

## **II-048 – DESCOLORIMENTO DE EFLUENTE ASSOCIADO AO TINGIMENTO DE ÁGATAS CONTENDO RODAMINA B COM O PROCESSO $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{UV}$**

**Tiago Bender Wermuth<sup>(1)</sup>**

Graduando em Engenharia Ambiental – UNISC, Bolsista PROBIC – FAPERGS.

**Alexandre Straatmann<sup>(2)</sup>**

Graduando em Engenharia Ambiental – UNISC, Bolsista PIBIC – CNPq.

**Enio Leandro Machado<sup>(3)</sup>**

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS, Professor do Departamento de Física e Química da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.

**Adriane Lawisch Rodriguez<sup>(4)</sup>**

Doutora em Engenharia/TU-Berlim-Alemanha, Professora do Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.

**Lourdes Teresinha Kist<sup>(5)</sup>**

Doutora em Química – UFSC, Professora do Departamento de Física e Química da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Acesso Grasel, 1600 – Jardim Europa – Santa Cruz do Sul - RS - CEP: 96823-290 - Brasil - Tel: (51) 92035276 - e-mail: [tiago.haine@gmail.com](mailto:tiago.haine@gmail.com)

### **RESUMO**

Durante o processo de beneficiamento da indústria de pedras semi-preciosas, o tingimento é um dos processos de acabamento no qual se tem a utilização de uma elevada demanda de água o que gera uma grande quantidade de águas residuárias, contendo moléculas corantes complexas, como a Rodamina B, que apresenta características de poluente orgânico com ecotoxicidade e genotoxicidade elevadas. A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois muitas vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de realizá-lo de forma eficiente. Desta forma, novos processos de tratamento de efluentes vêm despertando grandes interesses, no qual se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA's), no qual ocorre a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ), fortemente oxidantes no qual permitem a rápida degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, como por exemplo o corante Rodamina B. O presente trabalho teve por objetivo buscar o desenvolvimento de POA's capazes de degradar os efluentes sintéticos provenientes do tingimento de pedras semi-preciosas contendo o corante Rodamina B (C.I 45170), a partir das combinações de diferentes métodos de fotocatalise. Para uma melhor eficiência de remoção da Rodamina B, investigou-se algumas combinações de métodos como o  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  e  $\text{UV}/\text{O}_3$  bem como, o monitoramento de alguns parâmetros, pH, absorvância e a constante cinética das amostras sintéticas. Realizou-se também a preparação do catalisador em que se utilizou o tetraisopropóxido de titânio IV (TIPT, 98%, SIGMA – ALDRICH), isopropanol P.A (GQ Industrial S.A) e sílica gel branca (1-3 mm, Tyvek). Após a preparação, iniciou-se a aplicação dos testes, utilizando um reator de acrílico composto por uma lâmpada germicida (SCT – G13/T8/15W). A concentração de catalisador utilizada foi de 20 g.  $\text{L}^{-1}$ . A partir dos resultados obtidos foi possível verificar que ambas as combinações apresentaram significativa redução de cor. Porém a adição do catalisador não resultou em uma maior taxa de redução de cor. Já os valores de constante cinética encontrados foram de 0,021 em ambos os casos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Rodamina B, Ecotoxicidade, Genotoxicidade, POA's.

### **INTRODUÇÃO**

Com a elevada demanda de água utilizada no processo de tingimento de pedra preciosa, a indústria de ágata tem uma elevada geração de águas residuárias, as quais contêm moléculas complexas, como por exemplo, o corante Rodamina B. Essa água residuária tem por característica apresentar elevada toxicidade.

Segundo Senger (2005), dentre as etapas pelas quais a pedra bruta passa, a que mais polui é a do tingimento, pois essa pode também alterar a cor da água (turbidez), mudar seu pH natural, alterar a sua condutividade,

demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nutrientes solubilizados (nitrogênio e fósforo por exemplo) além de contaminar ou poluir a água com metais pesados.

De acordo com Ribeiro (2011), a elevada utilização de corantes pode trazer problemas à saúde humana e ao meio ambiente, tendo em vista que os efluentes industriais contendo elevadas cargas de corantes podem atingir os corpos d'água, contaminando-os.

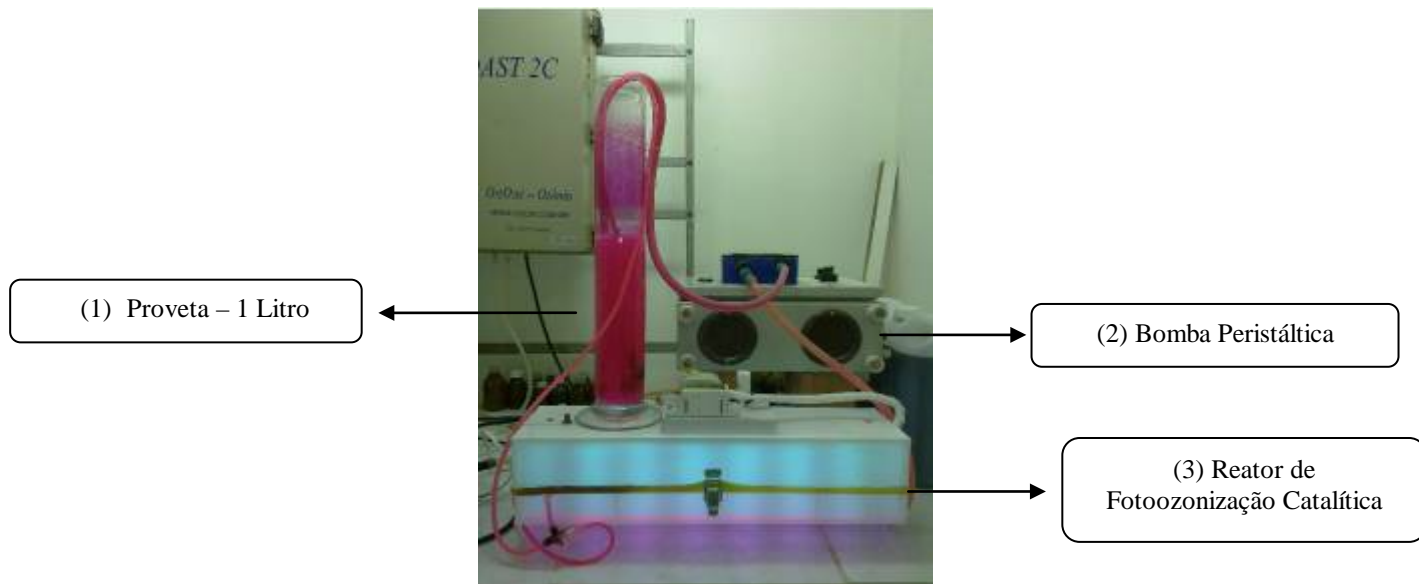
Segundo Oliveira (2012), normalmente os métodos convencionais de tratamento de efluentes em escala industrial contendo corantes geralmente são ineficientes na remoção de cor, caros e pouco adaptáveis à grande diversidade de efluentes existentes.

Desta forma, novos processos de tratamento de efluentes vêm despertando grandes interesses, no qual se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA's), no qual ocorre a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ), fortemente oxidantes no qual permitem a rápida degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, como por exemplo o corante Rodamina B.

O presente trabalho teve por objetivo buscar o desenvolvimento de POA's capazes de degradar os efluentes sintéticos provenientes do tingimento de pedras semi-preciosas contendo o corante Rodamina B (C.I 45170), a partir das combinações de diferentes métodos de fotocatalise.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A partir dos estudos de Qourzal (2008), realizou-se a preparação do catalisador onde se utilizou o tetraisopropóxido de titânio IV (TIPT, 98%, SIGMA – ALDRICH), isopropanol P.A (GQ Industrial S.A) e sílica gel (1-3mm, MERCK). Para a aplicação do catalisador preparado, utilizou-se um reator em acrílico composto de lâmpada germicida (SCT – G13/T8/15W), onde se trabalhou com um volume útil de 1 L. Composto ainda o reator, utilizou-se uma proveta de 1 litro e uma bomba peristáltica conforme a Figura 1.



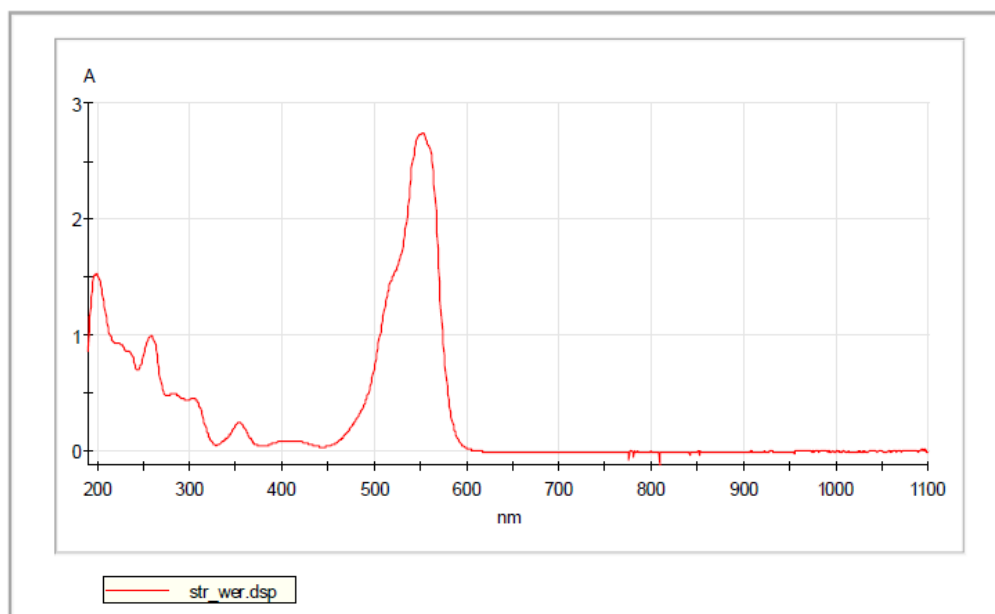
**Figura 1: Reator utilizado**  
**Fonte: Registro do Autor, 2012**

Com o objetivo de se determinar a eficiência da atividade fotocatalítica do catalisador preparado, buscou-se aplicar uma concentração de  $20 \text{ g L}^{-1}$  do material preparado. A densidade de radiação UV incidindo sobre a solução foi medida com radiômetro digital (RS – 232, modelo MRUR – 203) faixa de detecção de 254 nm (UVC), no qual mostrou o reator utilizado tinha uma dosagem de  $1,9 \text{ mW/cm}^2$ . Durante a realização dos testes alguns parâmetros foram monitorados, dentre eles o pH (pHmetro modelo UB – 10), turbidez (turbidímetro marca ALFAKIT), bem como a absorbância ( $\lambda_{\text{máx Rodamina B}} = 550 \text{ nm}$  medido em um espectrofotômetro (modelo V – 1100)). Os processos investigados envolveram as combinações  $\text{UV/O}_3$  e  $\text{UV/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{O}_3$ .

Para a determinação de ozônio gerado durante o processo, utilizou-se o método descrito por Flamm (1977), onde primeiramente foram testadas as entradas e saídas de ar do reator, a partir de um boleômetro de 500 ml. O método analítico para se quantificar a quantidade de  $O_3$  que estava sendo produzido pela lâmpada germicida utilizada, foi a partir de leituras realizadas em um espectrofotômetro a 410 nm. Com o objetivo de se determinar a quantidade de saída de ozônio do reator foi borbulhado 100 ml de uma solução de ácido bórico (1 mol) e 10 % de iodeto de potássio.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente realizou-se uma caracterização inicial da amostra bruta da molécula modelo utilizada Rodamina B onde a partir de uma medida espectrofotométrica determinou-se o  $\lambda_{max}$  da solução preparada. Na Figura 2 pode-se visualizar a espectrofotometria realizada com a amostra bruta contendo o corante Rodamina B.



**Figura 2: Identificação das bandas característica em  $\lambda_{max} = 550$  nm da solução contendo o corante Rodamina B.**

A partir da espectrofotometria realizada na amostra bruta da solução preparada, pode se visualizar que a Rodamina B tem bandas características em 550 nm para o grupo cromóforo e na região entre 200 e 300 nm as bandas características dos anéis aromáticos.

O controle de degradação do corante Rodamina B foi realizado por meio de diferentes combinações via UV/ $O_3$  e UV/ $TiO_2/SiO_2/O_3$ . Sua eficiência foi avaliada por meio de medidas de pH, e absorbância ( $\lambda = 550$  nm).

Na Tabela 1 aparecem os resultados obtidos apenas utilizando UV/ $O_3$  para verificar a eficiência na degradação do corante Rodamina B. Para a realização do presente teste fez-se também o ajuste do pH (NaOH – 1 mol) da solução preparada tendo em vista que as amostras iniciais se encontravam em uma faixa de 3,6 que segundo a Resolução CONSEMA 128/06 que dispõem sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, o limite estabelecido pela mesma é um pH na faixa entre 6 a 9. Neste sentido é que se fez o ajuste do pH da amostra analisada.

**Tabela 1: Valores correspondentes a Absorbância e pH da solução preparada**

Tempo (min)	Abs <sup>(x)</sup>	Abs (550 nm)	pH amostra	pH	A/A0	Ln (A/A0)
0	0,712	3,56	3,5		100	4,60517
30	0,384	1,92	3,6	6,75	53,89474	3,987033
60	0,236	1,18	3,62	6,66	33,12281	3,500222
90	0,12	0,6	3,62	7,01	16,84211	2,823882
120	0,054	0,27	3,63	6,7	7,578947	2,025374
150	0,024	0,12	3,64	6,8	3,368421	1,214444
180	0,016	0,08	3,64	6,81	2,245614	0,808979

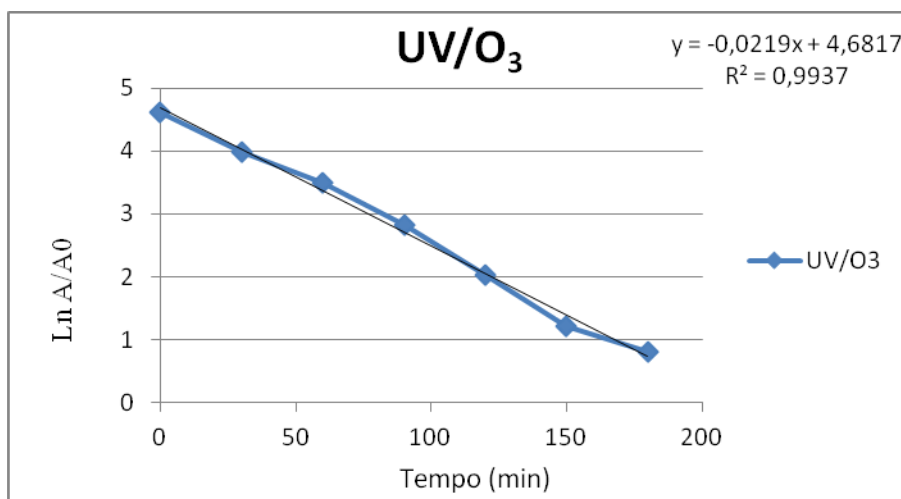
(x) Valores de absorbância obtidos considerando a diluição de cinco vezes da amostra

Dentre as principais características do efluente sintético preparado, é de que o mesmo apresenta elevadas cargas poluentes, como por exemplo elevados valores de DQO, DBO<sub>5</sub> e toxicidade.

Para fins de avaliação das características da amostra bruta, utilizou-se os valores de caracterização feita por Dambros (2008), cujo valor de DQO obtido foi de 2600 mg.L<sup>-1</sup>. Segundo a Resolução Consema 128/06, o valor de DQO estabelecido é de 330 mg.L<sup>-1</sup>. Outro parâmetro analisado foi também a DBO<sub>5</sub> e a toxicidade da amostra analisada, onde se pode observar que não houve qualquer variação nesses parâmetros ao longo do período de tratamento. Dessa forma, pode-se perceber que o efluente apresenta características refratárias.

Pizzolato *et al.* (2002), descrevem impactos ambientais associados aos efluentes do tingimento de ágatas, especialmente com uso do corante Rodamina B. Valores elevados de cor aparente (l= 580 nm), DQO, turbidez e baixa tensão superficial constituem pontos principais da indicação da carga poluente a ser tratada.

Na Figura 3, apresenta os valores de adsorção para o teste onde se utilizou o processo de fotoozonização. O teste foi realizado por um período de 3 horas de duração sob uma concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup> de Rodamina B e uma geração de aproximadamente 389 mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> de ozônio gerado pela lâmpada germicida (SCT – G13/T8/15W).



**Figura 3: Gráfico de Ln A/A<sub>0</sub> com concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup> de Rodamina B; aproximadamente 389 mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> gerado pela lâmpada.**

A partir da Tabela 1, pode-se visualizar que se obteve consideráveis resultados de adsorção do corante Rodamina B, obtendo-se uma taxa de descolorimento de aproximadamente 97,8% de remoção de cor da solução preparada. Conforme indicado na Figura 3, os valores de constante cinética encontrados foram de 0,021 em ambos os casos.

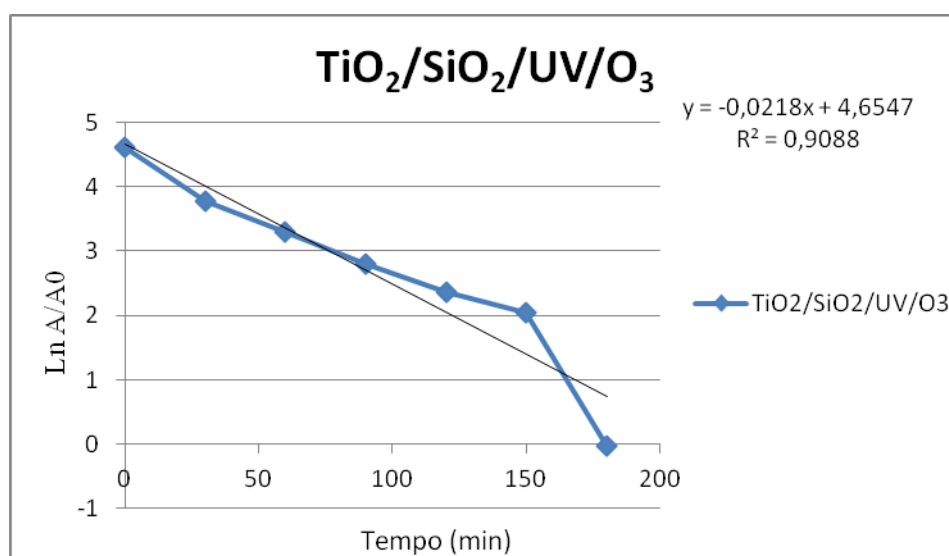
Já na Tabela 2, pode-se observar os valores de redução de cor da solução preparada, a partir dos testes realizados utilizando uma combinação de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>. Realizou-se também uma ajuste de pH, conforme descrito anteriormente.

**Tabela 2: Valores correspondentes a Absorbância e pH da solução preparada**

Tempo (min)	Abs <sup>(x)</sup>	Abs (550 nm)	pH amostra	pH	A/A0	Ln (A/A0)
0	0,724	3,62	3,63	6,7	100	4,60517
30	0,313	1,57	4,07	7,5	43,23204	3,766582
60	0,197	0,99	4,12	6,73	27,20994	3,303583
90	0,120	0,60	4,17	7,1	16,57459	2,807871
120	0,077	0,39	4,08	6,69	10,63536	2,364184
150	0,056	0,28	4,12	6,66	7,734807	2,04573
180	0,007	0,04	4,11	6,75	0,966851	-0,03371

(x) Valores de absorbância obtidos considerando a diluição de cinco vezes da amostra

Na Figura 4, apresenta os valores de adsorção para o teste onde se utilizou o processo de fotocatalise heterogênea, durante um período de 3 horas sob uma concentração de 20 g.L<sup>-1</sup> de catalisador e uma concentração de Rodamina B = 20 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figura 4: Gráfico de Ln A/A<sub>0</sub> com concentração de 20g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>; 20 mg.L<sup>-1</sup> de Rodamina B.**

A partir da Figura 4, pode-se visualizar que se obteve uma atividade fotocatalítica mais intensa no período inicial de testes em função de que se tem uma maior linearidade nos valores de constante cinética de degradação da Rodamina B. Ao final do período de testes observou-se uma taxa de aproximadamente 99,03% de descolorimento da solução preparada que continha o corante Rodamina B.

Quanto ao comportamento do catalisador preparado observou-se na etapa inicial da aplicação do teste que na superfície do mesmo não se tinha uma grande quantidade de TiO<sub>2</sub> fixada. A não fixação é observada em função da turbidez da solução. Porém, ao final do período de ensaio, verificou-se que não houve uma redução efetiva na cor se comparado ao processo em que se utilizou apenas UV/O<sub>3</sub>.

## CONCLUSÃO

De posse dos resultados obtidos ao longo da realização do trabalho de pesquisa, percebeu-se que os valores obtidos, tanto na combinação UV/O<sub>3</sub> quanto na combinação TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub> mostraram significativas reduções de cor da solução preparada, porém se observou que a adição do catalisador na solução não resultou em maior eficiência do processo. Com a utilização do reator confeccionado ao longo do trabalho de pesquisa, observou-se que o mesmo apresentou alguns pontos positivos, como por exemplo, manter uma vazão suficiente de ozônio (O<sub>3</sub>) gerada a partir da lâmpada germicida (SCT – G13/T8/15W) utilizada.

Desta forma, observou-se que se pode atingir taxas consideráveis de descolorimento do efluente contendo o corante Rodamina B, gerado no processo de beneficiamento de pedras semi-preciosas.

Fez-se também um controle na questão do pH da solução analisada, onde as amostras iniciais indicaram uma solução com um pH com característica ácida. Desta forma decidiu-se realizar um ajuste do pH da solução preparada em função de que a Resolução CONSEMA 128/06 que dispõem sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, o limite estabelecido pela mesma é um pH na faixa entre 6 a 9.

Tendo em vista que o corante utilizado como molécula modelo apresenta características não biodegradáveis, a utilização de diferentes combinações via POA's pode se tornar uma alternativa de tratamento.

Dessa forma até o presente momento, o melhor desempenho foi do UV/O<sub>3</sub>, pois TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> adicionam dois insumos sem melhores resultados. Outro fator a ser destacado é que esse dois materiais apresentam o inconveniente de se ter a necessidade de separação de fases e saturação dos catalisadores. O ideal do sistema seria ser autorregenerado por O<sub>3</sub>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, K. M. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-b utilizando nanopartículas de dióxido de titânio, 2011. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.
2. CONSEMA n° 128. Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, 2006.
3. DAMBROS, S.V. Processo de tingimento de ágatas: medidas de produção mais limpa e estudos de detoxificação do efluente, 2008. Dissertação apresentada ao programa de Pós – Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.
4. FLAMM, L.D. Analysis of ozone at low concentrations with boric acid buffered potassium iodide, Environ. Sci. Technol., 1977, 11(10), PP 978 – 983.
5. OLIVEIRA, H.G.; FITZMORRIS, R.C.; ZHANG, J.Z.; LONGO, C.. Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> Porous Films in the Photodegradation of Rhodamine 6G in Aqueous Solution. SCI ADV MATER, v.4,p. 1 – 8, 2012.
6. PIZZOLATO, T. M.; CARISSIMI, E.; MACHADO, E. L.; SCHNEIDER, I. A. H., Colour removal with NaClO of dye wastewater from the agate – processing plant in Rio Grande do Sul. International Journal of Mineral Processing, v. 65, p. 203 – 211, 2002.
7. QOURZAL, S., BARKA, N., ASSABBANE, A., NOUNAH, A., IHLAL, A., AIT-ICHOU, Y. Sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> photocatalyst for β-naphthol photodegradation, 2008.
8. RIBEIRO, F. W. P.; OLIVEIRA, S.N.; MASCARO, L. H.; SOUZA, E.P.C.; LANZA, M.R.V.; LIMA – NETO, P.; CORREIA, A.N.. Degradação eletroquímica do corante ponceau 2R, 2011.
9. SENGHER, A. M. Tratamento de Efluente das Indústrias De Beneficiamento De Pedras Preciosas, Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, 2005.