicológicas do efluente bruto, o mesmo foi enviado ao laboratório de análises “NSF Bioensaios – Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda.”. Os parâmetros analisados foram: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Turbidez, Condutividade e Toxicidade Aguda com *Daphnia similis*.

Para obtenção da concentração de Rodamina B contida tanto no efluente bruto quanto nos efluentes resultantes do tratamento empregado através da técnica de Fenton, definiu-se a absorvância como o parâmetro a ser utilizado. Assim sendo, elaboraram-se soluções sintéticas de Rodamina B de 0,1; 0,2; 0,4; 1; 5; 10; 25; 50 e 100 mg/L para definição da curva padrão Absorvância x Concentração de Rodamina B através de análise espectrofotométrica. O comprimento de onda adotado na análise foi de 554 nm para Rodamina B, conforme mencionado por Xue et al. (2008) e testada em laboratório após varredura do espectro e confirmação do pico de absorção próximo a esse ponto. A análise de absorvância das soluções foi realizada através de triplicatas, sendo os valores médios componentes da curva padrão. As soluções de Rodamina B de 25, 50 e 100 mg/L apresentaram absorvâncias maiores do que o limite de detecção do equipamento. Assim sendo, a curva padrão contou somente com valores entre 0 e 10 mg/L (Figura 2). As soluções ainda foram utilizadas para o estabelecimento de curvas de Tensão Superficial x Concentração de Rodamina B (Figura 3).

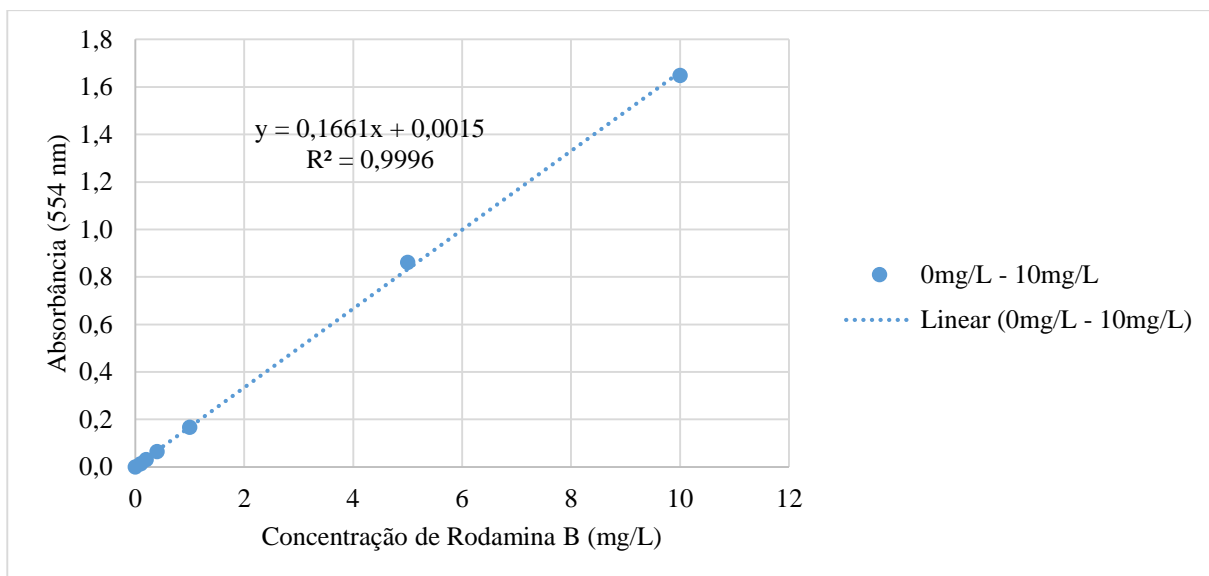


Figura 2: Curva padrão Absorbância x Concentração de Rodamina B.

A regressão linear entre as sete distintas soluções de Rodamina B com suas respectivas absorbâncias apresentou equação “ $y = 0,1661x + 0,0015$ ” e coeficiente de determinação $R^2 = 0,9996$, onde os valores de “y” correspondem à absorbância relativa à concentração “x” de Rodamina B na solução (mg/L). O valor de R^2 mostra que a equação linear descreve bem a relação entre as duas grandezas. Os desvios padrões referentes às triplicatas de cada solução não são visualizados no gráfico, pois possuem valores muito baixos para a escala gráfica utilizada.

No caso da concentração de Rodamina B em função da tensão superficial o comportamento não pôde ser expresso apenas por uma equação linear ou outra tipo de regressão, por exemplo logarítmica. A alternativa encontrada, como pode ser vista na Figura 3, foi a realização de duas regressões lineares para representar dois comportamentos distintos: entre 0 e 5 mg/L e entre 5 e 100 mg/L. Ainda é possível perceber que o decréscimo da tensão superficial é muito mais significativo no intervalo 0 – 5 mg/L do que no intervalo 5 – 100 mg/L, assim como não tão bem descrito pela respectiva equação (menor R^2).

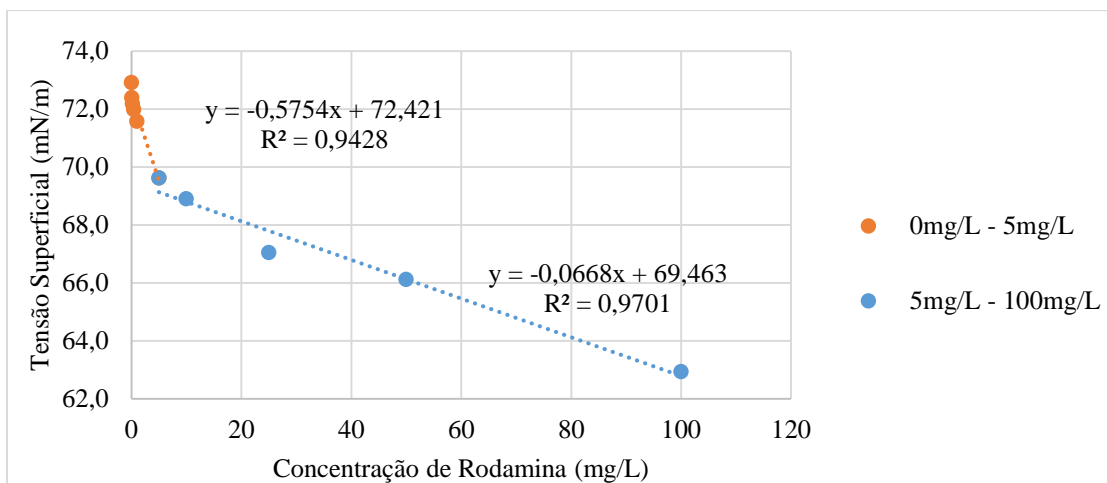


Figura 3: Comportamento da tensão superficial x concentração de Rodamina B.

Na estimativa da concentração de Rodamina B presente no efluente industrial, o mesmo foi diluído 250, 500 e 1000 vezes resultando em concentrações de efluente bruto de 4, 2 e 1mg/L de solução. O procedimento seguinte baseou-se na medição de absorvância dessas soluções, as quais foram convertidas em concentração de Rodamina B (mg/L) através da curva padrão anteriormente obtida. Então, multiplicaram-se os valores de concentração pelos fatores de diluição correspondentes realizando a média dos resultados, a qual estima a concentração de Rodamina B aproximada presente no efluente industrial bruto.

4.2.2. Tratamento do efluente industrial bruto com variação da concentração dos reagentes em proporção mássica de 1:5 (Fe^{2+}/H_2O_2)

Sabe-se que a proporção mássica entre Fe^{2+} e H_2O_2 recomendada para a reação de Fenton clássica situa-se na faixa de 1:5. Respeitando-se essa proporção, estabeleceram-se concentrações distintas de reagentes para tratamento do efluente industrial bruto conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Concentração de reagentes utilizados para tratamento do efluente industrial com proporção mássica de 1:5 (Fe^{2+}/H_2O_2).

Concentração de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (g/L)	Concentração de H_2O_2 (35%) (mL/L)
5,053	10
10,106	20
15,159	30
20,212	40
25,265	50
30,318	60

Utilizando um cilindro de vidro com aproximadamente 50 cm de comprimento e volume de 2 L, analisaram-se a variação de temperatura e potencial redox ao longo de 120 minutos, a fim de se mapear o comportamento da reação em diferentes concentrações de reagentes no efluente bruto. O tempo de acompanhamento de 120 minutos foi estabelecido para se assegurar o término completo da reação de Fenton.

O efluente inicialmente foi homogeneizado e separado em 6 béqueres de 200mL para início do procedimento. As amostras de 200mL foram tratadas uma em sequência da outra, uma vez que o acompanhamento da temperatura e potencial redox foi realizado de forma não-automática.

Primeiramente, ajustou-se o pH do efluente industrial bruto de 2,95 para 3,0 utilizando solução de hidróxido de sódio (NaOH), a fim de se estabelecer um pH padrão que assegure a ausência de óxidos de ferro na solução. Em seguida a temperatura e potencial redox inicial do efluente foram medidos. Adicionou-se o sulfato ferroso, deixando-o dissolver em solução, e realizou-se a adição de peróxido de hidrogênio na sequência. O procedimento contou com agitação magnética durante todo tempo. Amostras de 60 mL foram retiradas pela saída inferior do cilindro, a fim de se acompanhar a eficiência do tratamento, nos instantes:

- 1) Após o fim da reação de Fenton, que varia conforme a concentração de reagentes utilizada (critérios de parada da reação: variação de temperatura, variação do potencial redox negativas ($\Delta T < 0$ e $\Delta ORP < 0$) e ausência de formação de bolhas em solução);
- 2) Após 1 hora do início da reação;
- 3) Após 2 horas do início da reação.

Tais amostras tiveram seu pH imediatamente elevados para 9 através da adição de NaOH para precipitação do ferro e encerramento da reação. Após 30 minutos de descanso das mesmas, essas foram filtradas em papel filtro para separação do precipitado/clarificado.

Após o procedimento ter sido realizado nas diferentes concentrações de reagentes (vide Tabela 4), os efluentes tratados foram analisados através de espectrofotometria e as massas de lodo quantificadas para estabelecimento da relação entre quantidade de reagentes e massa de lodo gerada pelo tratamento através da técnica de Fenton. Além do acompanhamento dos parâmetros temperatura e potencial redox, também foram tiradas fotos ao longo da reação para comparação visual.

4.2.3. Tratamento do efluente pela reação de Fenton e polimento do tratamento através da adição de carvão ativado

Após a obtenção do ponto ótimo entre a concentração de reagentes e a remoção de cor do efluente pelo processo Fenton (25,265g/L de sulfato ferroso e 50mL/L de peróxido de hidrogênio a 35%), aplicou-se o tratamento otimizado sobre o efluente industrial bruto. Uma vez realizada a filtração do lodo, 2 g/L de carvão ativado foram adicionados ao efluente tratado, deixando-o em agitação por 1 hora. Após esse período, a solução foi filtrada novamente por papel filtro, estabelecendo-se dois efluentes distintos: o tratado apenas pela reação de Fenton e o tratado pela reação de Fenton e polimento por carvão ativado. A massa de lodo gerada pelo processo de polimento também foi mensurada. Ambas as amostras tiveram suas absorvâncias, tensões superficiais e pH medidas.

4.2.4. Análises

Os efluentes brutos e tratados foram coletados e acondicionados seguindo as recomendações da NBR 9898/1987 (ABNT, 1987). As amostras foram acondicionadas sob temperatura inferior a 4°C e remetidos para a análise dentro de uma janela de tempo inferior a 24hs. A Tabela 5 resume as análises físico-químicas e ecotoxicológicas realizadas para a caracterização dos efluentes brutos e tratados e metodologia empregada.

Tabela 5: Análises químicas e toxicológicas realizadas para a caracterização das amostras de efluentes brutos e tratados via Reação de Fenton e Reação de Fenton/Adsorção.

Método de Análise	Procedimento	Metodologia	Unidade	LD
Carbono orgânico total	Chama ionizante	-	mg/L	0-100
Cor	Colorimetria	-		-
DBO ₅	Potenciométrico	SMEWW 5210 D	mg/L	1
DQO	Titulométrico	SMEWW 5220 D	mg/L	5
pH	Eletrometria	-	pH	0,01
Toxicidade aguda - <i>Daphnia similis</i>	-	OECD Guideline 202	-	-
Tensão superficial	Despreendimento de anel de platina		mN/m	0,1
Turbidez	Nefelometria	-	NTU	

Fonte: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os procedimentos relatados na Metodologia e realizados durante esse estudo serão aqui expressos e debatidos através do auxílio de figuras e gráficos.

5.1. Caracterização do efluente industrial bruto

A Tabela 6 apresenta algumas características físico-químicas do efluente bruto e a Tabela 7 o resultado de teste de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Tabela 6: Análise de alguns parâmetros de interesse do efluente bruto.

Parâmetro	Resultado	Unidade
DBO ₅	129	mg/L O ₂
DQO	6122	mg/L O ₂
Condutividade	854	mS/cm
Turbidez	70,3	NTU
pH	2,95	-

Tabela 7: Teste de toxicidade aguda do efluente bruto para microcrustáceos (*Daphnia similis*).

Indicador	Resultado
CE50 (48hs)	0,81%
Fator de Toxicidade (FT)	256
Toxicidade	Tóxica

O resultado da DQO frente a DBO₅ é expressivamente alto, podendo esse fato ser explicado pela alta toxicidade do efluente, o qual impacta os agentes biológicos de degradação de matéria orgânica, reduzindo sua degradação e conseqüentemente a DBO₅. Outra razão seria pelo composto não ser facilmente biodegradável. É importante ressaltar que a DBO₅ atende os limites de lançamento estabelecidos pela Resolução CONSEMA nº128/2006 de 180 mg/L O₂, mas não demonstra ser um bom parâmetro de comparação por sua baixa biodegradabilidade. Já a DQO resultante da análise apresenta-se em torno de 15 vezes acima do limite de lançamento (400 mg/L O₂). Uma vez que o resultado não é modificado por aspectos de toxicidade, a DQO mostra-se um bom parâmetro de comparação entre o efluente

bruto e tratado. A condutividade apresenta-se elevada pela presença de sais na solução, assim como a turbidez pela possível presença de material particulado fino.

A toxicidade do efluente apresenta-se tão elevada que a concentração efetiva para imobilidade de 50% da população de *Daphnia similis* em um período de 48 horas é apenas 0,81% da concentração inicial do efluente bruto. Fato esse confirmado pelo fator de toxicidade (FT) de 256, o qual expressa que o efluente deveria ser diluído 256 vezes para não causar efeitos tóxicos nos organismos presentes no corpo hídrico receptor.

A fim de se confirmar o fato de que o efluente industrial também possui seu pico de absorção na faixa de 554 nm como a Rodamina B, realizou-se a varredura do espectro visível conforme mostrado na Figura 4. O comprimento de onda onde houve maior absorção de radiação foi realmente próximo à 554 nm.

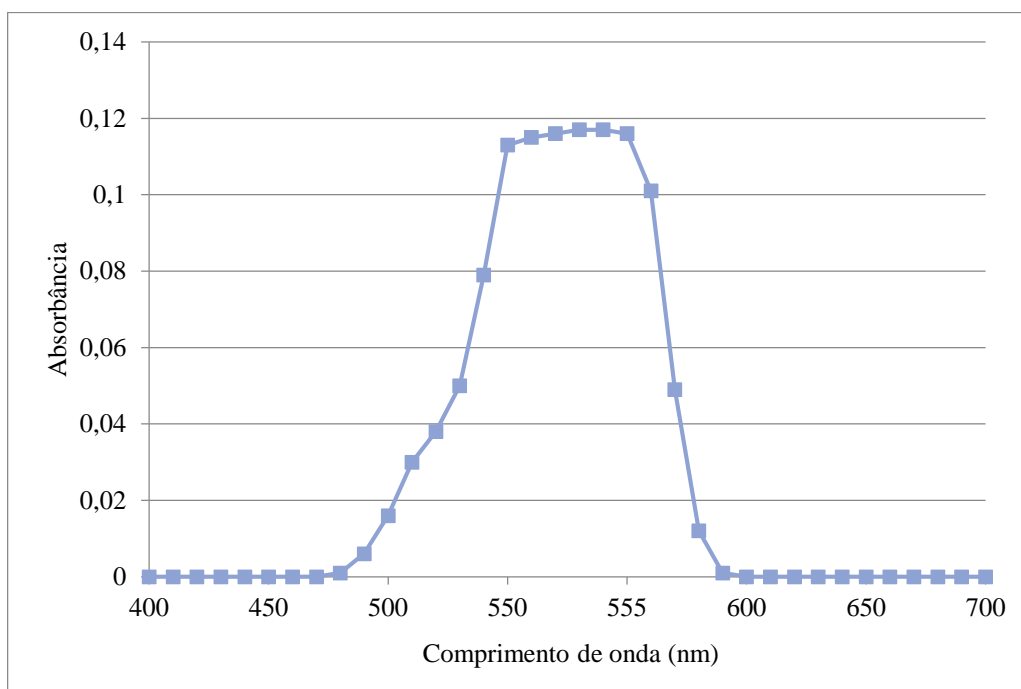


Figura 4: Varredura do espectro para confirmação do comprimento de onda de maior absorbância do efluente bruto.

A Tabela 8 sintetiza os resultados de absorbância média medida para o efluente bruto diluído 250, 500 e 1000 vezes, as respectivas concentrações estimadas através da curva padrão (Figura 2), assim como o valor de concentração média estimada de Rodamina B contida no efluente industrial bruto. A média das concentrações estimadas foi utilizada devido à variação dessas de acordo com a diluição adotada. Observa-se que quanto mais diluído o efluente, maior sua concentração estimada. Contudo, como as três absorbâncias medidas

situam-se no intervalo de 0 a 10mg/L da curva padrão, todas foram consideradas válidas. Assim, a concentração média estimada de Rodamina B no efluente foi de 1625 mg/L.

Tabela 8: Estimativa de concentração média de Rodamina B no efluente industrial bruto.

Diluição	Concentração de Efluente Bruto (mL/L)	Absorbância Média	Desvio Padrão	Concentração Estimada (mg/L)	Concentração Média Estimada (mg/L)
250x	4	1,049	0,010	1578,9	1625,0
500x	2	0,538	0,004	1620,5	
1000x	1	0,278	0,005	1675,7	

5.2. Tratamento do efluente industrial bruto com variação da concentração dos reagentes em proporção mássica de 1:5 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

A evolução do potencial de oxirredução e evolução da temperatura da solução nos primeiros 80 minutos de experimento são apresentadas na Figura 5 e Figura 6, respectivamente.

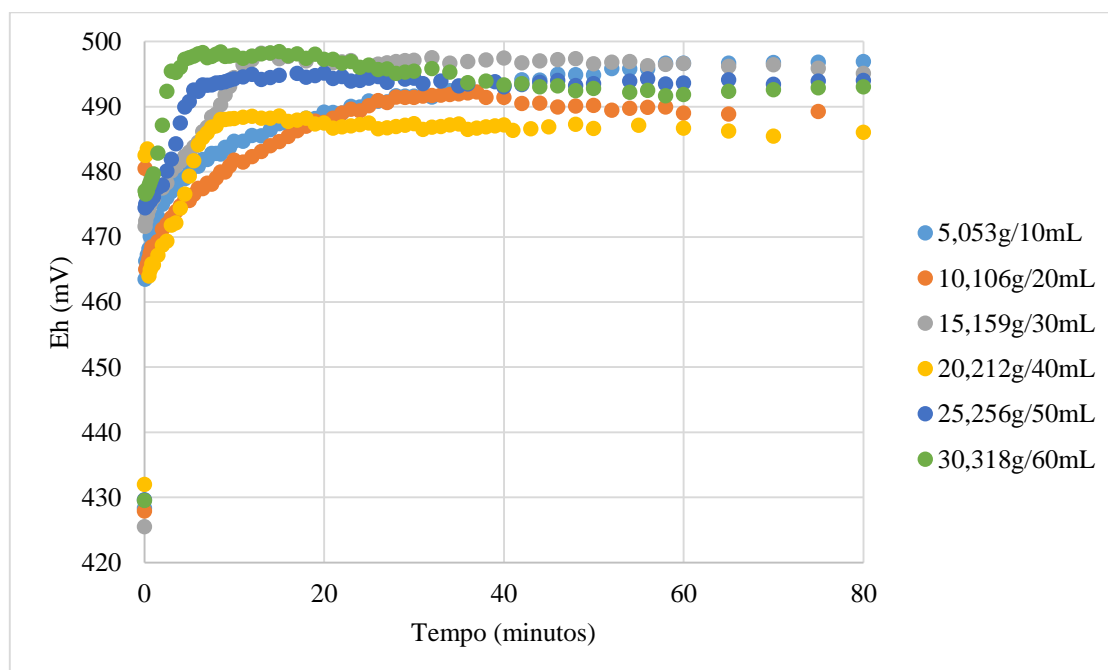


Figura 5: Evolução do potencial de oxirredução ao longo de 80 minutos de experimento para diferentes concentrações de reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%) por litro de efluente.

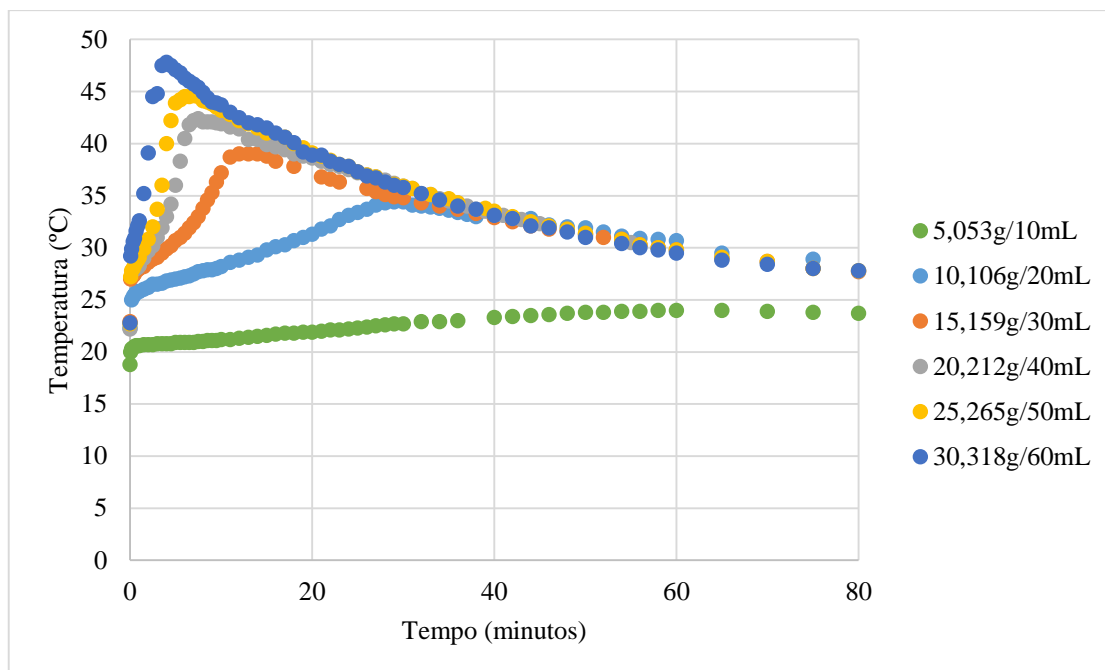


Figura 6: Evolução da temperatura ao longo de 80 minutos de experimento para diferentes concentrações de reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%) por litro de efluente.

Tratando-se primeiramente do potencial de oxirredução, é possível perceber uma proporcionalidade entre a concentração de reagentes e a variação de ORP nas três concentrações de maior valor. Contudo, já nas menores concentrações, essa proporcionalidade não é muito bem seguida.

A evolução da temperatura vista na Figura 6 segue o comportamento do gráfico de ORP da Figura 5. Entretanto, mostra-se muito mais clara e sem a variação anormal nas três menores concentrações de reagentes. É possível distinguir perfeitamente os picos de temperatura assim como o momento em que acontecem. As soluções mais concentradas de reagentes tem seu pico de temperatura mais elevado e em menor tempo após o começo da reação. Fato esse visualizado no comportamento das curvas de 5,053g/10ml e 10,106g/20mL ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%)) que possuem um lento crescimento de temperatura quando comparadas às curvas de concentrações mais elevadas.

Ressalta-se que, no mesmo momento em que a temperatura e o potencial de oxirredução da reação decrescem ($\Delta T < 0$, $\Delta \text{OCR} < 0$), a taxa de formação de bolhas ocasionada pela reação de Fenton diminui expressivamente até o ponto no qual não é possível a visualização de bolhas na solução. Baseado nos fatos de que a reação de Fenton é exotérmica, produz radicais hidroxila e libera oxigênio gasoso como um de seus produtos, tais comportamentos da

temperatura, potencial de oxirredução e formação de bolhas estimam o fim da reação de Fenton.

A síntese de resultados experimentais é mostrada na Tabela 9, a qual apresenta os tempos de fim de reação de Fenton segundo os três critérios adotados e relatados acima, a temperatura do pico de cada reação, assim como a massa de lodo gerada após todo procedimento de elevação do pH da solução e separação do precipitado e clarificado por filtração. Além disso, é possível visualizar os resultados de remoção de cor nos instantes: 1 hora após início da reação, 2 horas após início da reação e fim de reação de Fenton, a qual varia conforme a concentração de reagentes utilizados.

Tabela 9: Síntese dos resultados de variação de reagentes na proporção mássica 1:5.

Conc. FeSO₄.7H₂O (g/L)	Conc. H₂O₂ (35%) (mL/L)	Tempo de fim da reação de Fenton ($\Delta T < 0$, $\Delta OCR < 0$, ausência de bolhas) (minutos)	Varição entre a temperatura de pico e a temperatura inicial do efluente (°C)	Massa de lodo (g/L)	Remoção de cor no tempo de fim da reação de Fenton (%)	Remoção de cor após 1 hora de início reação (%)	Remoção de cor após 2 horas de início reação (%)
5,053	10	70	5,2	2,56	94,0	93,8	94,4
10,106	20	26	12,1	5,04	98,3	98,3	98,3
15,159	30	15	16,1	7,58	99,3	99,3	99,3
20,212	40	9	20,2	10,09	99,6	99,6	99,6
25,265	50	8	21,9	12,28	99,6	99,6	99,6
30,318	60	6	25	14,7	99,7	99,7	99,7

Os resultados expressos na Tabela 9 também podem ser visualizados em forma gráfica e ilustrativa no que segue.

A remoção de cor dada em percentagem referente a cor inicial do efluente industrial bruto é mostrada na Figura 7 juntamente com a Figura 8 que ilustra a cor que o efluente atinge após tratado. Percebe-se que, a partir da concentração de 40mL de H₂O₂ (35%), a curva comporta-se quase como uma reta assíntota ao eixo x, onde a adição de maiores quantidades de reagentes (FeSO₄.7H₂O, H₂O₂ (35%)) não é traduzida em um acréscimo significativo na eficiência de remoção de cor. Por outro lado, caso se reduza essa concentração, a remoção de cor decresce nitidamente. Fato esse, pode ser confirmado pela Figura 8 que ilustra o

efluente industrial bruto à esquerda e os tratados com maiores concentrações de reagentes à direita.

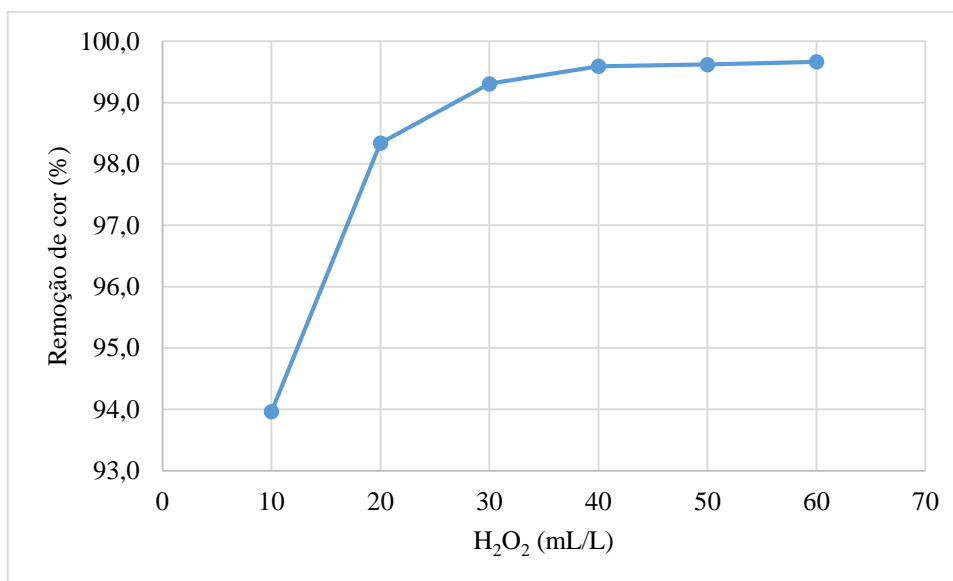


Figura 7: Gráfico de remoção de cor em relação ao efluente industrial bruto variando-se a concentração de reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (35%)) em função da concentração de H_2O_2 (35%).

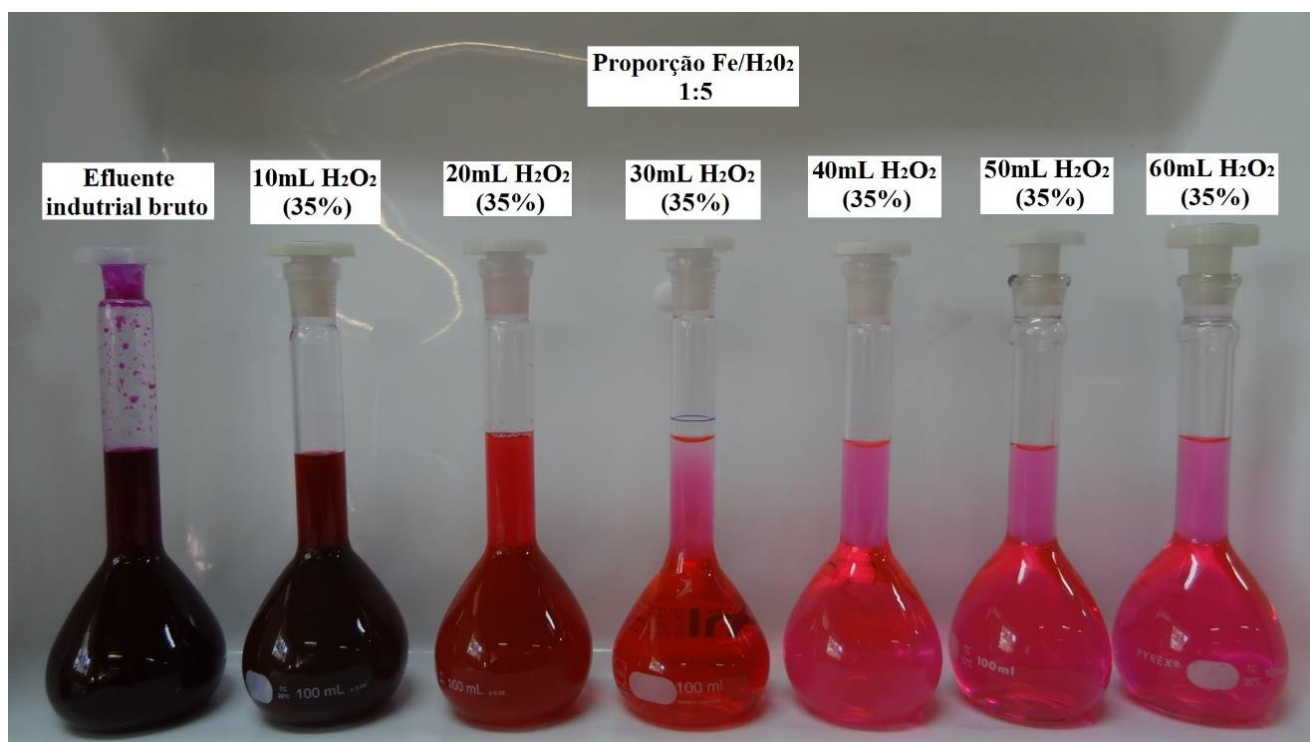


Figura 8: Foto de remoção de cor em relação ao efluente industrial bruto variando-se a concentração de reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (35%)) em função da concentração de H_2O_2 (35%).

A hipótese de que a queda de temperatura, queda de ORP e ausência de formação de bolhas na solução indicam o ponto máximo de remoção de cor do efluente é confirmada através do gráfico da Figura 9, onde se nota a mesma eficiência de remoção de cor do efluente ao longo do tempo. Esse ponto parece também indicar o fim da reação de Fenton. Para confirmação exata dessa hipótese, dever-se-ia realizar análise de Carbono Orgânico Total (COT) nesses mesmos instantes, uma vez que a remoção de cor não significa degradação total da molécula de Rodamina B, e sim de seu grupo cromóforo que confere coloração ao efluente.

Essa constância na remoção de cor só não pode ser visualizada na curva de concentração mais baixa de reagentes (vide Tabela 9). Contudo, mesmo apresentando variações, a eficiência da reação é muito baixa em relação as outras e, por questões de visualização das informações do gráfico, será descartada.

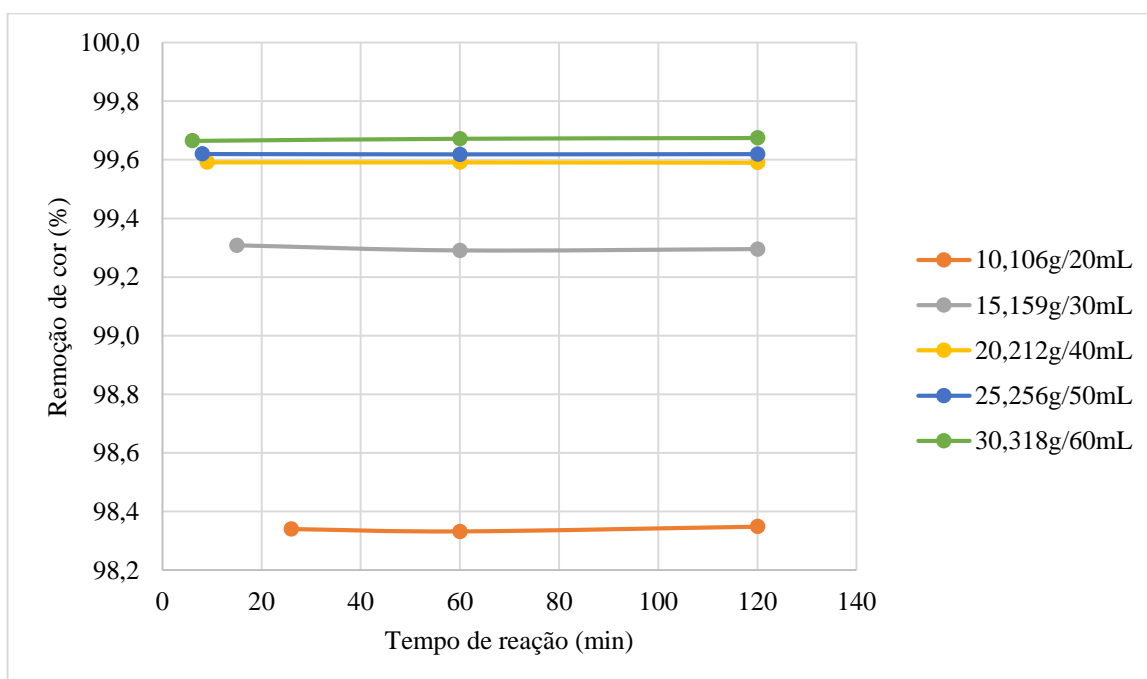


Figura 9: Remoção de cor ao longo do tempo para distintas concentrações de reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%)).

A massa de lodo gerada pelo processo da reação de Fenton apresenta alta proporcionalidade com a concentração de reagentes utilizados. Quanto maior a massa de sulfato ferroso, maior a massa de lodo ao final do processo. Tal relação pode ser vista na Figura 10 e é regida pela equação “ $y = 0,2454x + 0,1091$ ”, onde “ x ” representa a massa de sulfato ferroso utilizada na reação e “ y ” representa a massa de lodo gerada ao final do processo. A relação possui alto coeficiente de determinação de 0,9996.

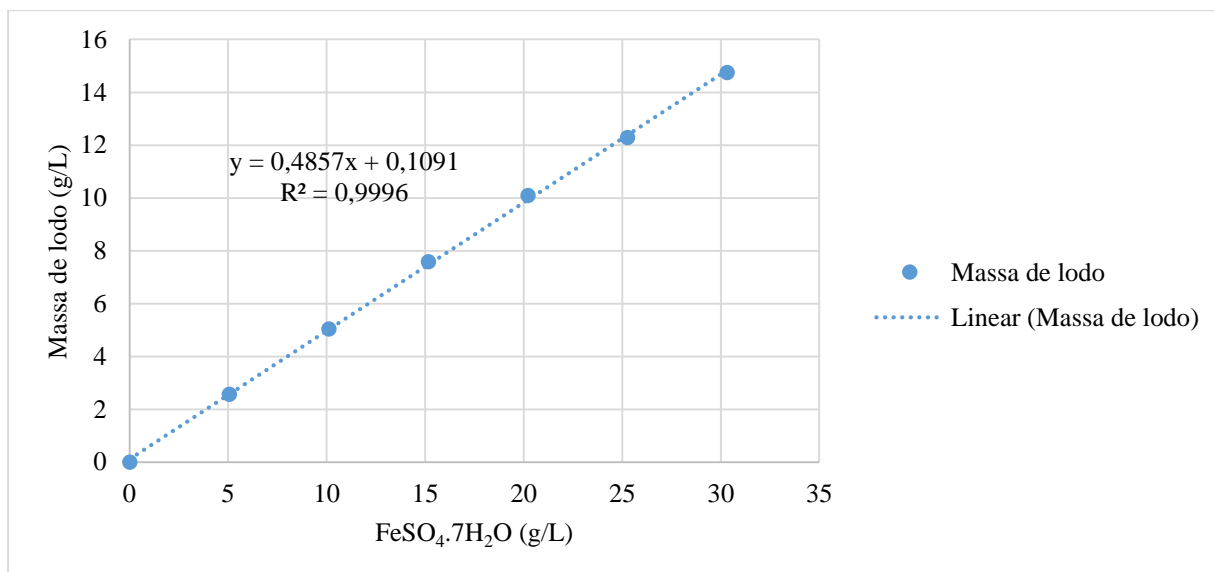


Figura 10: Massa de lodo gerada para distintas concentrações de reagentes (FeSO₄·7H₂O, H₂O₂ (35%)) em função da concentração de FeSO₄·7H₂O.

As temperaturas de pico das curvas da Figura 6 foram sintetizadas no gráfico da Figura 11 abaixo. Assim pode-se visualizar facilmente que quanto maior a concentração de reagentes utilizados, maior o pico de temperatura da reação. Com uma relação expressa pela equação “ $y = 0,3786x + 3,5$ ” onde “y” se refere à variação de temperatura referente à temperatura no tempo inicial de reação e “x” se refere à concentração de peróxido de hidrogênio a 35%, o coeficiente de determinação entre os pontos é de 0,9575, ou seja, pode-se estimar com certa segurança a intensidade do pico de temperatura para concentrações distintas de reagentes.

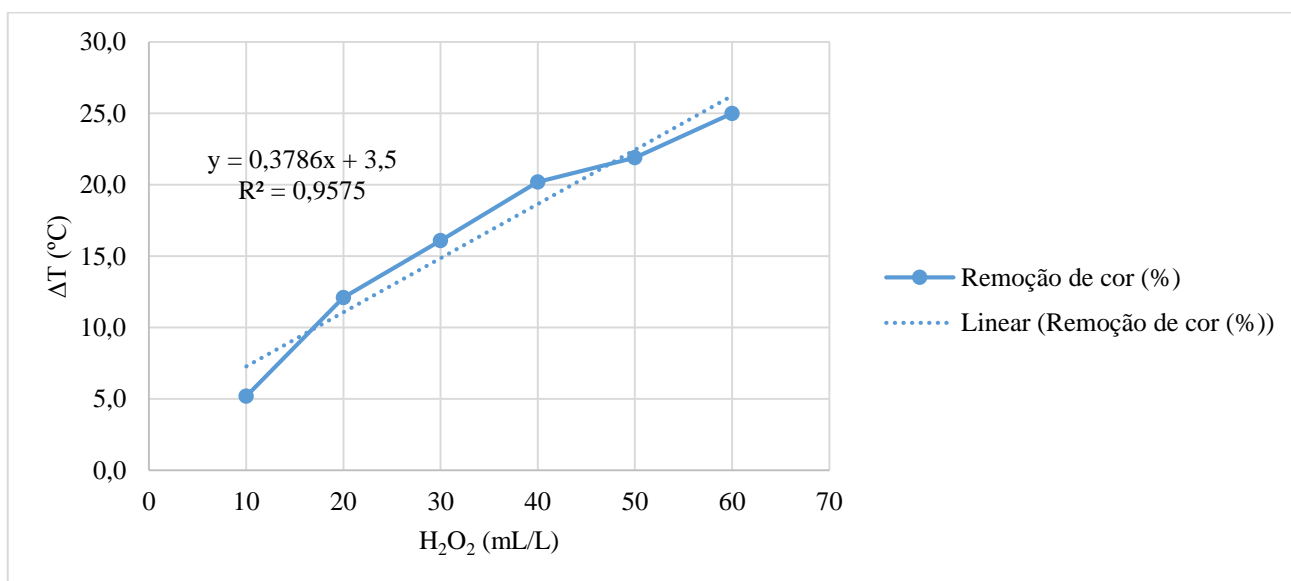


Figura 11: Variação entre a temperatura inicial e a temperatura de pico para distintas concentrações de reagentes (FeSO₄·7H₂O, H₂O₂ (35%)) em função da concentração de H₂O₂ (35%).

Análogo ao gráfico da representado pela Figura 11, elaborou-se o gráfico do tempo de pico x concentração de reagentes, ou seja, um gráfico que demonstra o momento no qual acontece o pico de temperatura pela concentração de reagentes utilizados. Tal resultado encontra-se na Figura 12. Percebe-se, portanto, que quanto maior a concentração de reagentes, mais rápida a temperatura de pico ocorre. Contudo, a relação entre os dois não pode ser descrita por uma relação linear.

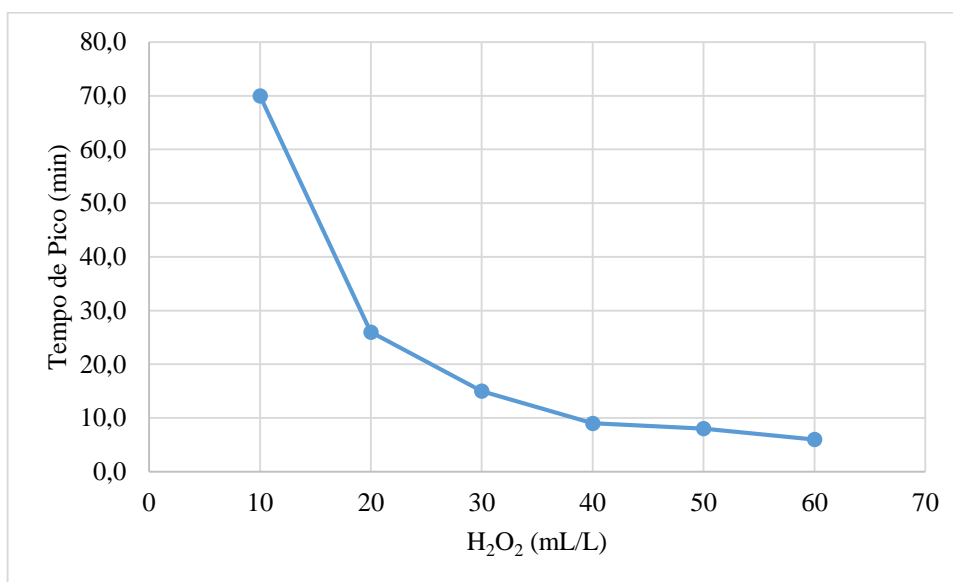


Figura 12: Tempo de pico de temperatura para distintas concentrações de reagentes (FeSO₄.7H₂O, H₂O₂ (35%)) em função da concentração de H₂O₂ (35%).

5.3. Tratamento do efluente pela reação de Fenton e polimento do tratamento através da adição de carvão ativado

O processo de tratamento por Fenton para maior volume de efluente industrial pode ser visualizado na Figura 13. A temperatura de pico da reação chegou à 40,5 °C no instante 10 minutos sendo que o fim da reação ($\Delta T < 0$, $\Delta ORP < 0$ e ausência de formação de bolhas) se deu em torno de 20 minutos com a temperatura aproximada de 38°C. A formação de espuma nos instantes iniciais deve-se à formação de bolhas de oxigênio, as quais parecem reagir com os surfactantes presentes no efluente. Após o extravasamento da espuma rosada e espessa, o oxigênio não possui mais nenhuma barreira para sua dissipação, o que pode ser visto pela diminuição da coluna de espuma. A partir desse momento o efluente começa a mudar de cor ficando evidente sua degradação e a presença de ferro em solução. Atingindo-se o término de formação de bolhas em torno de 20 minutos de reação (perceptível a olho nu), a solução foi mantida em agitação por mais 10 minutos a fim de se assegurar o fim real

da reação de Fenton. O efluente foi retirado pela saída inferior do cilindro de vidro, teve seu pH elevado para 9 pela adição de NaOH, sendo o precipitado de ferro filtrado com papel filtro e o clarificado resultando na última imagem na Figura 13. Tal efluente tratado possui as características expressas na coluna “Pós-Fenton” da Tabela 10.

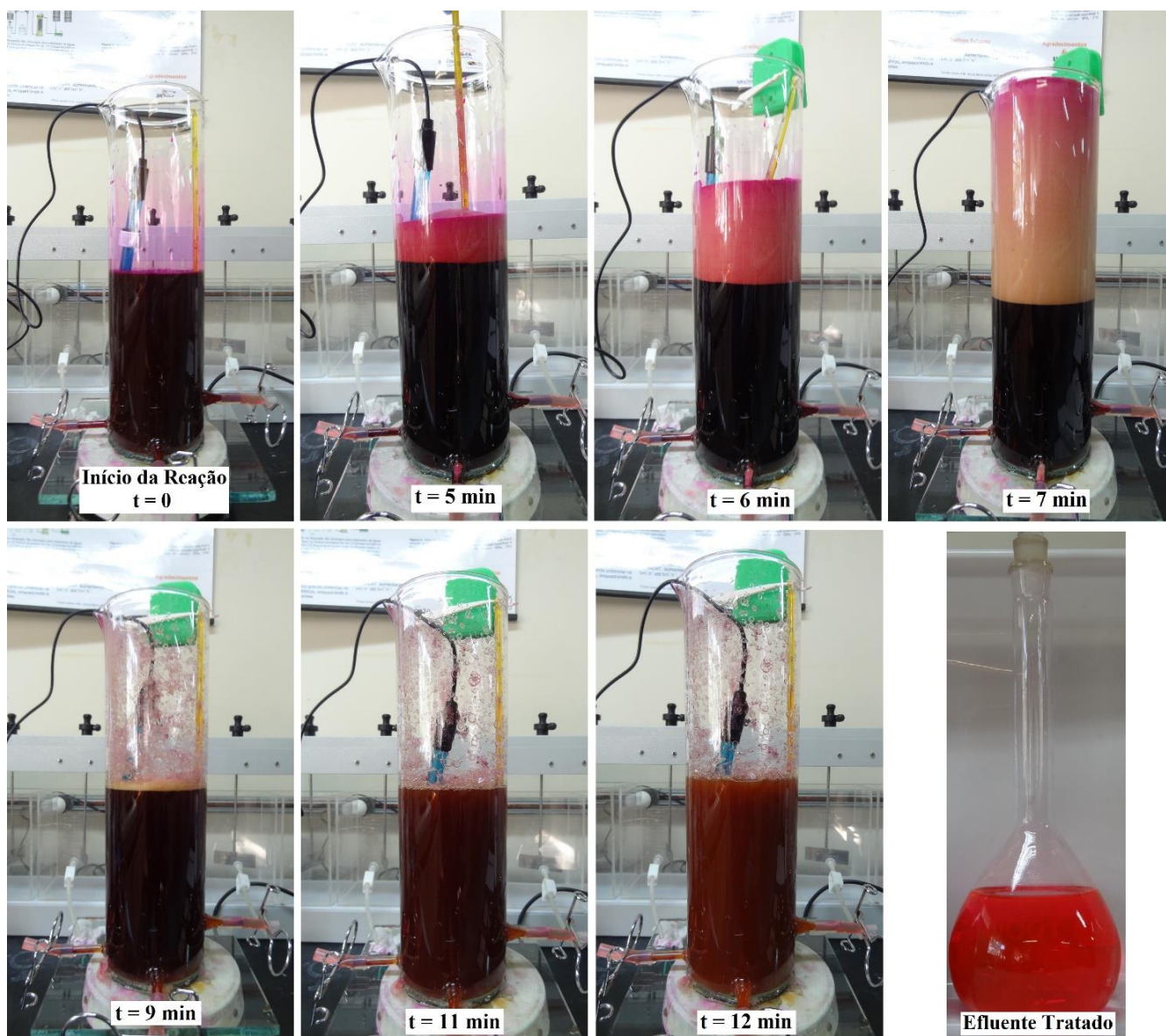


Figura 13: Processo de tratamento pela técnica Fenton em proporção mássica $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5 e concentrações de reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%) 25,256g/50mL por litro de efluente.

Após o tratamento pela técnica de Fenton, metade do volume do efluente foi tratado pela adição de 2g/L de carvão ativado. O efluente industrial bruto, tratado somente pela técnica de Fenton e tratado pela técnica de Fenton e pela adição de carvão ativado podem ser

visualizados na Figura 14. Nota-se que o mínimo percentual restante de cor não retirado pela técnica de Fenton foi completamente removido pelo carvão ativado (Tabela 10).

Tabela 10: Resultados finais comparativos entre o efluente industrial bruto, o efluente tratado com reação de Fenton e o efluente tratado com reação de Fenton e carvão ativado.

Efluente	Bruto	Pós-Fenton	Pós-Fenton/Carvão Ativado
Remoção de cor (%)	0,00	99,57	100,00
Tensão superficial (mN/m)	43,2	60,6	68,3
Massa de lodo de ferro (g/L)	0	12,06	12,06
Massa de lodo de carvão ativado (g/L)	0	0	2,00
pH	2,95	8,71	8,53

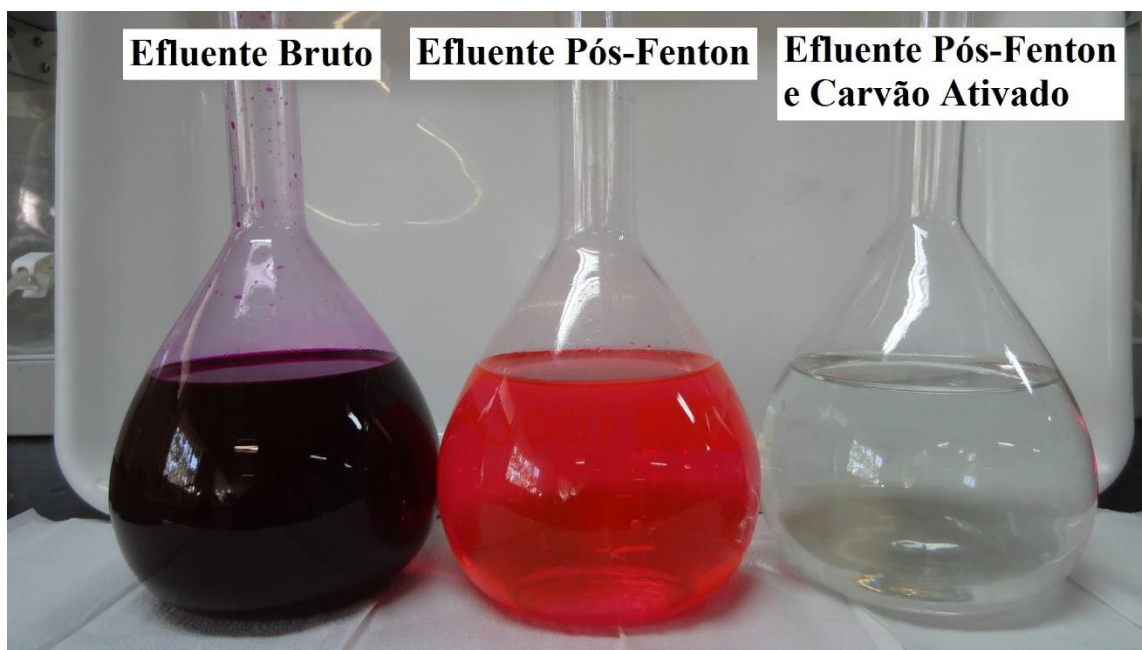


Figura 14: Resultados finais comparativos entre o efluente industrial bruto, o efluente tratado com reação de Fenton e o efluente tratado com reação de Fenton e carvão ativado.

A adição de 2 g/L de carvão ativado no efluente pós-tratamento pela reação de Fenton funcionou como um ótimo polimento do tratamento como pode ser visto na Tabela 10. Utilizando-se uma concentração de reagentes de 25,256 g de sulfato de ferro e 50 mL de peróxido de hidrogênio a 35% em proporção mássica de 1:5 para a reação de Fenton obteve-se a remoção de 99,57% de cor, um aumento de tensão superficial para 60,6 mN/m, e uma massa de lodo gerada de 12,06g/L. Através da adição de 2 g/L de carvão ativado a remoção

de cor do efluente chega a 100% e a tensão superficial eleva-se para 68,3 mN/m, chegando próximo a tensão superficial da água pura de aproximadamente 72 mN/m. Consequentemente, a massa de lodo do processo também aumenta em 2g/L de carvão ativado (não há acréscimo perceptível em relação à massa de carvão ativado pela adsorção dos compostos orgânicos do efluente).

O pH do efluente bruto é elevado à 3 anteriormente à reação de Fenton. Entretanto, após o fim dessa, eleva-se o pH da solução à 9 para precipitação do ferro em forma de hidróxido, realizando-se a filtração do precipitado. Tal processo resulta em um pH de 8,71 para o efluente tratado. Após o uso e filtração do carvão ativado o pH ainda diminui seu valor para 8,53.

6. CONCLUSÕES

O efluente industrial provindo da indústria de tingimento de ágatas da cidade de Soledade mostrou-se altamente concentrado do corante Rodamina B (1625mg/L). Respeitando-se a proporção mássica ótima de 1:5 entre os reagentes da reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), a remoção de cor do efluente atingiu um valor máximo em torno de 99,6% para concentrações iguais ou superiores a 20,212g/40mL ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ (35%)) por litro de efluente industrial. Tal descoloração demonstra a degradação do grupo cromóforo da molécula de Rodamina B, não podendo ser relacionado diretamente e proporcionalmente à degradação completa da molécula.

Objetivando-se a comprovação do tratamento e reprodutibilidade do processo, o efluente industrial bruto foi tratado pela reação de Fenton com uma concentração de reagentes de 25,265g/50mL ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ (35%)) por litro. A eficiência do tratamento atingiu 99,57% na remoção de cor comprovando a reprodutibilidade e eficiência do processo. Uma vez que o efluente tratado ainda apresentava cor significativa, utilizaram-se 2g/L de carvão ativado, as quais tornaram possível 100% de remoção de cor. Salienta-se, entretanto, que o uso de carvão ativado não degrada o composto como a reação de oxidação, somente o adsorve. A utilização conjunta desses dois tratamentos em sequência ainda elevou o pH de 2,95 e a tensão superficial do efluente de 43,2 mN/m para 8,53 e 68,3 mN/m, respectivamente.

Os experimentos realizados comprovam que a temperatura, o potencial de oxirredução e a taxa de formação de bolhas durante a degradação do efluente são bons indicadores para o acompanhamento da reação de Fenton. Visto que a reação possui caráter exotérmico, produz radicais hidroxila e forma bolhas de oxigênio que ascendem através da solução, pode-se relacionar a queda de temperatura, a queda de potencial de oxirredução e o término da produção de bolhas como uma boa estimativa de seu encerramento. Além disso, é possível comprovar a proporcionalidade entre a massa de lodo gerada no processo e a temperatura de pico das reações com a quantidade de reagentes utilizada.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementação desse estudo e aprimoramento do conhecimento no que se trata de reação de Fenton aplicada ao tratamento de efluentes industriais contendo Rodamina B, propõem-se como trabalhos futuros:

- Acompanhar a redução de Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) no efluente, a fim de se estabelecer melhores parâmetros para medição da degradação de Rodamina B;
- Avaliar a aplicação do processo Foto-Fenton na degradação do efluente industrial;
- Estudar a relação entre a concentração de carvão ativado e remoção de cor, DQO e COT no polimento do tratamento;
- Estudar a aplicabilidade do lodo de ferro gerado para obtenção de produtos com valor agregado;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ai, Z., Lu, L., Li, J., Zhang, L., Qiu, J., Wu, M. Fe@Fe₂O₃ Core-Shell Nanowires as Iron Reagent. 1. Efficient Degradation of Rhodamine B by a Novel Sono-Fenton Process. *J. Phys. Chem. V.* 111, p. 4087-4093, 2011.

Ai, Z., Xiao, H., Mei, T., Liu, J., Zhang, L., Deng, K., Qiu, J. Electro-Fenton Degradation of Rhodamine B Based on a Composite Cathode of Cu₂O Nanocubes and Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. V.* 112, p. 11929–11935, 2008.

AlHamedi, F. H., Rauf, M.A., Ashraf, S. Salman. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination* 239, p. 159–166, 2009.

American Public Health Association (APHA). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SWMEWW)*. 21th Edition. Washington D. C.: APHA-AWWA-WEF, 2005.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). *NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. Rio de Janeiro, 1987. 22 p.

Bigda, R. J. Consider fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

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. XXI International Mineral Processing Congress. Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress. V. 13, p. C12b-9–C12b-13, 2000.

Carissimi, E., Schneider, I.A.H. Tratamento e aproveitamento continuado da água na indústria de pedras preciosas de Soledade, RS. *Tecnologias para o setor de gemas, jóias e mineração*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. Cap. 13, p. 181-192, 2010.

Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul. *Artefatos RS*. Soledade: Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul, 2013.

Choe, S.H., Lee, S.H., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., Khim, J.Y. Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe⁰. *Chemosphere* 42, 367–372, 2001.

- Cuiping, B., Xianfeng, X., Wenqui, G., Dexin, F., Mo, X., Zhongxue, G., Nian, X. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination* 278, p. 84-90, 2011.
- Daneshvar, N., Behnajady, M.A., Mohammadi, M.K.A., Dorraji, M.S.S. UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modelling. *Desalination* 230, p. 16-26, 2008.
- Fisher, P. Review of Rhodamine B as a Marker for Wildlife Studies. *Wildlife Society Bulletin*, V. 27, n° 2 (Summer, 1999), p. 318-329, 1999.
- Gad, H. M. H., El-Sayed, A.A. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 1070-1081, 2009.
- Hartmann, L.A. Minerais estratégicos do sul do Brasil: geologia de geodos de ametista e ágata. *Tecnologias para o setor de gemas, jóias e mineração*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. Cap. 2, p. 30-39, 2010.
- Helander, M.G., Wang, Z.B., Greiner, M.T., Liu, Z.W., Lian, K., Lu, Z.H. The effect of UV ozone treatment on poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate). *Application Physics Letter* 95 p. 1-3, 2009.
- Hou, M., Liao, L., Zhang, W., Tang, X., Wanb, H., Yin, G. Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H₂O₂. *Chemosphere* V. 83 p. 1279–1283, 2011.
- Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B 62 from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere*, v. 60, p. 1009-1017, 2005.
- Kashyap P. Mishra, Parag R. Gogate. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. *Separation and Purification Technology* V. 75 p. 385–391, 2010.
- Knetch, T. Coloração artificial de ágatas. *Gemologia*, n. 7, p. 1-9, 1957.
- Merouai, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., China, M. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. *Chemical Engineering Journal (Lausanne)*, v. 158, p. 550-557, 2010.

Nogueira, R. P., Guimarães, J. R. Processos oxidativos avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, V. 3, n. 3-4, p. 97-100, 1998.

Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). *Guideline for Testing of Chemicals. Revised proposal for updating Guideline 202, Daphnia sp. Acute immobilisation Test*. Paris, 2000.

Pizzolato, T. M., Carissimi, E., Machado, E.L., Schneider, I.A.H. Colour Removal with NaOCl of Dye Wastewater from an Agate-Processing Plant in Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Mineral Processing*. V. 65, p. 203-211, 2002.

Resolução CONSEMA nº128 de 2006. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Rio Grande do Sul. Brasil, 2006.

Richardson, S. D.; Wilson, C. S.; Rusch, K. A. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Ground Water*, V. 42, p. 678-688, 2004.

Rochat, J.; Demenge, P.; Rerat, J. C. Toxicological study of a fluorescent tracer: Rhodamine B. *Toxicological European Research*, V. 1, p. 23-26, 1978.

Roisenberg, A., Vilasbôas, F. da S. Impacto ambiental do beneficiamento de ágatas na região de Soledade, RS. *Tecnologias para o setor de gemas, jóias e mineração*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. Cap. 14, p. 193-204, 2010.

Schneider, I.A.H., Féris, L.A., Rubio, J. Remoção de corantes em efluentes do tingimento de ágatas por flotação de partículas adsorventes. *Proceedings: XIX Congresso Associação Brasileira de Engenharia Sanitária*, vol. 1. ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, p. 1079 – 1086, 1999.

Secco, M. R. Descoloração de Rodamina B em soluções aquosas via processos oxidativos avançados, 2015. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Sivakumar, M., Pandit, A.B. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density. *Ultrasonic Sonochemistry* 8, p. 233-240, 2001.

V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of Environmental Management*. V. 90, p. 2313 -2342, 2009.

Xue, X., Hannab K., Denga, N. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *Journal of Hazardous Materials* V. 166 p. 407–414, 2009.