



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS DE PROCESSO NO
TRATAMENTO SEQUENCIAL PELA REAÇÃO DE FENTON E
ADSORÇÃO DO EFLUENTE DO TINGIMENTO DE ÁGATAS
CONTENDO O CORANTE RODAMINA B

AUGUSTO CAPUM RODRIGUES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE

SETEMBRO DE 2019

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS DE PROCESSO NO
TRATAMENTO SEQUENCIAL PELA REAÇÃO DE FENTON E
ADSORÇÃO DO EFLUENTE DO TINGIMENTO DE ÁGATAS
CONTENDO O CORANTE RODAMINA B**

AUGUSTO CAPUM RODRIGUES

ENGENHEIRO AMBIENTAL

ORIENTADOR: PROF. DR. IVO ANDRÉ HOMRICH SCHNEIDER

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa pela seguinte Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADOR: PROF. DR. IVO ANDRÉ HOMRICH SCHNEIDER

BANCA EXAMINADORA

.....
Prof. Dra. Clóvia Marozzin Mistura

Universidade de Passo Fundo

.....
Prof. Dr. Rodrigo de Almeida Silva

IMED – Faculdade Meridional

.....
Dr. Fabrício Abella Lopes

LTM – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família Mario, Marlise, Vitória e Ivy e a minha companheira Erica pela companhia, motivação e suporte durante o período de pós-graduação.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider e ao meu colega de pesquisa Dr. Eng. Cassiano Rossi dos Santos pelo incentivo e apoio assim como à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao governo brasileiro pela minha formação.

Agradeço aos meus amigos pelos inúmeros momentos de alegria compartilhados.

RESUMO

Este estudo aborda a degradação de efluente contendo o 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 álcool etílico e surfactantes, os quais modificam seu comportamento durante a degradação. A concentração de Rodamina B do efluente industrial foi medida em 772 mg.L^{-1} . A tecnologia empregada para degradação dos componentes orgânicos foi a reação 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. Testaram-se diferentes proporções molares entre os reagentes da reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e concentrações desses em relação ao efluente industrial, estabelecendo-se como principais indicadores de eficiência do tratamento a remoção de cor do efluente medida através de espectrofotometria e carbono orgânico total (COT). A proporção molar ótima entre $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ foi de 1/7,5 sendo a concentração ótima dos reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35%) de 11,1 g/20 mL por litro de efluente industrial. Considerando tais dosagens, houve redução de 99,9% de cor e 93,3% de COT do efluente bruto. Após o processo de degradação pela reação de Fenton, concentrações distintas de carvão ativado pulverizado (CAP) foram testadas assim como diferentes pH de solução e tempos de contato entre adsorvente e adsorbato. A condição ótima para o processo de adsorção considera concentração de CAP de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, tempo de contato de 120 minutos e pH original do efluente após a reação de Fenton (aproximadamente 8,0). As concentrações de nitrogênio e fósforo do efluente bruto foram reduzidas respectivamente 69% e 100% após o tratamento completo. Os parâmetros DBO_5 e DQO do efluente final, apesar de apresentaram diminuição superior a 85% em relação ao efluente bruto, ainda ultrapassam os limites da CONSEMA 128/2006. Contudo, os parâmetros pH, cor e odor foram adequados. A ecotoxicidade apresentada pelo efluente bruto (526) foi reduzida em 97% em relação ao efluente final (16) considerando o organismo *Daphnia similis*. A aplicação dos processos Fenton e adsorção com CAP em sequência permitiram uma melhoria significativa na qualidade do efluente.

Palavras-chave: Ágata, Rodamina B, tratamento de efluentes, reação de Fenton, processos oxidativos avançados, carvão ativado pulverizado e adsorção.

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 and ethanol are also found in the effluent, which can modify its behaviour during degradation. Rhodamine's industrial effluent concentration was estimated at 772 mg.L⁻¹. The technology used for degradation of organic compounds was the Fenton reaction, an advanced oxidative process that uses ferrous ions (Fe²⁺) and hydrogen peroxide (H₂O₂) to form hydroxyl radicals (·OH) with high oxidative potential and non-selective nature on components degradation. Different reactants molar proportion and concentration were tested in relation to the industrial effluent establishing the colour and total organic carbon (TOC) removal as the main parameters of degradation efficiency. The ideal molar proportion between Fe²⁺/H₂O₂ was 1/7.5, with the optimal concentration of FeSO₄·7H₂O / H₂O₂ (35%) reagents being 11.1g / 20mL per liter of industrial effluent. At such doses, there was a 99.9% colour reduction and 93.3% TOC removal from the effluent. After the Fenton reaction degradation process, different concentrations of pulverized activated carbon (PAC) were tested at different solution pH and contact times between adsorbent and adsorbed. An optimal condition for the adsorption process considers the CAP concentration of 0.5 g.L⁻¹, 120 minute contact time and original solution pH after Fenton reaction (approximately 8.0). The nitrogen and phosphorus concentration of the raw effluent were reduced respectively 69% and 100% after full treatment. The parameters BOD and COD of the treated effluent, although present a decrease of more than 85% in relation to the raw effluent, still exceed the limits of CONSEMA 128/2006. However, pH, colour and odour values were adjusted. The ecotoxicity of the raw effluent (526) was reduced by 97% compared to the treated (16) considering the organism *Daphnia similis*. The application of Fenton reaction and sequential PAC adsorption allow a significant improvement in effluent quality.

Keywords: Agate, Rhodamine B, effluent treatment, Fenton reaction, advanced oxidative processes, pulverized activated carbon and adsorption.

SUMÁRIO

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 12 |
| 2. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 2.1. | BENEFICIAMENTO DE ÁGATAS E A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.... | 15 |
| 2.2. | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - REAÇÃO DE FENTON | 20 |
| 2.3. | ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO | 24 |
| 3. | MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 3.1. | MATERIAIS | 28 |
| 3.1.1. | Equipamentos..... | 28 |
| 3.1.2. | Reagentes..... | 28 |
| 3.1.3. | Carvão Ativado Pulverizado (CAP)..... | 29 |
| 3.2. | METODOLOGIA | 29 |
| 3.2.1. | Análises físico-químicas e ecotoxicológicas | 30 |
| 3.2.2. | Proporção ideal entre os reagentes do processo Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) | 31 |
| 3.2.3. | Concentração ideal dos reagentes do processo Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)..... | 33 |
| 3.2.4. | Concentração ideal de carvão ativado pulverizado (CAP) para polimento do tratamento..... | 34 |
| 3.2.5. | pH ótimo para adsorção por CAP..... | 35 |
| 3.2.6. | Tempo de contato ótimo para adsorção por CAP..... | 36 |
| 3.2.7. | Reprodução da sequência de tratamento | 37 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 4.1. | CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO | 39 |
| 4.2. | PROPORÇÃO IDEAL ENTRE OS REAGENTES DO PROCESSO FENTON ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)..... | 42 |
| 4.3. | CONCENTRAÇÃO IDEAL DOS REAGENTES DO PROCESSO FENTON ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)..... | 44 |
| 4.4. | CONCENTRAÇÃO IDEAL DE CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO (CAP) PARA POLIMENTO DO TRATAMENTO | 47 |
| 4.5. | pH ÓTIMO PARA ADSORÇÃO POR CAP | 51 |
| 4.6. | TEMPO DE CONTATO ÓTIMO PARA ADSORÇÃO POR CAP | 53 |

| | | |
|------|--|-----------|
| 4.7. | REPRODUÇÃO DA SEQUÊNCIA DE TRATAMENTO APÓS DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO..... | 55 |
| 5. | CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES..... | 60 |
| 6. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 62 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Ágatas após processo de tingimento.. | 15 |
| Figura 2. Fluxograma das operações unitárias empregadas no beneficiamento das ágatas. | 16 |
| Figura 3: Estrutura molecular e propriedades da Rodamina B..... | 18 |
| Figura 4: 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. | 24 |
| Figura 5. Modelo esquemático do tratamento do efluente do tingimento de ágatas contendo o corante Rodamina B. | 38 |
| Figura 6. Varredura do espectro para confirmação do comprimento de onda de maior absorbância do efluente bruto..... | 39 |
| Figura 7. Curva padrão de soluções de Rodamina B..... | 40 |
| Figura 8. Aspecto visual do efluente bruto..... | 42 |
| Figura 9. Remoção de cor (%) para diferentes proporções e concentrações de reagentes.. | 43 |
| Figura 10. Redução de cor (%) para diferentes concentrações de reagentes..... | 45 |
| Figura 11. Remoção de COT (%) para diferentes concentrações de reagentes..... | 45 |
| Figura 12. Tensão superficial do efluente tratado para diferentes concentrações de reagentes. | 46 |
| Figura 13. Aspecto visual do efluente bruto (esquerda) e do efluente tratado pela reação de Fenton (direita) com concentração de reagentes referente à 20 mL.L^{-1} de H_2O_2 35%..... | 47 |
| Figura 14. Redução de cor (%) para diferentes concentrações de CAP. | 48 |
| Figura 15. Remoção de COT (%) para diferentes concentrações de CAP. | 49 |
| Figura 16. Tensão superficial para diferentes concentrações de CAP. | 49 |
| Figura 17. Aspecto visual dos efluentes posteriormente à adição do CAP. | 50 |
| Figura 18. Redução de cor (%) para diferentes pH. | 51 |
| Figura 19. Remoção de COT (%) para diferentes pH. | 52 |
| Figura 20. Tensão superficial para diferentes pH..... | 52 |
| Figura 21. Redução de cor (%) em diferentes tempos de contato. | 54 |
| Figura 22. Remoção de COT (%) em diferentes tempos de contato. | 54 |
| Figura 23. Tensão superficial em diferentes tempos de contato. | 55 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Fluxos e sugestões para o tratamento em separado dos efluentes do beneficiamento das ágatas..... | 17 |
| Tabela 2. Padrões máximos de emissão estabelecidos pela Resolução CONSEMA 128/2006.. | 19 |
| Tabela 3. Caracterização de efluente de tingimento de ágatas com solução de Rodamina B. | 20 |
| Tabela 4. Estudos sobre degradação de efluentes sintéticos de Rodamina B por variados processos..... | 22 |
| Tabela 5. Síntese dos resultados de variação de reagentes na proporção mássica 1:5 | 23 |
| Tabela 6. Caracterização do carvão ativado pulverizado..... | 29 |
| Tabela 7. Parâmetros e metodologia de análises realizadas externamente ao LTM. | 31 |
| Tabela 8. Concentrações utilizadas para descoberta da proporção ideal entre reagentes.... | 32 |
| Tabela 9. Concentrações utilizadas para concentração ideal entre reagentes..... | 33 |
| Tabela 10. Estimativa de concentração de Rodamina B no efluente bruto. | 40 |
| Tabela 11. Caracterização físico-química do efluente bruto. | 41 |
| Tabela 12. Caracterização ecotoxicológica do efluente bruto. | 41 |
| Tabela 13. Remoção de cor (%) para diferentes proporções e concentrações de reagentes. | 43 |
| Tabela 14. Resultados da reação de Fenton para diferentes concentrações de reagentes. .. | 44 |
| Tabela 15. Resultados da adsorção por CAP em diferentes concentrações. | 48 |
| Tabela 16. Resultados da adsorção por CAP em diferentes pH. | 51 |
| Tabela 17. Resultados da adsorção por CAP com diferentes tempos de contato..... | 53 |
| Tabela 18. Parâmetros analisado para efluente bruto e tratado por Fenton e CAP. | 56 |
| Tabela 19. Indicadores ecotoxicológicos (<i>Daphnia similis</i>). | 56 |

LISTA DE ABREVIATURAS

CAP – Carvão Ativado Pulverizado

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

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

COT – Carbono Orgânico Total

DBO₅ – 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. 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 variadas colorações naturais. Contudo, geralmente é submetida a processos de tingimento para agregação de valor ao produto. Esse processo historicamente 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, o tingimento com corantes orgânicos foi gradativamente sendo implantado, também ocupando espaço no mercado por sua 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 altas concentrações para conferir uma coloração forte e vibrante à solução.

Segundo Roisenberg e Vilasbôas (2010), o processo de tingimento consiste na imersão das ágatas em galões de plástico, contendo Rodamina B em solução de álcool etílico por um período de aproximadamente oito dias. Após a penetração da solução corante, a pedra é retirada e lavada com água e surfactantes. O efluente da lavagem contendo corante pode apresentar variadas concentrações de Rodamina B, álcool e surfactantes que refletem na coloração, pH, tensão superficial e nas concentrações de Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) (Carissimi e Schneider, 2010).

A prática industrial de tratamento do efluente consiste na adição de hipoclorito de sódio (NaOCl), o qual possui papel oxidante sobre o corante. Contudo, o estudo de Pizzolato et al. (2002) indicou que podem haver reações indesejadas com a formação de subprodutos orgânicos com potencial tóxico, tais como compostos organoclorados.

Uma alternativa de tratamento para esse tipo de efluente é através de processos oxidativos avançados (POA), onde um agente com alto poder oxidante 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 (CO₂) e água (H₂O). Diversas formas de geração do radical hidroxila são conhecidas, sendo uma delas a reação de Fenton (Fenton, 1876). A técnica baseia-se na geração do radical hidroxila pela reação entre uma fonte de ferro, geralmente Fe²⁺, 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.

Um estudo inicial para o tratamento do efluente do tingimento de ágatas contendo o corante Rodamina pela reação Fenton foi conduzido por Rodrigues (2015). Nesta investigação avaliaram-se algumas concentrações de reagentes e a variação do potencial redox e da temperatura, os quais indicam a evolução e o término da reação. Verificou-se que, mesmo após uma dosagem alta de reagentes e índices de degradação de Rodamina B acima de 99,5%, uma coloração rosada residual ainda permaneceu no efluente. Em um ensaio preliminar, obteve-se êxito na remoção dessa coloração com a utilização de carvão ativado em pó (CAP). Ainda, neste estudo, o monitoramento da qualidade do efluente restringiu-se a medida de cor (pela absorvância no comprimento de onda em 554 nm), pH e tensão superficial e quantificação da massa de lodo gerado.

Neste contexto, o presente trabalho visa evoluir no tratamento do efluente do tingimento de ágatas pelo tratamento em série através da oxidação química pela Reação de Fenton e adsorção com carvão ativado. Foram conduzidos estudos detalhados em relação a dosagem de reagentes e o monitoramento do processo avaliando, além dos parâmetros previamente empregados como cor, tensão superficial e pH, o Carbono Orgânico Total (COT). Na melhor condição encontrada, mediram-se vários outros parâmetros de qualidade de água, incluindo concentração de etanol, DQO, DBO₅, nitrogênio em suas diferentes formas, tensão superficial, condutividade e toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Desta forma, o objetivo geral do presente trabalho foi estudar os parâmetros de processo envolvidos no tratamento do efluente do tingimento de ágatas pela reação de Fenton seguido pela adsorção em carvão ativado em pó.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar uma amostra do efluente real bruto provindo da indústria de tingimento de ágatas de Soledade;

- Definir a melhor condição para o desenvolvimento da Reação de Fenton;
- Definir a melhor dosagem de carvão ativado pulverizado, o pH da solução e o tempo de contato ótimo para a etapa de polimento por adsorção;
- Caracterizar a qualidade do efluente tratado, na melhor condição atingida, em termos de parâmetros químicos e ecotoxicológicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica está dividida em 3 etapas. A primeira refere-se as questões ambientais do beneficiamento de ágatas, incluindo-se a problemática do tingimento. A segunda parte aborda os fundamentos dos processos oxidativos avançados, com foco na Reação de Fenton, e aplicações na degradação do corante Rodamina B. A terceira parte foca no uso do carvão ativado.

2.1. BENEFICIAMENTO DE ÁGATAS E A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

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 é um tipo de quartzo na forma de calcedônia e apresenta as mais variadas colorações naturais, podendo também passar por processos de tingimento (Figura 1).

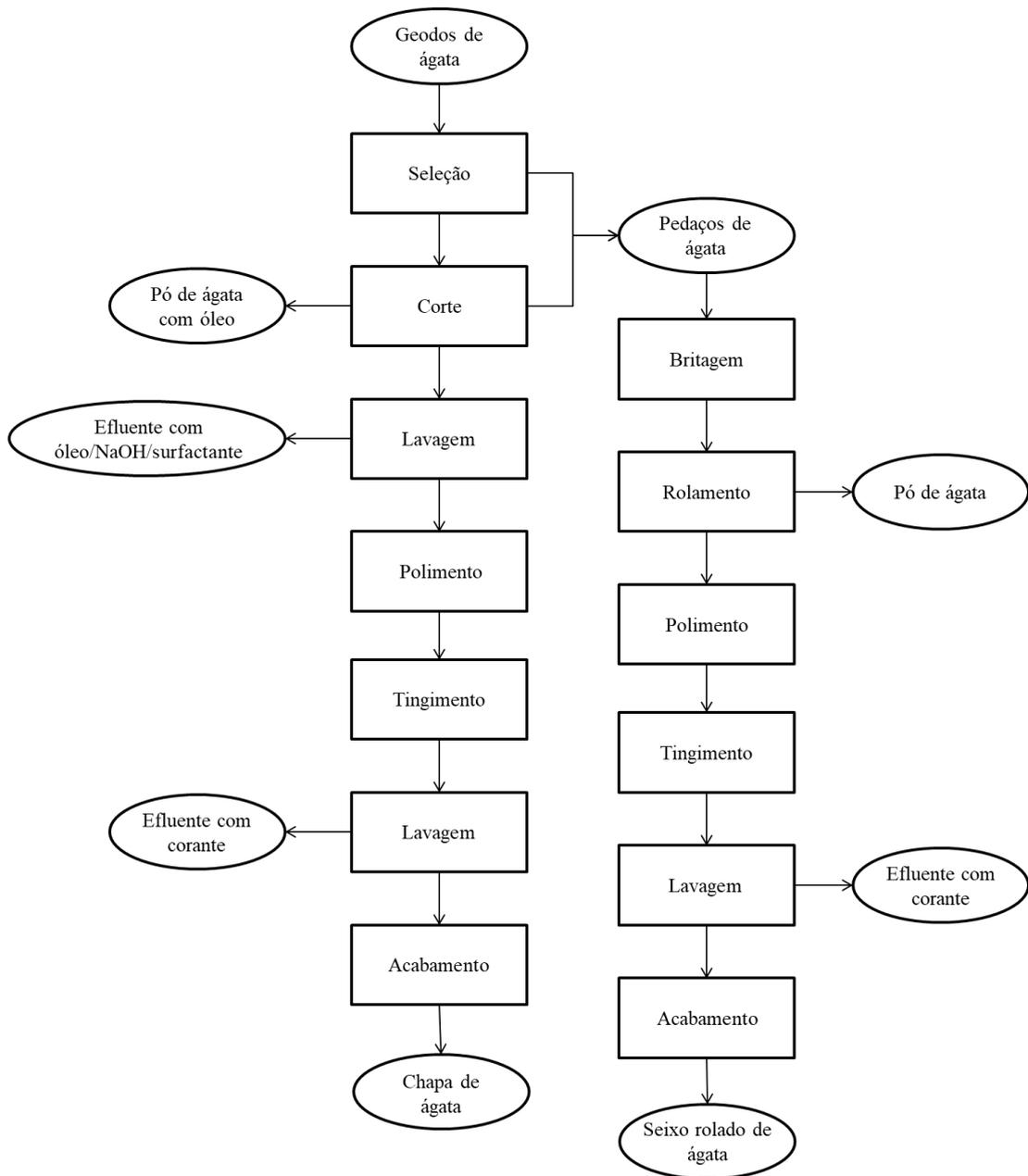
Figura 1 - Ágatas após processo de tingimento.



Fonte: GEMAS DO BRASIL, 2016.

Segundo Santos (2017) as principais operações unitárias empregadas nas indústrias de beneficiamento de ágatas do Rio Grande do Sul são as expressas na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma das operações unitárias empregadas no beneficiamento das ágatas.



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2017.

O efluente com corante após o tingimento e lavagem das peças (Figura 2) pode possuir características bem distintas de acordo com a coloração utilizada. 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 álcool etílico (no caso do tingimento orgânico) e surfactantes utilizados na lavagem das peças após o banho, conferindo ao efluente outras características além de uma simples solução de água 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 encontrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Fluxos e sugestões para o tratamento em separado dos efluentes do beneficiamento das ágatas.

| 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. |

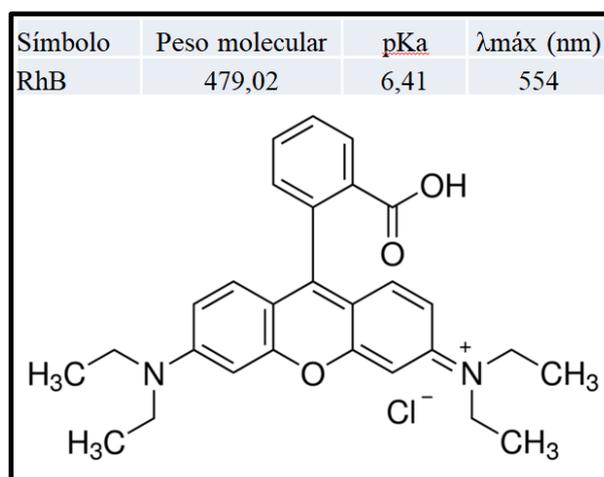
Fonte: CARISSIMI E SCHNEIDER, 2010.

Segundo Carissimi e Schneider (2010), os efluentes gerados durante o processo de beneficiamento das ágatas são misturados e o tratamento realizado em batelada por meio de técnicas químicas convencionais – oxidação de cianeto, coagulação com sulfato de alumínio e oxidação química com hipoclorito de sódio. Após essas etapas, o efluente é transferido a um decantador, a fim de se promover a separação de óleo e hidróxidos metálicos. Uma vez que esse tratamento é realizado sem controle técnico, pode haver reações indesejadas como formação de ácido cianídrico (Carissimi e Schneider, 2010) e potencial formação de compostos organoclorados (Pizzolato et al., 2002).

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 massa molar $479,02 \text{ g.mol}^{-1}$, 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). A estrutura molecular da Rodamina B além de outras características são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura molecular e propriedades da Rodamina B.



Fonte: adaptado de XUE et al., 2008.

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.

O processo de tingimento com corantes orgânicos consiste na imersão das ágatas em galões de plástico contendo solução de álcool etílico e corante por, segundo Roisenberg e Vilasbôas (2010) e Ericksson e Brum (2019), um período de tempo de aproximadamente oito dias. Ao longo desse tempo, a gema é penetrada pela solução corante sendo posteriormente retirada e lavada com água e surfactantes. No caso do tingimento através do corante Rodamina B, Carissimi e Schneider (2010) afirmam que a quantidade utilizada é de aproximadamente 20 g para cada litro de álcool etílico.

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 principais parâmetros da Resolução que se aplicam ao efluente em questão estão listados na Tabela 2 juntamente com seus valores limites para lançamento. Os valores de DBO₅ e DQO são relativos às vazões de lançamento inferiores à 20 m³.dia⁻¹ 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.

| Parâmetro | Limite Máximo |
|--|--|
| DBO ₅ (mg.L ⁻¹) | 180 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 400 |
| pH | 6,0 - 9,0 |
| Cor | Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor. |
| Odor | Livre de odor desagradável |

Fonte: adaptado de Resolução CONSEMA 128/2006.

Rodrigues (2015) caracterizou um efluente bruto de tingimento de ágatas com Rodamina B da região de Soledade, cujos parâmetros ultrapassam os limites impostos pela CONSEMA 128/2006 como mostrado na Tabela 3. Dessa maneira, caso as características do efluente do presente estudo sejam semelhantes ao do autor, o tratamento do efluente é imprescindível.

Tabela 3 - Caracterização de efluente de tingimento de ágatas com solução de Rodamina B.

| Parâmetro | Resultado | Limite Máximo do Consema 128/2006 |
|--|------------------|--|
| DBO ₅ (mg.L ⁻¹) | 129 | 180 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 6.122 | 400 |
| Condutividade (mS.cm ⁻¹) | 854 | - |
| Turbidez (NTU) | 70,3 | - |
| pH | 2,95 | 6,0 – 9,0 |
| Cor | Roxo | Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor. |

Fonte: adaptado de RODRIGUES, 2015.

Pelo fato do efluente industrial apresentar elevadas concentrações de Rodamina B, o mesmo apresenta coloração roxa escura, a qual, em maiores diluições, adquire coloração avermelhada e rosada.

A maioria dos corantes presentes em efluentes industriais apresentam complexas estruturas moleculares, fato que 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 químicos tornam-se a opção mais indicada. No presente caso, ênfase será dada aos processos oxidativos avançados, em especial a Reação de Fenton.

2.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - REAÇÃO DE FENTON

Tratamentos por oxidação química, tais como peróxido de hidrogênio, ozônio e processos oxidativos avançados (que geram o radical hidroxila) são técnicas que degradam o composto orgânico, diferentemente de outros procedimentos, os quais apenas adsorvem-no, transferindo o contaminante antes presente na fase líquida para a fase sólida. (AlHamedi et al., 2009), (Sivakumar e Pandit, 2001 e Merouani et al., 2010) (Kashyap e Parag, 2010).

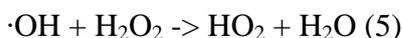
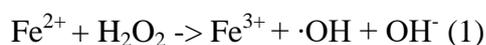
Reações de oxidação química têm se mostradas eficientes para o tratamento de efluentes e descontaminação de solo e água subterrânea (Choe et al., 2001). Neste âmbito, processos oxidativos avançados (POAs) destacam-se pela alta eficácia na degradação de compostos orgânicos persistentes e não-biodegradáveis sendo uma alternativa viável para o tratamento de águas contaminadas por corantes orgânicos.

Processos oxidativos avançados baseiam-se na formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente 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. (2011) o radical

hidroxila ($E^\circ = 2,80V$) pode, além de causar a degradação de variados compostos orgânicos, levá-los à completa mineralização sem geração de compostos intermediários.

Entre as tecnologias compreendidas entre os processos oxidativo avançados, a reação de Fenton tem provado ser um dos métodos mais efetivos para degradação de poluentes orgânicos persistentes em efluentes (Ai et al., 2008). Conforme Bigda (1995) e Nogueira e Guimarães (1998) apud Carissimi e Schneider (2010), a técnica gera redução da toxicidade, melhora a biodegradabilidade e remove DBO₅, DQO, cor e odor do efluente.

A reação de Fenton clássica ocorre pela reação de íons ferrosos (Fe^{2+}) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) formando radicais hidroxila ($\cdot OH$), os agentes oxidantes. Segundo Ai et al. (2009), as principais reações envolvidas na reação 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 características como o requerimento do pH da solução abaixo de 4,0 para a manutenção do ferro em forma iônica na solução (Xue et al., 2009) e o alto valor econômico do peróxido de hidrogênio como reagente.

Levando em consideração esses pontos negativos da reação clássica, há 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., 2001). Tal técnica é classificada 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. (2008): processo de Fenton foto-assistido, processo de Fenton eletroquímico-assistido e processo de Fenton sonoquímico-assistido.

A literatura encontrada sobre degradação de Rodamina B com processos oxidativos avançados mostra-se bem vasta como explicitada na Tabela 4. Entretanto, os estudos consultados e pesquisados atêm-se à degradação de soluções sintéticas com baixa concentração de Rodamina B e não de efluentes reais.

Tabela 4 - 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⁻¹) |
|-------------------------|--|--|
| Sivakumar et al., 2001. | Ultrasom | 10 |
| AlHamedi et al., 2009. | 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 |
| Paulino et al., 2015. | Fenton | 10 |

A reação de Fenton aplicada à degradação do efluente provindo da indústria de tingimento de ágatas da cidade de Soledade foi pesquisada por Rodrigues (2015), cujo estudo demonstrou uma alta remoção de cor do efluente (acima de 99,6%) aplicando-se concentração de reagentes de 20,212 g/40 mL (FeSO₄.7H₂O/H₂O₂ 35%) por litro de efluente industrial contendo 1,625 g.L⁻¹ de Rodamina B.

Rodrigues (2015) estabeleceu três parâmetros para indicação do término da reação de Fenton em efluente contendo Rodamina B, são eles: variação negativa de temperatura ($\Delta T < 0$), variação negativa de potencial de oxirredução ($\Delta ORP < 0$) e ausência de formação de bolhas. 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. Além disso, o autor demonstra que quanto maior a concentração de reagentes (Fe²⁺/H₂O₂) maior e mais rapidamente alcança-se o pico de temperatura e o pico do potencial de oxirredução, ou seja, o fim da reação de oxidação ocorre mais rápido para maiores concentrações de reagentes. A Tabela 5 sintetiza os resultados de tal experimento, demonstrando que não há incremento na remoção de cor após o tempo estimado como fim da reação de Fenton.

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

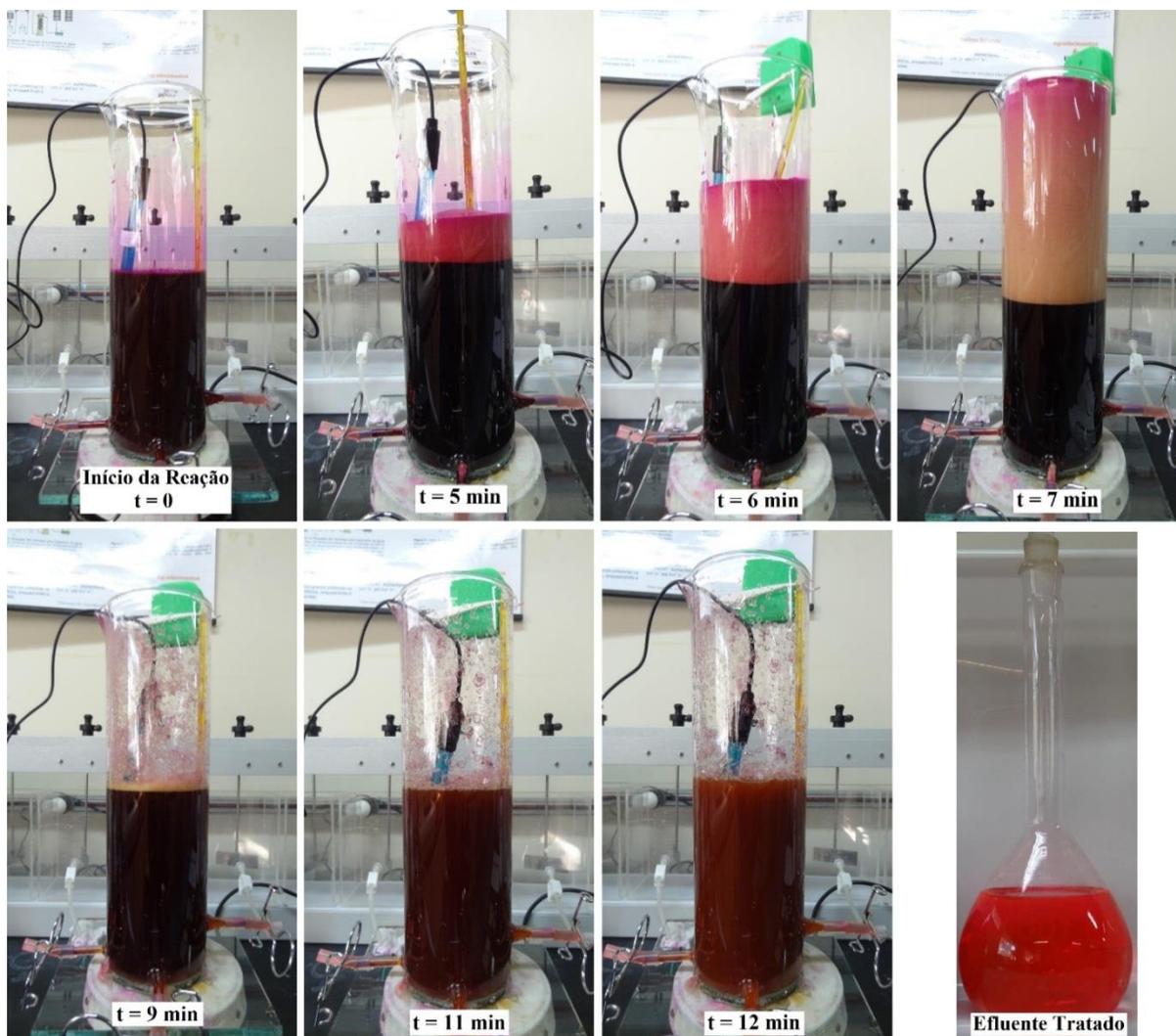
| Conc. FeSO₄.7H₂O (g.L⁻¹) | Conc. H₂O₂ 35% (mL.L⁻¹) | Tempo de fim da reação de Fenton ($\Delta T < 0$, $\Delta OCR < 0$, ausência de bolhas) (minutos) | Variação entre a temperatura de pico e a temperatura inicial do efluente (°C) | Remoção de cor no tempo de fim da reação de Fenton (%) | Remoção de cor após 1 hora de início reação (%) | Remoção de cor após 2 horas de início reação (%) |
|--|---|--|--|---|--|---|
| 5,05 | 10 | 70 | 5,2 | 94,0 | 93,8 | 94,4 |
| 10,11 | 20 | 26 | 12,1 | 98,3 | 98,3 | 98,3 |
| 15,16 | 30 | 15 | 16,1 | 99,3 | 99,3 | 99,3 |
| 20,21 | 40 | 9 | 20,2 | 99,6 | 99,6 | 99,6 |
| 25,26 | 50 | 8 | 21,9 | 99,6 | 99,6 | 99,6 |
| 30,32 | 60 | 6 | 25 | 99,7 | 99,7 | 99,7 |

Fonte: adaptado de RODRIGUES, 2015.

A formação de espuma ao longo da reação de Fenton para tratamento do efluente bruto contendo Rodamina B é avaliada por Rodrigues (2015) como a interação das bolhas de oxigênio geradas pela oxidação com os surfactantes presentes no efluente. Na Figura 4 percebe-se que após o extravasamento dessa espuma em torno de 7 minutos de reação, o efluente apresenta variação de cor evidenciando a degradação da Rodamina B e a presença de ferro em solução.

Após o término da reação de Fenton, o efluente foi filtrado em papel filtro e a massa de lodo retida. Essa apresenta alta proporcionalidade com a quantidade de sulfato ferroso utilizado no processo. Rodrigues (2015) demonstrou que tal relação é regida pela equação “ $y = 0,4857x + 0,1091$ ”, possuindo alto coeficiente de determinação (0,9996). Santos (2017), que aplicou a reação de Fenton em um efluente industrial contendo Rodamina B, obteve valores de lodo proporcionais à concentração de sulfato ferroso e que coincidem com a equação proposta por Rodrigues (2015) para esse tipo de efluente.

Figura 4 - Processo de tratamento pela reação 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% 25,256 g/50 mL por litro de efluente.



Fonte: RODRIGUES, 2015.

O processo oxidativo realizado pelo autor não pôde remover toda a cor do efluente bruto. Ao final conduziu-se um teste preliminar, que demonstrou que a adição de carvão ativado pulverizado (CAP) apresenta potencial para a remoção da cor residual do efluente.

2.3. ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado possui uma grande capacidade de adsorção sendo utilizado há muito tempo na remoção de impurezas de gases e líquidos. O material possui uma estrutura porosa significativa o que lhe confere grande capacidade de adsorção, a qual é resultado das características de cada carvão como distribuição, volume e área superficial dos poros. Dubinin (1983) ratifica que a área superficial dos macroporos é ínfima se comparada à área superficial

dos microporos, portanto deve-se priorizar tipos de carvão ativado com tamanhos de poro menores.

Chang et al. (1981) afirma que o grau de adsorção de componentes orgânicos pelo carvão ativado é resultado das propriedades hidrofóbicas do material e/ou da afinidade dos compostos orgânicos pelo adsorvente. Segundo Mishra e Tripathy (1993), as características do efluente a ser tratado devem ser conhecidas para se selecionar o melhor tipo de carvão ativado e aumentar a eficiência do tratamento.

Soares (1998) afirma que o sistema de adsorção de corantes por carvão ativado é semelhante ao tingimento de materiais têxteis, podendo envolver as seguintes etapas:

a) difusão das moléculas de corante da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);

b) adsorção das moléculas do corante na superfície externa da partícula através de interações moleculares;

c) difusão das moléculas do corante da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva); e

d) adsorção no interior da partícula.

Sun & Xiangjing (1997) relatam que a primeira etapa da adsorção é afetada pela concentração do corante assim como pela agitação da mistura (adsorvente e adsorvato). Assim sendo, quanto maior a concentração de corante em solução, maior será a adsorção nessa primeira etapa. A segunda etapa da adsorção depende das características do corante e sua afinidade com o carvão ativado. Já a terceira etapa determina o quanto do corante irá penetrar nos poros mais internos do adsorvente, sendo determinante para a eficiência de tratamento por adsorção.

Sun & Xiangjing (1997) listam alguns parâmetros que modificam a cinética de adsorção pelo carvão ativado: temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial de corante, intensidade de agitação, tamanho das partículas, distribuição do tamanho de poros e variabilidade das características do efluente a ser tratado.

O processo de adsorção é cessado assim que se estabelece o equilíbrio entre o soluto em solução e em fase adsorvida. Dessa forma, pode-se avaliar a capacidade de adsorção de

diferentes materiais adsorventes através das isotermas de adsorção (Mckay, 1996; Radecki, 1999), destacando-se entre elas os modelos de Langmuir e Freundlich.

Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é amplamente utilizado para descrição de processos de adsorção entre sólidos e líquidos, sendo baseado nas seguintes premissas (Ho et al., 2002):

- a) O processo de adsorção ocorre em sítios livres e homogêneos do material adsorvente;
- b) Uma molécula do adsorbato ocupa um sítio de forma exclusiva, não possuindo mobilidade; e
- c) A adsorção máxima corresponde à saturação da superfície do adsorvente por uma monocamada de moléculas do adsorbato.

A Equação 01 descreve a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{ML}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (01)$$

Onde:

- q_e : massa de soluto adsorvido no equilíbrio;
- q_{ML} : máxima massa de soluto adsorvido para a formação da monocamada;
- C_e : concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio; e
- K_L : constante de equilíbrio de Langmuir.

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera, ao contrário do modelo proposto por Langmuir, que a adsorção ocorre em mais de uma camada de moléculas e que essas ainda possuem interações entre si. O modelo proposto por Freundlich é exposto na Equação 02.

$$q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n_F}\right)} \quad (02)$$

Onde:

- q_e : massa de soluto adsorvido no equilíbrio;
- C_e : concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio;
- K_F, n_F : constantes de Freundlich;

Rosa et al. (2017) utilizou carvão ativado para remoção dos corantes Rodamina B e Verde Brilhante de efluentes líquidos. O estudo demonstra a possibilidade de remoção de 99% dos contaminantes através do uso de 0,3g de carvão ativado para uma solução com concentração de 100mg.L^{-1} de cada corante. A adsorção de Rodamina B através do uso de carvão ativado foi também estudada por Machado et al. (2019) que constatou um bom desempenho desse material para tratamento de solução contendo Rodamina B. De acordo com o estudo, o pH ideal para o processo de adsorção foi 8,0.

Dessa forma, o carvão ativado demonstra uma boa eficiência na remoção de Rodamina B de soluções aquosas sendo ainda sua utilização de fácil aplicação e baixo custo se comparado com outros métodos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Os procedimentos do presente 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.

3.1.1. Equipamentos

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

- Agitador Magnético múltiplo, SP Labor;
- Alcoômetro, Incoterm;
- Analisador de COT Modelo TOC-5000A, Shimadzu;
- Balança Analítica Modelo BP210S, Sartorius;
- Câmera Fotográfica Modelo Nex-3, Sony;
- Condutivímetro Modelo Orion Star A212, Thermo Scientific;
- Espectrofotômetro Modelo UV-1100, Pro-Tools;
- Medidor de pH Modelo PHS-3E, Phtek;
- Papel filtro JP42 (poros de 8 μ m), J. Prolab;
- Tensiômetro Modelo 8451, Krüss;
- Termômetro, Incoterm; e
- Vidrarias em geral.

3.1.2. Reagentes

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

- Água deionizada, LTM/UFRGS;
- Ácido Clorídrico (HCl) PA, Dinâmica;
- Efluente industrial bruto contendo Rodamina B;

- Hidróxido de Sódio (NaOH) PA, Dinâmica;
- Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) P.A., Dinâmica, 35%;
- Rodamina B em pó, Supra (para elaboração de efluente sintético); e
- Sulfato de Ferro II Heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) P.A., Synth, 99%.

3.1.3. Carvão Ativado Pulverizado (CAP)

O carvão ativado pulverizado (CAP) utilizado no presente estudo provém da empresa Dinâmica Química e foi caracterizado por Santos (2017) conforme Tabela 6. As análises realizadas compreenderam distribuição granulométrica e área superficial.

Tabela 6 - Caracterização do carvão ativado pulverizado.

| Adsorvente | d10 | d50 | d90 | Área Superficial (m ² .g ⁻¹) |
|------------|-----|------|------|---|
| CAP | 3,1 | 14,4 | 41,2 | 547,5 |

Fonte: adaptado de SANTOS, 2017.

3.2.METODOLOGIA

As etapas da metodologia empregada no presente trabalho irão aprofundar o estudo de Rodrigues (2015) que estabelece os parâmetros principais para o processo de tratamento do efluente de Rodamina B. São elas:

- a) Análises físico-químicas e ecotoxicológicas;
- b) Estudo da proporção ideal entre os reagentes do processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂);
- c) Definição da concentração ideal dos reagentes do processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂);
- d) Definição da concentração ideal de carvão ativado pulverizado (CAP) para polimento do tratamento;
- e) Definição do pH ótimo para adsorção por CAP;
- f) Determinação do tempo de contato ótimo para adsorção por CAP; e
- g) Reprodução da sequência de tratamento definido nas etapas anteriores.

3.2.1. Análises físico-químicas e ecotoxicológicas

O efluente industrial bruto contendo Rodamina B foi obtido diretamente de uma empresa que atua no ramo de tingimento de pedras na cidade de Soledade. O efluente foi acondicionado em recipiente plástico fosco protegido contra incidência de luz solar para evitar a fotodegradação da Rodamina B presente.

A caracterização do efluente bruto e dos efluentes gerados ao longo do estudo compreendeu as análises a seguir.

Absorbância e concentração de Rodamina B

Para a determinação da concentração de Rodamina B contida tanto no efluente bruto quanto nos efluentes resultantes do tratamento, definiu-se a absorbância 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; 12,5; 15; 20; 21,875; 22,5 e 25 mg.L⁻¹ de água deionizada para definição da curva padrão Absorbância 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. As análises foram realizadas no LTM.

A leitura de absorbância do efluente bruto exigiu a diluição do mesmo em 100 vezes para viabilidade técnica da operação. As leituras de absorbância foram realizadas em triplicata sendo os resultados convertidos em concentração de Rodamina B através da curva padrão.

pH, condutividade elétrica e tensão superficial

Os parâmetros pH, condutividade elétrica e tensão superficial do efluente bruto e dos efluentes ao longo do tratamento foram medidos utilizando-se os equipamentos citados no item “4.1.2. Equipamentos” no LTM. A calibração dos equipamentos foi realizada de acordo com o estabelecido para cada um segundo os fabricantes.

Teor de etanol

O teor de etanol presente no efluente bruto foi determinado através do uso de um alcoômetro e por ensaio de destilação, sendo esse último realizado com temperatura entre 76 e 78°C. Uma vez que os resultados de ambas as técnicas foram idênticos quando aplicadas no efluente bruto, escolheu-se a metodologia através do uso do alcoômetro para determinação do teor de álcool etílico nas amostras de efluentes tratados ao longo do estudo devido à

praticidade de seu uso. As análises foram realizadas no LTM com equipamento emprestado gentilmente pela ICEG da UPF.

Carga orgânica, nutrientes e ecotoxicidade

As amostras de efluente bruto e as amostras de efluente coletadas ao longo do tratamento foram acondicionadas segundo as recomendações da NBR 9898/1987 (ABNT, 1987), em temperatura inferior a 4° C e enviados para análise em laboratório externo (“NSF Bioensaios – Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda.”) em até 24 horas após o processo ao qual foram submetidas. A Tabela 7 resume as análises físico-químicas e ecotoxicológicas realizadas externamente ao LTM.

Tabela 7 - Parâmetros e metodologia de análises realizadas externamente ao LTM.

| Parâmetro | Método |
|--|-----------------------------|
| Nitrato | Salicilato |
| Nitrito | SM 4500 NO2 B |
| Nitrogênio Amoniacal | SM 4500 NH3 C |
| Nitrogênio Orgânico | SM 4500 Norg B |
| Nitrogênio Total Kjeldahl | SM 4500 N |
| Fósforo Total | SM 4500-P E |
| Carbono Organico Total (COT) | Shimadzu TOC-5000A (equip.) |
| Demanda Química de Oxigênio (DQO) | SM 5220 B |
| Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅) | SM 5210 B |
| Ecotoxicidade (<i>Daphnia sp.</i>) | Method 202 (OECD, 2004). |

3.2.2. Proporção ideal entre os reagentes do processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

A proporção molar entre os reagentes da reação de Fenton foi testada para otimização do processo oxidativo através da variação da concentração de sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Rodrigues (2015) aplicou a proporção mássica de 1/5 (Fe²⁺/H₂O₂) em seus experimentos. Contudo, optou-se por repetir tal etapa de estudo para confirmação dos resultados.

As proporções molares entre Fe²⁺/H₂O₂ foram 1/2,5; 1/5; 1/7,5; 1/10 e 1/12,5. Tais proporções foram testadas em três diferentes concentrações de H₂O₂ 35%: 10, 20 e 30 mL.L⁻¹. A Tabela 8 explicita as concentrações utilizadas.

Tabela 8 - Concentrações utilizadas para definição da proporção ideal entre reagentes.

| Proporção Molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g.L^{-1}) | H_2O_2 35% (mL.L^{-1}) |
|---|---|---|
| 1/2,5 | 16,6 | 10 |
| | 33,2 | 20 |
| | 49,8 | 30 |
| 1/5 | 8,3 | 10 |
| | 16,6 | 20 |
| | 24,9 | 30 |
| 1/7,5 | 5,5 | 10 |
| | 11,1 | 20 |
| | 16,6 | 30 |
| 1/10 | 4,2 | 10 |
| | 8,3 | 20 |
| | 12,5 | 30 |
| 1/12,5 | 3,3 | 10 |
| | 6,6 | 20 |
| | 10,0 | 30 |

O parâmetro utilizado para comparação dos resultados foi a redução de cor (%), ou seja, a comparação entre a absorvância do efluente bruto e tratado, a qual traduz indiretamente a degradação da Rodamina B através da oxidação do grupo cromóforo da molécula.

O tratamento do efluente bruto através da reação de Fenton foi realizado conforme as seguintes etapas:

- a) Homogeneização e coleta de três litros de efluente bruto;
- b) Medição de pH;
- c) Ajuste do pH para 3,0 através de adição de solução de HCl;
- d) Separação do volume em 15 amostras de 200 mL;
- e) Agitação magnética das amostras em béquer;
- f) Adição de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- g) Espera de 10 minutos para dissolução do sal;
- h) Adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35%);
- i) Espera até o fim do processo de oxidação (conforme indicadores de Rodrigues, 2015);
- j) Ajuste do pH para 8,0 através de adição de solução de NaOH;
- k) Desligamento da agitação magnética;
- l) Precipitação do hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$);

- m) Filtração do lodo em papel filtro 8µm; e
- n) Medição da absorvância das amostras tratadas.

3.2.3. Concentração ideal dos reagentes do processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Considerando a proporção molar ideal, estabeleceram-se concentrações distintas de reagentes para otimização do tratamento do efluente bruto. As concentrações de sulfato ferroso variaram proporcionalmente às concentrações de peróxido de hidrogênio (35%) de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mL, como pode ser visto na Tabela 9.

Tabela 9 - Concentrações utilizadas para concentração ideal entre reagentes.

| Concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g.L^{-1}) | Concentração de H_2O_2 (35%) (mL.L^{-1}) |
|---|---|
| 2,8 | 10 |
| 5,5 | 20 |
| 8,3 | 30 |
| 11,1 | 40 |
| 13,8 | 50 |
| 16,6 | 60 |

Além da absorvância utilizada anteriormente para comparação dos resultados, nesta etapa de estudo foram também analisados os parâmetros carbono orgânico total (COT) e tensão superficial das amostras de efluentes tratados. Todas as medições foram realizadas em triplicata. Além de se visar a redução de cor e de COT presente no efluente bruto, a concentração de reagentes é um fator levado em consideração para escolha do ponto ótimo de tratamento.

O tratamento do efluente bruto através da reação de Fenton foi realizado seguindo-se as seguintes etapas:

- a) Homogeneização e coleta de 1,2 litro de efluente bruto;
- b) Medição de pH;
- c) Ajuste do pH para 3,0 através de adição de solução de HCl;
- d) Separação do volume em 6 amostras de 200 mL;
- e) Agitação magnética das amostras em béquer;
- f) Adição de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- g) Espera de 10 minutos para dissolução do sal;
- h) Adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35%);

- i) Espera até o fim do processo de oxidação (conforme indicadores de Rodrigues, 2015);
- j) Ajuste do pH para 8,0 através de adição de solução de NaOH;
- k) Desligamento da agitação magnética;
- l) Precipitação do hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$);
- m) Filtração do lodo em papel filtro 8 μm ; e
- n) Medição da absorvância, carbono orgânico total e tensão superficial das amostras tratadas.

3.2.4. Concentração ideal de carvão ativado pulverizado (CAP) para polimento do tratamento

Após a obtenção da concentração de reagentes ideal para o tratamento do efluente bruto avaliado pela remoção de cor e COT, procedeu-se o experimento para definição da concentração ideal de carvão ativado pulverizado (CAP) para adsorção dos compostos ainda presentes no efluente pós-Fenton.

Um litro de efluente bruto foi tratado considerando a proporção e concentração ideal dos reagentes da reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) avaliados nos itens 3.2.2 e 3.2.3. Após, cinco concentrações de CAP foram testadas, como segue: 0,125; 0,250; 0,500; 1,000 e 2,000 g.L^{-1} .

Nessa etapa do estudo, os parâmetros analisados para comparação dos resultados de adsorção das cinco diferentes concentrações de CAP foram novamente absorvância, COT e tensão superficial.

O tratamento do efluente bruto através da reação de Fenton e posterior adsorção com CAP foi realizado seguindo-se as seguintes etapas:

- a) Homogeneização e coleta de um litro de efluente bruto;
- b) Medição de pH;
- c) Ajuste do pH para 3,0 através de adição de solução de HCl;
- d) Agitação magnética da amostra em béquer;
- e) Adição de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- f) Espera de 10 minutos para dissolução do sal;
- g) Adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35%);
- h) Espera até o fim do processo de oxidação (conforme indicadores de Rodrigues, 2015);

- i) Ajuste do pH para 8,0 através de adição de solução de NaOH;
- j) Desligamento da agitação magnética;
- k) Precipitação do hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$);
- l) Filtração do lodo em papel filtro 8 μm ;
- m) Separação do efluente tratado em cinco amostras de 200 mL;
- n) Agitação magnética das amostras em béquer;
- o) Adição de carvão ativado pulverizado (CAP);
- p) Espera de duas horas em agitação para adsorção;
- q) Desligamento da agitação magnética;
- r) Filtração do lodo em papel filtro 8 μm ; e
- s) Medição da absorvância, carbono orgânico total e tensão superficial das amostras tratadas.

3.2.5. pH ótimo para adsorção por CAP

Após a obtenção da concentração de CAP ideal para o polimento (redução de cor e COT) do efluente tratado pós-Fenton, procedeu-se o experimento para determinação do pH ótimo para esse processo.

Dois litros de efluente bruto foram tratados considerando a proporção e concentração ideal dos reagentes da reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) avaliados nos itens 3.2.2 e 3.2.3. Posteriormente, quatro amostras de 200 mL foram coletadas, tendo seu pH ajustado para 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0, e submetidas à adsorção por CAP na concentração ideal otimizada no item 4.2.4 ao longo de duas horas de agitação magnética.

Nessa etapa do estudo, os parâmetros analisados para comparação dos resultados de adsorção para os quatro distintos valores de pH foram novamente absorvância, COT e tensão superficial.

O tratamento do efluente bruto através da reação de Fenton e posterior adsorção com CAP em quatro pH distintos foi realizado seguindo-se as seguintes etapas:

- a) Homogeneização e coleta de dois litros de efluente bruto;
- b) Medição de pH;
- c) Ajuste do pH para 3,0 através de adição de solução de HCl;
- d) Agitação magnética da amostra em béquer;
- e) Adição de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);

- f) Espera de 10 minutos para dissolução do sal;
- g) Adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35%);
- h) Espera até o fim do processo de oxidação (conforme indicadores de Rodrigues, 2015);
- i) Ajuste do pH para 8,0 através de adição de solução de NaOH;
- j) Desligamento da agitação magnética;
- k) Precipitação do hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$);
- l) Filtração do lodo em papel filtro 8 μm ;
- m) Separação do efluente tratado em quatro amostras de 200 mL;
- n) Agitação magnética das amostras em béquer;
- o) Ajuste do pH de cada amostra através de adição de solução de HCl ou NaOH;
- p) Adição de carvão ativado pulverizado (CAP) na concentração ótima;
- q) Espera de duas horas em agitação para adsorção;
- r) Desligamento da agitação magnética;
- s) Filtração do lodo em papel filtro 8 μm ; e
- t) Medição da absorvância, carbono orgânico total e tensão superficial das amostras tratadas.

3.2.6. Tempo de contato ótimo para adsorção por CAP

Após a obtenção da concentração de CAP ideal para o polimento (redução de cor e COT) do efluente tratado pós-Fenton assim como o pH ótimo da solução para a adsorção, procedeu-se o experimento para determinação do tempo de contato ótimo para esse processo.

Os mesmos dois litros de efluente tratados pela reação de Fenton para o experimento do item 3.2.5 foram utilizados para coleta de seis amostras de 200 mL, as quais foram submetidas sem ajustes prévios de pH a seis tempos distintos de contato com o CAP, a fim de se avaliar o tempo ótimo para o processo de adsorção, sendo esses: 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos.

Nessa etapa do estudo, os parâmetros analisados para comparação dos resultados de adsorção dos seis diferentes tempos de contato foram novamente absorvância, COT e tensão superficial.

O tratamento do efluente bruto através da reação de Fenton e posterior adsorção com CAP em quatro pH distintos foi realizado seguindo-se as seguintes etapas:

- a) Homogeneização e coleta de dois litros de efluente bruto;
- b) Medição de pH;
- c) Ajuste do pH para 3,0 através de adição de solução de HCl;
- d) Agitação magnética da amostra em béquer;
- e) Adição de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- f) Espera de 10 minutos para dissolução do sal;
- g) Adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35%);
- h) Espera até o fim do processo de oxidação (conforme indicadores de Rodrigues, 2015);
- i) Ajuste do pH para 8,0 através de adição de solução de NaOH;
- j) Desligamento da agitação magnética;
- k) Precipitação do hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$);
- l) Filtração do lodo em papel filtro $8\mu\text{m}$;
- m) Separação do efluente tratado em seis amostras de 200 mL;
- n) Agitação magnética das amostras em béquer;
- o) Adição de carvão ativado pulverizado (CAP) na concentração ótima;
- p) Espera de diferentes tempos de contato para cada amostra;
- q) Desligamento da agitação magnética em tempos distintos para cada amostra;
- r) Filtração do lodo em papel filtro $8\mu\text{m}$ em tempos distintos para cada amostra; e
- s) Medição da absorvância, carbono orgânico total e tensão superficial das amostras tratadas.

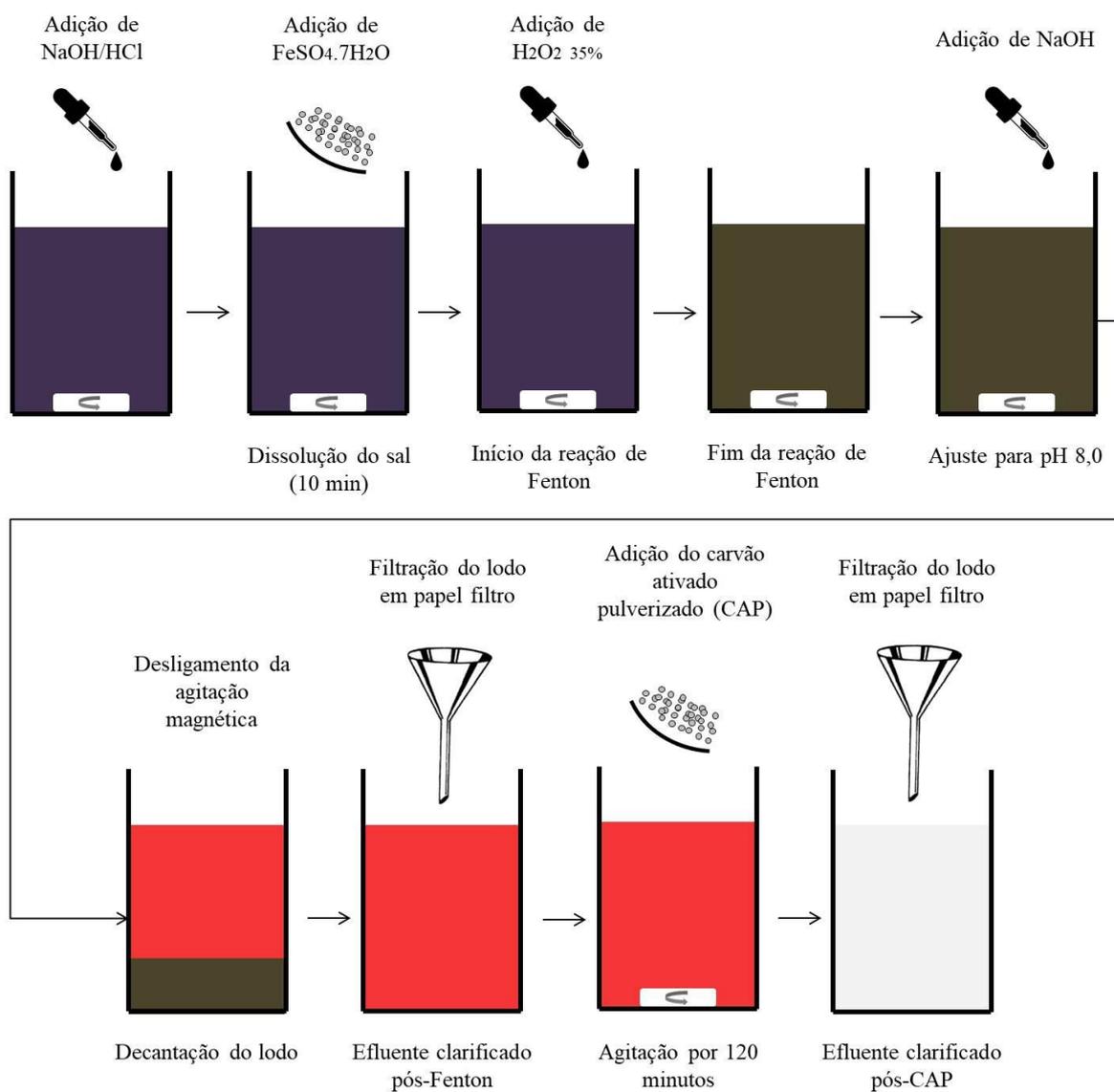
3.2.7. Reprodução da sequência de tratamento

A sequência definida do processo oxidativo avançado (reação de Fenton) e do processo de polimento pela adsorção por carvão ativado pulverizado relatado nos itens 3.2.2 a 3.2.6 foram reproduzidos com quatro litros de amostra do efluente bruto de forma a se adquirir volume suficiente para as análises relatadas no item 3.2.1 deste relatório, a fim de comparação com as características do efluente bruto. Dois litros foram coletados após o processo de oxidação e os outros dois litros após o processo de adsorção. Dessa forma, três

amostras puderam ser analisadas para os parâmetros relatados no item 3.2.1: efluente bruto, efluente tratado pós-Fenton e efluente tratado pós-CAP.

A Figura 5 apresenta o modelo esquemático da reação de Fenton e do polimento por carvão ativado pulverizado desenvolvido no presente trabalho.

Figura 5 - Modelo esquemático do tratamento do efluente do tingimento de ágatas contendo o corante Rodamina B.



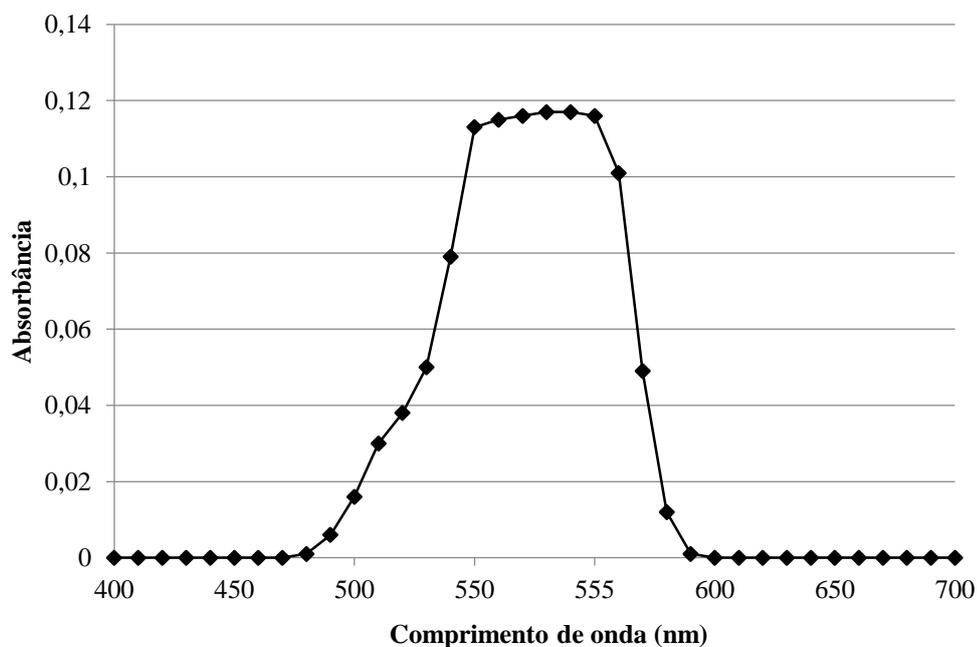
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo aborda os resultados e a discussão sobre esses considerando as etapas de estudo apresentadas previamente na metodologia.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

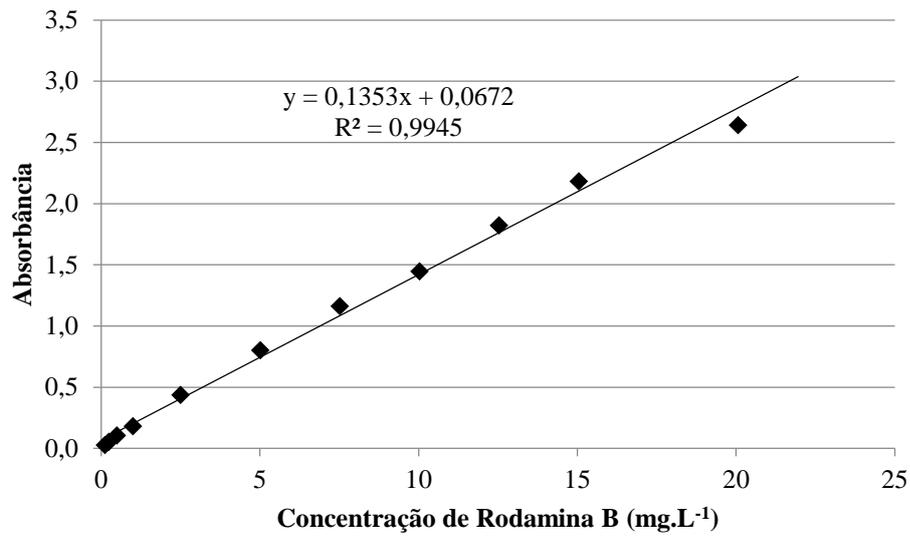
A fim de se confirmar o fato de que o efluente industrial também possui seu pico de absorção na faixa de 554 nm como a Rodamina B, realizou-se a varredura do espectro visível conforme mostrado na Figura 6. O comprimento de onda onde houve maior absorção de radiação foi realmente próximo à 554 nm.

Figura 6 - Varredura do espectro para confirmação do comprimento de onda de maior absorbância do efluente bruto.



A Figura 7 apresenta a regressão linear entre as onze distintas soluções de Rodamina B com suas respectivas absorbâncias. A regressão apresenta equação “ $y = 0,1353x + 0,0672$ ” e coeficiente de determinação $R^2 = 0,994$, onde os valores de “y” correspondem à absorbância e os valores de “x” à concentração de Rodamina B (mg.L^{-1}). O valor de R^2 mostra que a equação linear descreve de forma apropriada a relação entre as duas grandezas.

Figura 7 - Curva padrão de soluções de Rodamina B.



A Tabela 10 sintetiza as leituras de absorbância medidas nas triplicatas, a absorbância média, desvio padrão e a concentração média de Rodamina B considerando a curva padrão exposta na Figura 7. Dessa forma, a concentração de Rodamina B presente no efluente industrial bruto é de 771,75 mg.L⁻¹.

Tabela 10 - Concentração de Rodamina B no efluente bruto.

| Diluição | Absorbância | Absorbância média | Desvio padrão | Concentração de Rodamina B (mg.L ⁻¹) |
|----------|-------------|-------------------|---------------|--|
| 100x | 1,09 | 1,05 | 0,04 | 771,75 |
| | 1,01 | | | |
| | 1,05 | | | |

A caracterização físico-química e ecotoxicológica do efluente bruto pode ser visualizada nas Tabela 11 e Tabela 12, respectivamente.

Tabela 11 - Caracterização físico-química do efluente bruto.

| Parâmetro | Efluente bruto |
|---|-----------------------|
| [Rodamina B] (mg.L ⁻¹) | 771,75 |
| Cor | Roxo escuro |
| pH | 3,2 |
| Tensão Superficial (mN.m ⁻¹) | 59,0 |
| Condutividade Elétrica (mS.cm ⁻¹) | 0,33 |
| [Etanol] (%) | 3 |
| COT (mg.L ⁻¹) | 11.950 |
| DBO ₅ (mg.L ⁻¹) | 5.800 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 18.180 |
| N total (mg.L ⁻¹)* | 45,14 |
| P total (mg.L ⁻¹) | 0,188 |

* Valor calculado.

Tabela 12 - Caracterização ecotoxicológica do efluente bruto (*Daphnia similis*).

| Parâmetro | Efluente Bruto |
|--------------------------|-----------------------|
| CE50 (48h) | 0,61% |
| Fator de Toxicidade (FT) | 526 |
| Toxicidade | Tóxica |

O efluente bruto de coloração roxa escura apresenta em sua composição aproximadamente 772 mg.L⁻¹ de Rodamina B além de 3% de etanol, principais componentes da carga orgânica de 11.950 mg.L⁻¹ de carbono. Considerando a carga orgânica de tais moléculas, pode-se estimar que aproximadamente 95,5% do carbono provêm do etanol e outros eventuais contaminantes enquanto que apenas 4,5% do corante (451,8 mg.L⁻¹). A razão entre DBO₅/DQO é de 0,32, explicitando que o efluente possui baixo índice de biodegradabilidade, seja pela alta toxicidade ou pela persistência do contaminante. O aspecto do efluente bruto pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8 - Aspecto visual do efluente bruto.



A concentração de fósforo total no efluente bruto ($0,188 \text{ mg.L}^{-1}$) não é significativa se comparada às concentrações dos outros elementos. Pelas moléculas de Rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) não apresentarem fósforo em sua composição, pode-se inferir que a presença de fósforo é decorrente de impurezas na solução.

O nitrogênio do efluente bruto foi estimado através de cálculo estequiométrico considerando sua única fonte como a molécula de Rodamina B, uma vez que para a análise laboratorial necessitava-se de uma alta diluição do efluente. Dessa forma, a concentração estimada foi de $45,14 \text{ mg.L}^{-1}$.

O baixo pH e tensão superficial são resultados da solução de água, etanol e Rodamina B sendo a condutividade elétrica reflexo da baixa concentração de íons livres em solução.

A concentração efetiva para imobilidade de 50% da população de *Daphnia similis* em um período de 48 horas é apenas 0,61% da concentração inicial do efluente bruto. Fato esse confirmado pelo fator de toxicidade (FT) de 526, o qual expressa que o efluente deveria ser diluído 526 vezes para não causar efeitos tóxicos no organismo teste. Tal toxicidade é resultado dos componentes etanol e Rodamina B.

4.2. PROPORÇÃO IDEAL ENTRE OS REAGENTES DO PROCESSO FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

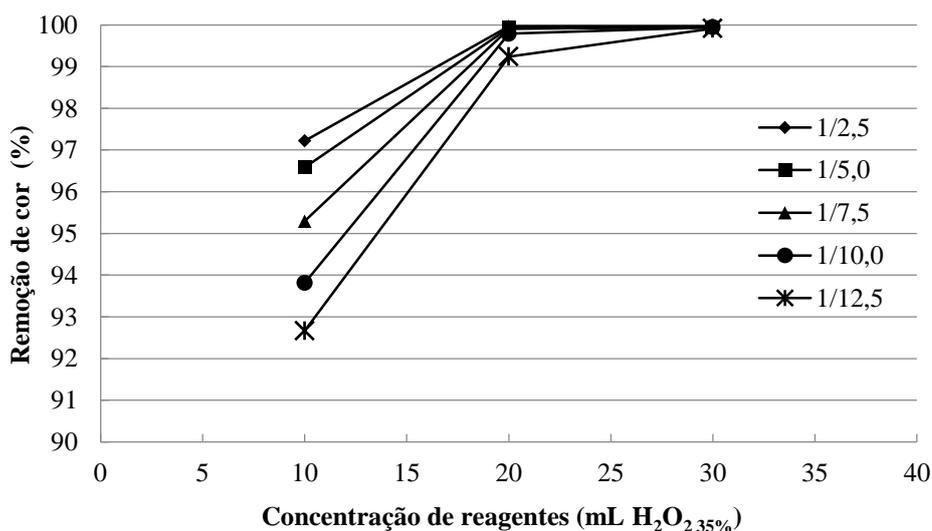
A proporção molar entre os reagentes da reação de Fenton foi testada para otimização do processo oxidativo através da variação entre a concentração de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35%). A Tabela 13 e a Figura 9 demonstram os

índices de remoção de cor (%) em relação ao efluente bruto (absorbância de 105,06) para as diferentes proporções e concentrações de reagentes utilizadas.

Tabela 13 - Remoção de cor (%) para diferentes proporções e concentrações de reagentes.

| Proporção molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) / Concentração de reagentes (mL de H_2O_2 35%) | Volume de H_2O_2 35% | | |
|--|--------------------------------------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 |
| 1/2,5 | 97,2 | 100 | 100 |
| 1/5 | 96,6 | 99,9 | 99,9 |
| 1/7,5 | 95,3 | 99,9 | 99,9 |
| 1/10 | 93,8 | 99,8 | 99,9 |
| 1/12,5 | 92,7 | 99,2 | 99,9 |

Figura 9 - Remoção de cor (%) para diferentes proporções e concentrações de reagentes.



Analisando-se os resultados, percebe-se que a remoção de cor do efluente aumenta à medida que a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ aumenta. Essa diferença é mais nítida com concentrações menores de reagentes (10 mL de H_2O_2 35%), onde a remoção de cor atinge no máximo 97,2% para a proporção 1/2,5. Proporções molares maiores, por utilizarem maior quantidade de sulfato ferroso, geram mais lodo ao final do processo; proporções molares menores geram menos lodo, mas em compensação um maior volume de peróxido de hidrogênio é gasto, podendo não reagir totalmente durante a reação de Fenton e mantendo-se em forma residual no efluente.

Dessa forma, a proporção molar deve ser escolhida de forma a remover a cor ao máximo, minimizando a geração de lodo e garantindo a completa reação do volume de

peróxido de hidrogênio. A continuidade do estudo foi realizada com a proporção $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5 por se entender que tal razão entre os reagentes se enquadra nos pré-requisitos supracitados.

4.3. CONCENTRAÇÃO IDEAL DOS REAGENTES DO PROCESSO FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Considerando a proporção molar ideal $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/7,5, estabeleceram-se concentrações distintas de reagentes para otimização do tratamento do efluente bruto. Os resultados são dados considerando os parâmetros absorvância (redução de cor), carbono orgânico total (COT) e tensão superficial, os quais são expressos na Tabela 14, Figura 10, Figura 11 e Figura 12. As análises foram realizadas em triplicata, por isso contam com desvio padrão.

Tabela 14 - Resultados da reação de Fenton para diferentes concentrações de reagentes.

| Parâmetros | | Absorbância | | Redução de cor (%) | | COT (mg.L^{-1}) | | Remoção de COT (%) | | TS (mN.m^{-1}) | |
|--|---|-------------|----------|--------------------|----------|----------------------------|----------|--------------------|----------|---------------------------|----------|
| Efluente bruto | | 105,06 | | - | | 11.950 | | - | | 59,0 | |
| [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] (g.L^{-1}) | [H_2O_2 35%] (mL.L^{-1}) | Média | σ | Média | σ | Média | σ | Média | σ | Média | σ |
| 2,8 | 5 | 17,44 | 0,96 | 83,4 | 0,9 | 1216,4 | 444,8 | 89,8 | 3,7 | 55,7 | 0,7 |
| 5,5 | 10 | 3,42 | 0,23 | 96,7 | 0,2 | 1032,7 | 202,1 | 91,4 | 1,7 | 60,6 | 0,3 |
| 8,3 | 15 | 0,52 | 0,06 | 99,5 | 0,0 | 825,7 | 26,0 | 93,1 | 0,2 | 63,1 | 0,4 |
| 11,1 | 20 | 0,15 | 0,05 | 99,9 | 0,0 | 804,9 | 21,1 | 93,3 | 0,2 | 64,4 | 0,3 |
| 13,8 | 25 | 0,04 | 0,01 | 100,0 | 0,0 | 694,8 | 60,4 | 94,2 | 0,5 | 68,1 | 0,5 |
| 16,6 | 30 | 0,04 | 0,03 | 100,0 | 0,0 | 625,7 | 33,0 | 94,8 | 0,3 | 69,6 | 0,4 |

Figura 10 - Redução de cor (%) para diferentes concentrações de reagentes.

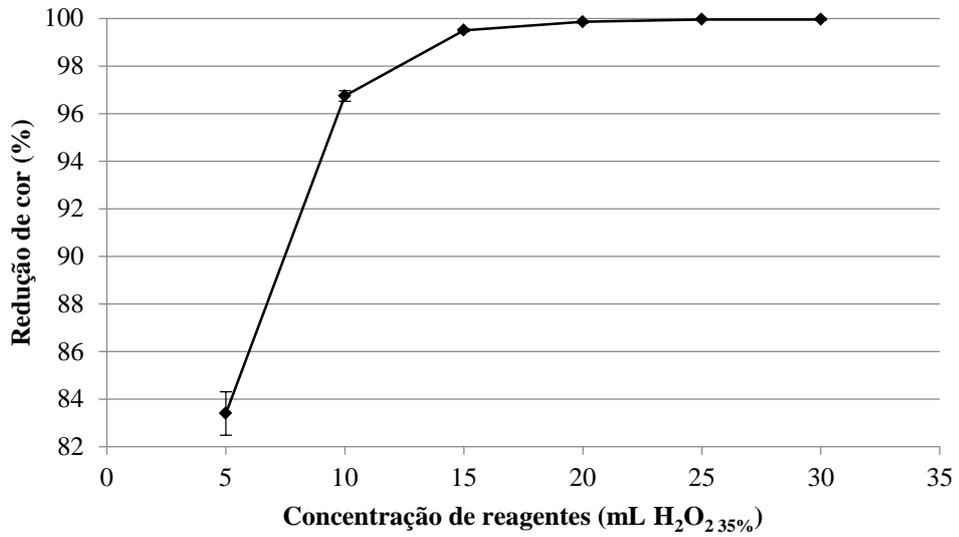


Figura 11 - Remoção de COT (%) para diferentes concentrações de reagentes.

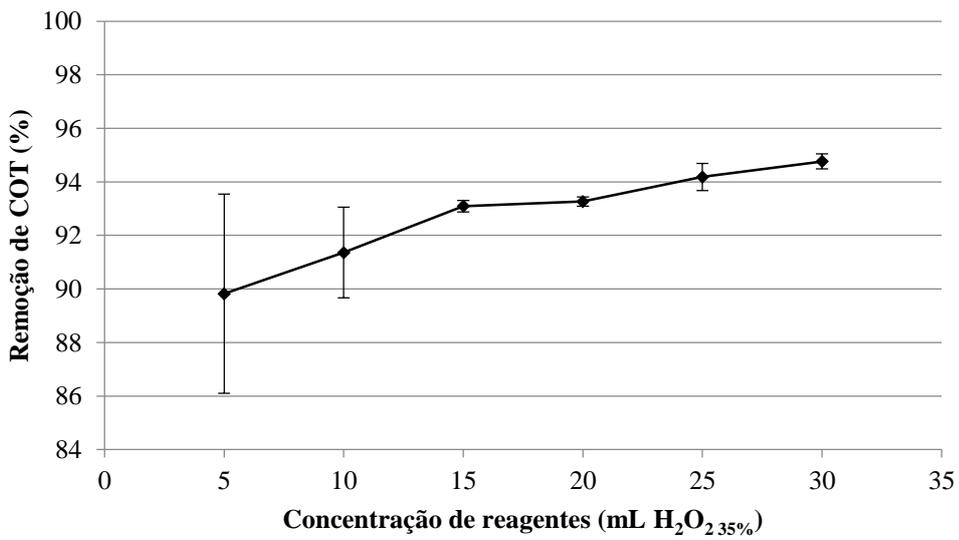
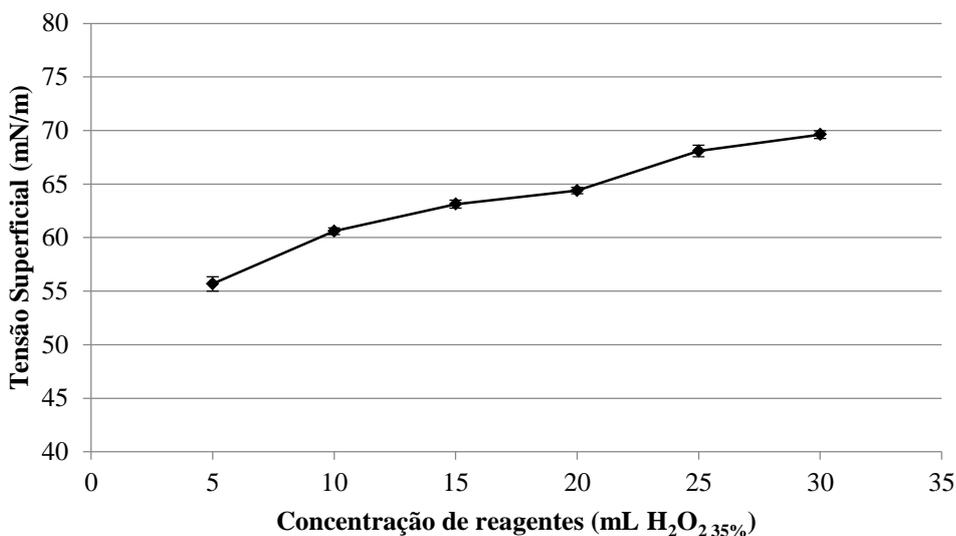


Figura 12 - Tensão superficial do efluente tratado para diferentes concentrações de reagentes.



Analisando-se os resultados, percebe-se que a redução de cor, remoção de COT e tensão superficial do efluente aumenta à medida que há acréscimo na concentração de reagentes.

Na Figura 10 pode-se ver que a taxa de diminuição da absorvância do efluente é acentuada até a concentração de reagentes referente à 15 mL.L⁻¹ de H₂O₂ 35%, atingindo 99,5% de redução de cor. Após esse ponto, o aumento na concentração dos reagentes não ocasiona uma significativa redução de cor do efluente, possuindo um comportamento próximo ao assintótico em relação ao eixo x e atingindo um máximo de 99,96% de redução de cor. Apesar da expressiva remoção de cor, o efluente tratado ainda apresenta uma coloração rosa.

A Figura 11 mostra o comportamento referente a remoção de COT em função da concentração de reagentes utilizada. A taxa de remoção aumenta com o acréscimo de reagentes, atingindo 94,8% de redução COT com a dosagem máxima do experimento. Através do uso do alcoômetro foi avaliado que todo o etanol presente no efluente bruto foi degradado pela reação de Fenton.

A relação remoção de cor por remoção de COT demonstra que a reação de Fenton degrada praticamente 100% do grupo cromóforo da molécula de Rodamina B. Contudo, os produtos intermediários originados durante a oxidação ainda persistem na solução, sendo percebidos pela concentração residual de COT. A Figura 12 mostra que a tensão superficial do efluente bruto de 59,0 mN.m⁻¹ eleva-se proporcionalmente à concentração de reagentes

utilizados na reação de Fenton (à exceção da dosagem mínima), atingindo o valor de 69,6 mN.m⁻¹ na dosagem máxima, próxima a tensão superficial média da água.

Analisados os resultados desta etapa de estudo, a concentração de reagentes deve ser escolhida de modo a reduzir a cor e o COT da forma mais eficiente possível, minimizando o uso de insumos para o tratamento do efluente, mas garantindo a reprodutibilidade do processo. Dessa forma, a continuidade do estudo será realizada com a concentração de Fe²⁺/H₂O₂ referente à 20 mL.L⁻¹ de H₂O₂ 35% por se entender que concentrações menores podem reduzir de forma expressiva a eficiência e concentrações maiores não são traduzidas em melhoras significativas no tratamento. O aspecto visual do efluente tratado com tal concentração de reagentes pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 - Aspecto visual do efluente bruto (esquerda) e do efluente tratado pela reação de Fenton (direita) com concentração de reagentes referente à 20 mL.L⁻¹ de H₂O₂ 35%.



4.4. CONCENTRAÇÃO IDEAL DE CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO (CAP) PARA POLIMENTO DO TRATAMENTO

Após a obtenção da concentração de reagentes ideal para o tratamento do efluente bruto avaliado pela remoção de cor e COT, procedeu-se o experimento para definição da concentração ideal de carvão ativado pulverizado (CAP) para adsorção dos compostos ainda presentes no efluente pós-Fenton.

Os resultados são dados considerando os parâmetros absorvância (redução de cor), carbono orgânico total (COT) e tensão superficial, os quais são expressos na Tabela 15 e Figura 14, Figura 15 e Figura 16. As análises foram realizadas em triplicata, por isso contam com desvio padrão.

Tabela 15 - Resultados da adsorção por CAP em diferentes concentrações.

| Parâmetros | Absorbância | | Redução de cor (%) | | COT (mg.L ⁻¹) | | Remoção de COT (%) | | TS (mN.m ⁻¹) | |
|--|-------------|--------|--------------------|-----|---------------------------|-------|--------------------|------|--------------------------|-----|
| Efluente pós-Fenton | 0,1616 | | - | | 1.063,8 | | - | | 64,2 | |
| Concentração de CAP (g.L ⁻¹) | Média | σ | Média | σ | Média | σ | Média | σ | Média | σ |
| 0,125 | 0,0211 | 0,0004 | 86,9 | 0,2 | 778,2 | 290,2 | 26,8 | 27,3 | 53,0 | 1,0 |
| 0,25 | 0,0142 | 0,0001 | 91,2 | 0,0 | 711,3 | 153,5 | 33,1 | 14,4 | 56,1 | 0,6 |
| 0,5 | 0,0051 | 0,0002 | 96,8 | 0,1 | 812,7 | 323,1 | 23,6 | 30,4 | 57,6 | 1,5 |
| 1 | 0,0041 | 0,0000 | 97,5 | 0,0 | 763,6 | 303,4 | 28,2 | 28,5 | 57,9 | 0,4 |
| 2 | 0,0029 | 0,0001 | 98,2 | 0,1 | 799,2 | 28,0 | 24,9 | 2,6 | 59,3 | 0,6 |

Figura 14 - Redução de cor (%) para diferentes concentrações de CAP.

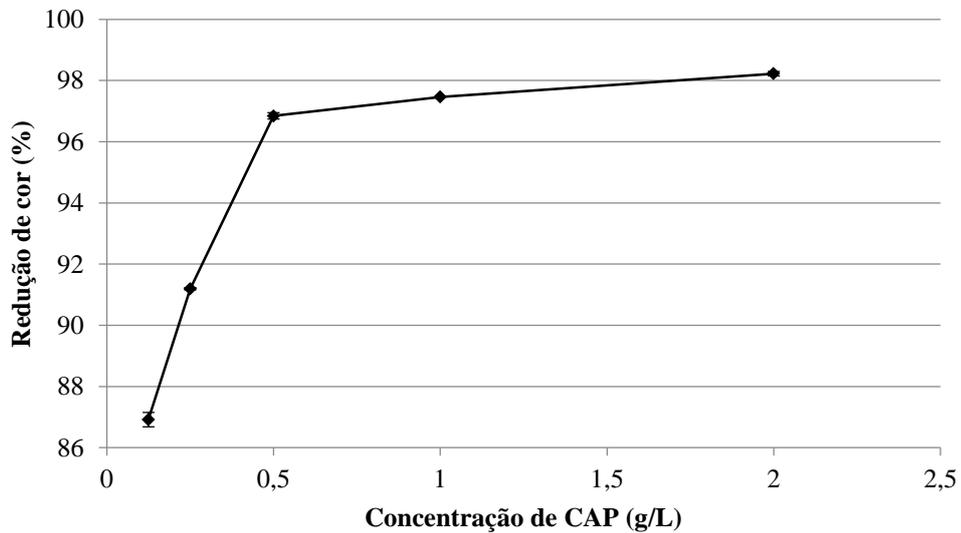


Figura 15 - Remoção de COT (%) para diferentes concentrações de CAP.

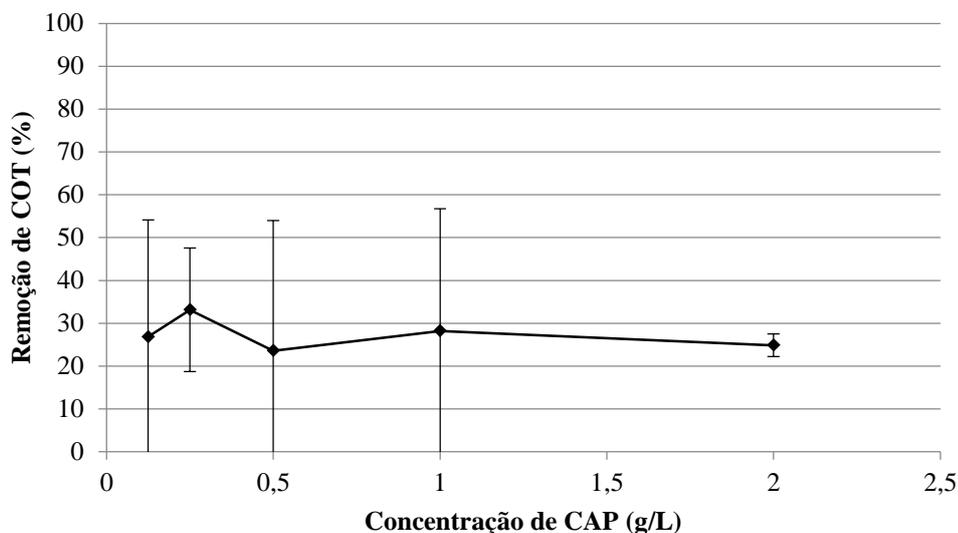
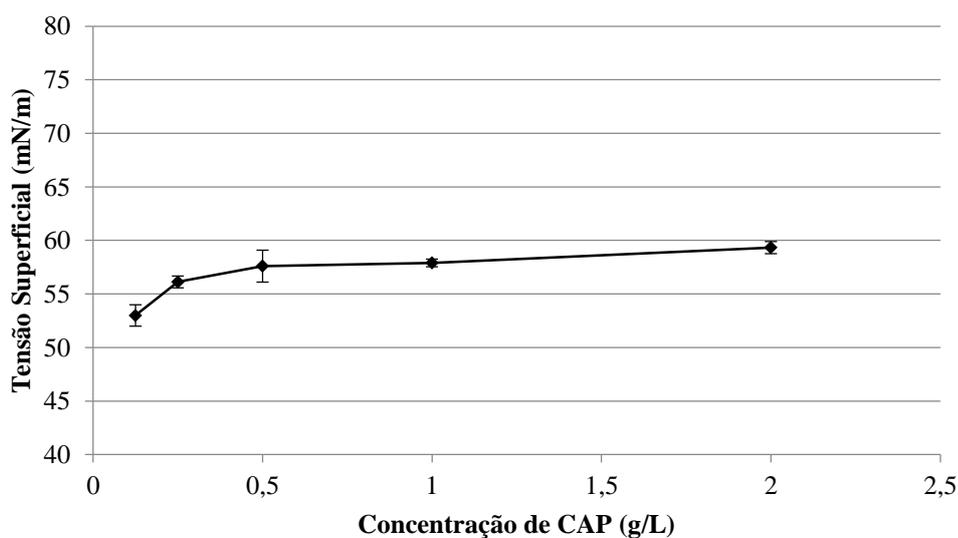
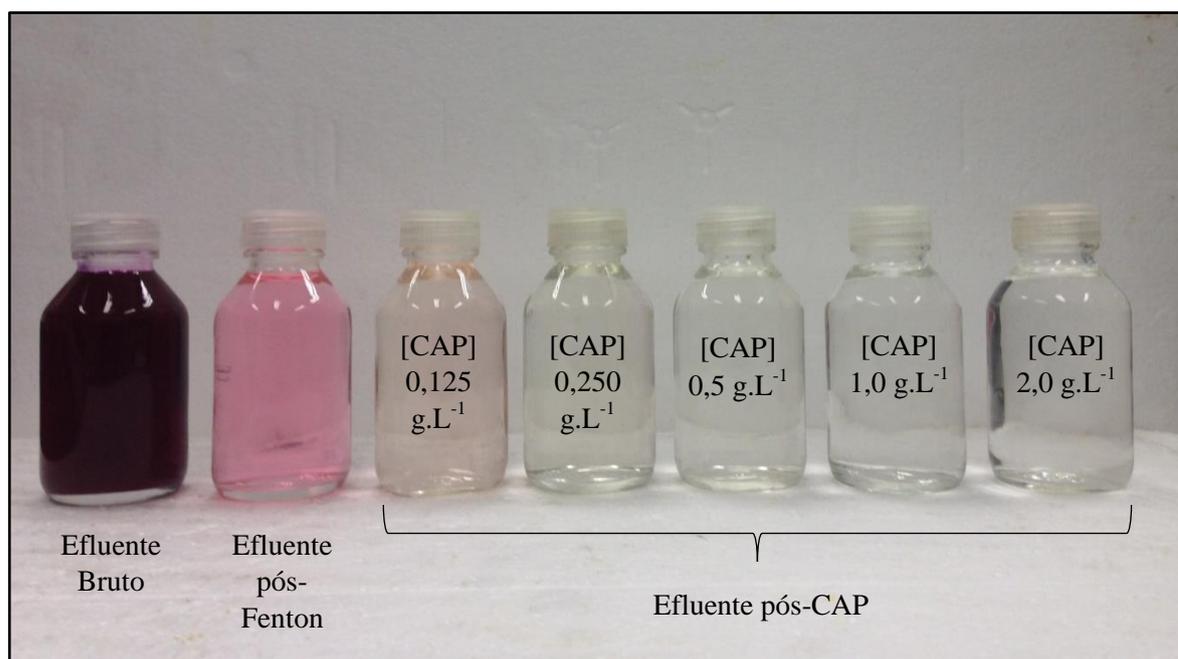


Figura 16 - Tensão superficial para diferentes concentrações de CAP.



A taxa de diminuição da absorvância do efluente é acentuada até a concentração de 0,5 g.L⁻¹ de CAP, atingindo 96,8% de redução de cor neste ponto em relação à absorvância do efluente pós-Fenton como pode ser visto na Figura 14. A partir dessa concentração, não há aumento expressivo na redução de cor do efluente, atingindo um máximo de 98,2% com a concentração 2,0 g.L⁻¹ de CAP. O efluente após o polimento não apresenta coloração a olho nu. A Figura 17 explicita o aspecto visual do efluente bruto, efluente pós-Fenton e efluentes pós-CAP variando-se a concentração do adsorvente.

Figura 17 - Aspecto visual dos efluentes posteriormente à adição do CAP.



Dessa forma, o uso do CAP como adsorvente para o polimento do tratamento pós-Fenton, considerando-se a redução de cor, mostra-se eficaz. Pode-se inferir que o corante orgânico Rodamina B possui afinidade com o CAP. A Figura 15 apresenta o comportamento da redução de COT em relação à concentração de CAP utilizada. A remoção de carbono do efluente pós-Fenton atinge em média 27,3% não apresentando variação significativa com a variação da concentração de CAP na faixa de 0,125 a 2,0 g.L⁻¹. Salienta-se que o desvio padrão das triplicatas mostrou-se muito elevado em relação à média.

A relação remoção de cor por remoção de COT demonstra que a adsorção por CAP é mais eficiente para com as moléculas de Rodamina B do que com os outros produtos de degradação ainda presentes na solução.

Na Figura 16 pode-se perceber que a tensão superficial do efluente pós-Fenton de 64,2 mN.m⁻¹ decresceu em concentrações de CAP mais baixas (mínimo de 53,0 mN.m⁻¹), elevando-se à medida que essas concentrações foram elevadas (máximo de 59,3 mN.m⁻¹).

Analizados os resultados desta etapa de estudo, a concentração de 0,5 g.L⁻¹ de CAP foi escolhida como ideal pela completa descoloração do efluente e máxima redução de COT, que não apresentou variação em relação à concentração de CAP utilizada.

4.5. pH ÓTIMO PARA ADSORÇÃO POR CAP

Após a obtenção da concentração de CAP ideal para o polimento (redução de cor e COT) do efluente tratado pós-Fenton, procedeu-se o experimento para determinação do pH ótimo para esse processo.

Os resultados são dados considerando os parâmetros absorvância (redução de cor), carbono orgânico total (COT) e tensão superficial, os quais são expressos na Tabela 16 e Figura 18, Figura 19 e Figura 20. As análises foram realizadas em triplicata, por isso contam com desvio padrão.

Tabela 16 - Resultados da adsorção por CAP em diferentes pH.

| Parâmetros | Absorbância | | Redução da absorvância (%) | | COT (mg.L ⁻¹) | | Remoção de COT (%) | | TS (mN.m ⁻¹) | |
|---------------------|-------------|--------|----------------------------|-----|---------------------------|------|--------------------|-----|--------------------------|-----|
| | Média | σ | Média | σ | Média | σ | Média | σ | Média | σ |
| Efluente pós-Fenton | 0,1620 | | - | | 1.149,2 | | - | | 64,2 | |
| pH | Média | σ | Média | σ | Média | σ | Média | σ | Média | σ |
| 6 | 0,0002 | 0,0003 | 99,9 | 0,2 | 789,2 | 48,7 | 31,3 | 4,2 | 55,6 | 1,2 |
| 7 | 0,0011 | 0,0006 | 99,3 | 0,4 | 812,8 | 8,8 | 29,3 | 0,8 | 56,6 | 1,6 |
| 8 | 0,0051 | 0,0002 | 96,8 | 0,1 | 799,2 | 28,0 | 30,4 | 2,4 | 57,6 | 0,5 |
| 9 | 0,0033 | 0,0018 | 98,0 | 1,1 | 780,9 | 22,7 | 32,0 | 2,0 | 58,0 | 2,8 |

Figura 18 - Redução de cor (%) para diferentes pH.

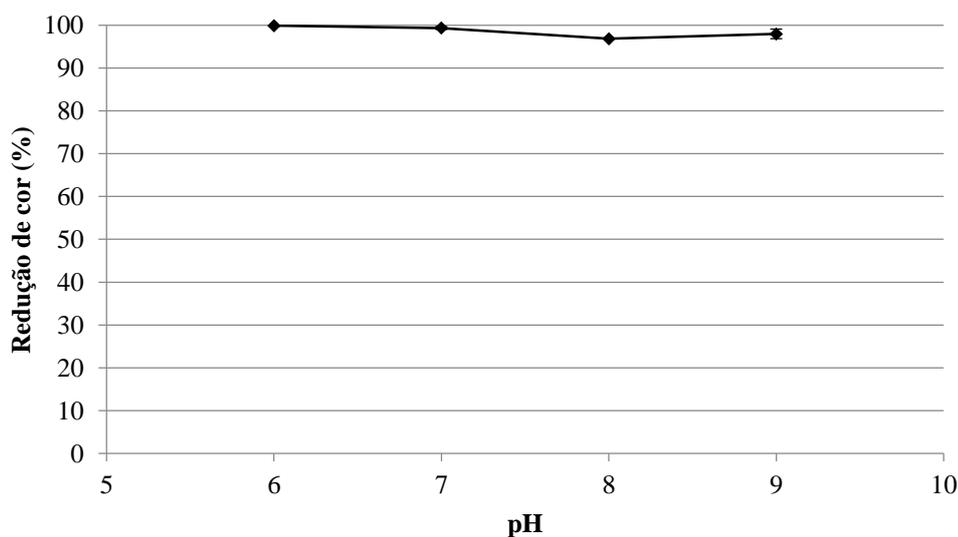


Figura 19 - Remoção de COT (%) para diferentes pH.

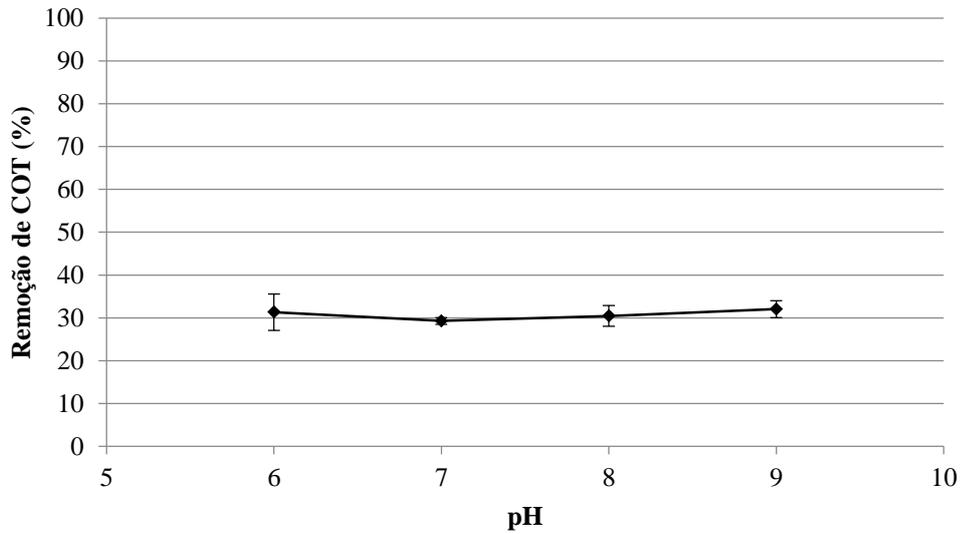
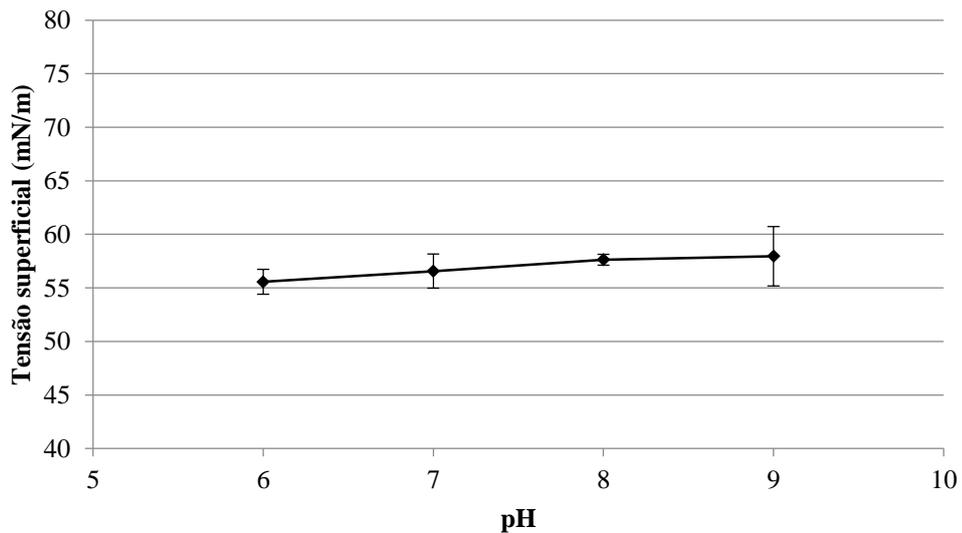


Figura 20 - Tensão superficial para diferentes pH.



Avaliando-se o gráfico da Figura 18, percebe-se que a variação de pH não afeta de modo expressivo a remoção de cor do efluente durante a adsorção por CAP. A realização da adsorção em um pH de 6,0 aumenta em apenas 3% a redução de cor em relação ao pH do efluente pós-Fenton (8,0).

O comportamento da curva de redução de COT mostrado na Figura 19 é semelhante à curva de redução de cor, uma vez que não há relação evidente entre os valores de pH e a eficiência na adsorção do carbono orgânico contido na solução, sendo estável em aproximadamente 30%.

A Figura 20 mostra que a tensão superficial do efluente pós-Fenton de $64,2 \text{ mN.m}^{-1}$ foi reduzida com o emprego do CAP para qualquer pH atingindo seu mínimo de $55,6 \text{ mN.m}^{-1}$ para o pH 6,0 e máximo de $58,0 \text{ mN.m}^{-1}$ para o pH 9,0.

A variação de pH não afeta expressivamente a adsorção de compostos orgânicos evidenciados pela estabilidade das curvas de redução de cor e COT. Dessa maneira, a fim de reduzir o uso de soluções para ajuste de pH (HCl ou NaOH), estabeleceu-se que o pH ao final da reação de Fenton será mantido para a adsorção por CAP.

4.6. TEMPO DE CONTATO ÓTIMO PARA ADSORÇÃO POR CAP

Após o estabelecimento do pH ótimo para a adsorção por CAP, o segundo parâmetro a ser testado foi o tempo de contato sob agitação magnética entre o adsorvente e o efluente pós-Fenton.

Os resultados são dados considerando os parâmetros absorvância (redução de cor), carbono orgânico total (COT) e tensão superficial, os quais são expressos na Tabela 17 e Figura 21, Figura 22 e Figura 23.

Tabela 17 - Resultados da adsorção por CAP com diferentes tempos de contato.

| Parâmetros | Absorbância | Redução de cor (%) | COT (mg.L^{-1}) | Remoção de COT (%) | TS (mN.m^{-1}) |
|------------------------|-------------|--------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------|
| Efluente pós-Fenton | 0,1620 | - | 1149,2 | - | 64,2 |
| Tempo de contato (min) | | | | | |
| 5 | 0,0280 | 82,7 | 933,8 | 18,7 | 53,1 |
| 10 | 0,0206 | 87,3 | 930,2 | 19,1 | 53,5 |
| 15 | 0,0168 | 89,6 | 951,4 | 17,2 | 54,2 |
| 30 | 0,0126 | 92,2 | 912,8 | 20,6 | 54,8 |
| 60 | 0,0092 | 94,3 | 941,9 | 18,0 | 55,6 |
| 120 | 0,0050 | 96,9 | 771,8 | 32,8 | 54,7 |

Figura 21 - Redução de cor (%) em diferentes tempos de contato.

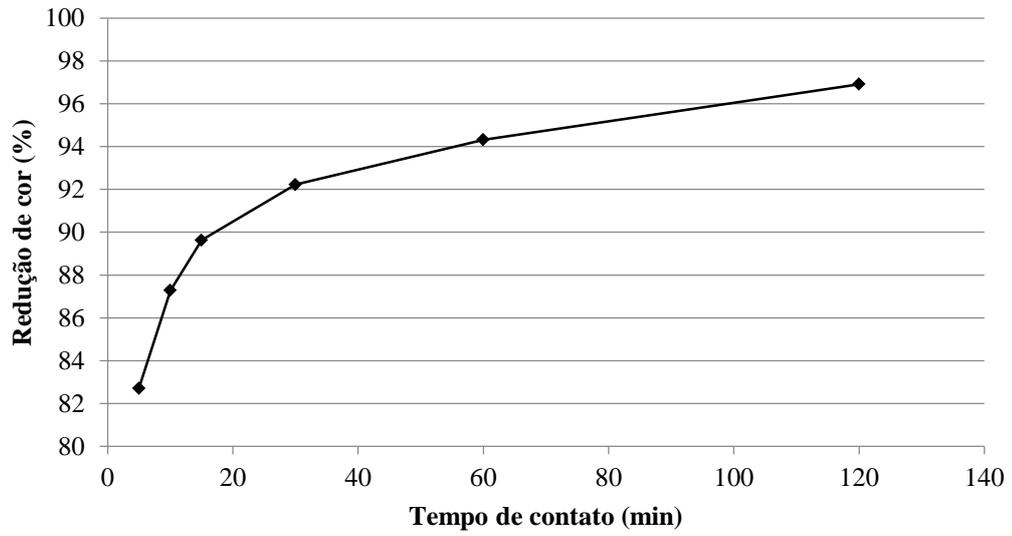


Figura 22 - Remoção de COT (%) em diferentes tempos de contato.

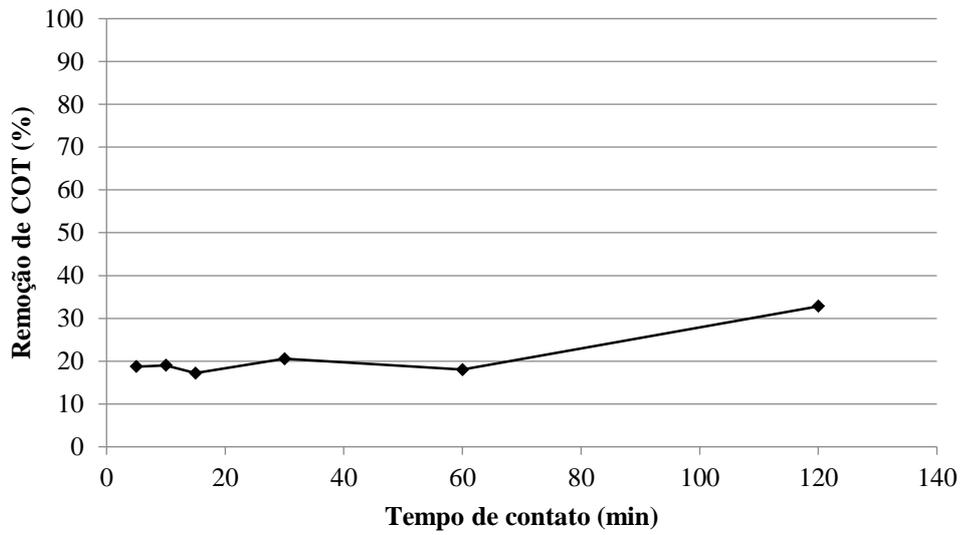
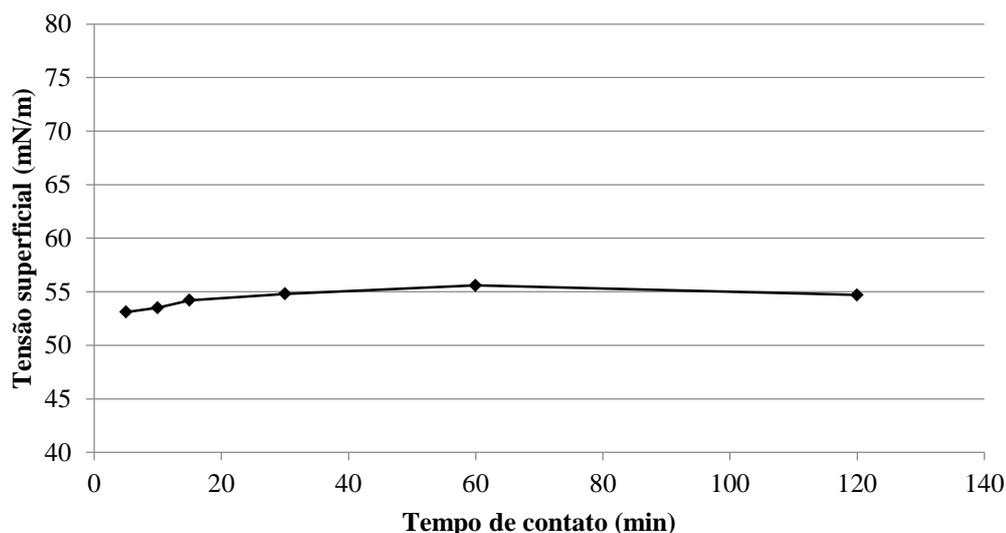


Figura 23 - Tensão superficial em diferentes tempos de contato.



Avaliando-se o gráfico da Figura 21, percebe-se que o tempo de contato possui influência na adsorção da Rodamina B, alcançando 96,9% de remoção de cor em 120 minutos de agitação magnética com o uso de CAP.

A Figura 22 mostra que a redução de COT é mantida constante em torno de 20% desde a primeira leitura em 5 minutos até 60 min de tempo de contato com o CAP. No tempo de contato de 120 minutos a remoção de COT eleva-se para aproximadamente 33%, evidenciando a necessidade de um tempo de agitação superior a uma hora.

A tensão superficial do efluente pós-Fenton de $64,2 \text{ mN.m}^{-1}$ foi reduzida com o emprego do CAP para qualquer tempo de contato, mantendo-se constante em valor médio aproximado de 54 mN.m^{-1} como pode ser visto na Figura 23.

Dessa forma, pode-se dizer que o tempo de contato necessário entre o CAP e o efluente pós-Fenton para a máxima adsorção dos contaminantes é de 120 minutos. Qualquer decréscimo desse tempo pode acarretar menor redução de cor e COT no efluente. Para efeitos práticos de tratamento, tempos de contato maior não foram considerados.

4.7. REPRODUÇÃO DA SEQUÊNCIA DE TRATAMENTO APÓS DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO

A otimização do processo oxidativo avançado (reação de Fenton) e do processo de polimento pela adsorção por carvão ativado pulverizado (CAP) foram reproduzidos de forma que três amostras puderam ser analisadas para os parâmetros relatados no item 4.2.1: efluente bruto, efluente tratado pós-Fenton e efluente tratado pós-CAP.

O comparativo entre os parâmetros físico-químicos e ecotoxológicos das três amostras são mostrados nas Tabela 18 e Tabela 19, respectivamente.

Tabela 18 - Parâmetros analisado para efluente bruto e tratado por Fenton e CAP.

| Parâmetros | Efluente Bruto | Efluente Pós-Fenton | Efluente Pós-CAP | CONSEMA 128/2006 |
|---|----------------|---------------------|------------------|------------------|
| Cor | Roxo | Rosa | Incolor | Incolor** |
| Absorbância | 105 | 0,158 | 0,025 | - |
| [Rodamina B] (mg.L ⁻¹) | 772 | 0,7 | ND | - |
| Etanol (%) | 3 | ND | ND | - |
| COT (mg.L ⁻¹) | 11.950 | 868 | 875 | - |
| DBO ₅ (mg.L ⁻¹) | 5.800 | 840 | 690 | 180 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 18.180 | 2.772 | 2.257 | 400 |
| DBO ₅ /DQO | 0,32 | 0,30 | 0,31 | - |
| Fósforo Total (mg.L ⁻¹) | 0,188 | < 0,006 | < 0,006 | 4 |
| Nitrato (mg.L ⁻¹) | - | < 0,2 | < 0,2 | - |
| Nitrito (mg.L ⁻¹) | - | <0,01 | <0,01 | - |
| Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹) | - | 15,2 | 13,0 | - |
| Nitrogênio Orgânico (mg.L ⁻¹) | 45,14* | 3,3 | 0,8 | - |
| Nitrogênio Total Kjeldahl (mg.L ⁻¹) | - | 18,5 | 13,8 | 20 |
| pH | 3,2 | 8,0 | 8,0 | 6,0 – 9,0 |
| Tensão Superficial (mN.m ⁻¹) | 59,0 | 63,1 | 56,7 | - |
| Condutividade Elétrica (mS.cm ⁻¹) | 0,33 | 9,12 | 5,93 | - |

* Valor calculado. ** Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor. ND (não detectado).

Tabela 19 - Indicadores ecotoxicológicos (*Daphnia similis*).

| Parâmetro | Efluente Bruto | Efluente pós-Fenton | Efluente pós-CAP |
|--------------------------|----------------|---------------------|------------------|
| CE50 (48h) | 0,61% | 18,76% | 14,3% |
| Fator de Toxicidade (FT) | 526 | 16 | 16 |
| Toxicidade | Tóxica | Tóxica | Tóxica |

A reprodução do tratamento de efluente bruto através do processo otimizado resultou na remoção completa de cor a olho nu. A partir da comparação da absorbância com a concentração de Rodamina B do efluente, pode-se afirmar que 99,9% da Rodamina B presente no efluente bruto foi degradada pela reação de Fenton enquanto que 0,1% foi adsorvida pelo CAP durante o polimento do processo. Paulino et al. (2015) e Secco (2015) através também da reação de Fenton clássica, atingiram respectivamente 86% e 95% de remoção de Rodamina B em seus estudos com soluções sintéticas de concentração de 10 e 20 mg.L⁻¹. Dessa forma, mesmo possuindo uma variação significativa na concentração de

Rodamina B entre o presente estudo e os supracitados, a reação mostra-se eficiente para degradação de tal composto. O etanol, presente na solução aquosa do efluente bruto juntamente com a Rodamina B, foi degradado já durante o processo oxidativo avançado, não sendo detectado no efluente tratado pós-Fenton.

O COT presente no efluente bruto foi reduzido em 92,7% através da reação de oxidação coincidindo com os valores obtidos durante as etapas de otimização do processo. Contudo, a adição de CAP não se traduziu em remoção adicional de COT como havia acontecido nas etapas preliminares de otimização que reduziam em até 30% tal parâmetro. Hou et al. (2011), Cuiping et al. (2012) e Secco (2015) obtiveram redução de COT de 69%, 49% e 24% respectivamente para soluções sintéticas de Rodamina B com concentração máxima de 100 mg.L^{-1} utilizando a reação de Fenton. A maior remoção de COT no presente estudo deve-se provavelmente à degradação do carbono proveniente do álcool etílico em solução, uma vez que essa trata-se de um efluente industrial.

Tratando-se da DBO_5 , tal parâmetro apresentou redução de 85,5% após a reação de Fenton sendo reduzido mais 2,6% durante a adsorção. Já a DQO apresentou redução de 84,8% e 2,8%, respectivamente. A razão DBO_5/DQO do efluente bruto manteve-se praticamente constante durante as fases do tratamento em relação ao efluente bruto. Dessa forma, pode-se afirmar que, apesar da redução dos valores de ambos os parâmetros, a baixa biodegradabilidade do efluente mantém-se inalterada. Uma vez que a toxicidade do efluente foi reduzida ao longo do tratamento, o fato da razão DBO_5/DQO não ser alterada deve-se à persistência das moléculas presentes no efluente tratado e não de sua toxicidade.

Analisando-se os parâmetros supracitados, confirma-se o fato anteriormente levantado de que o radical hidroxila $\cdot\text{OH}$ possui alta reatividade e não-seletividade na degradação dos compostos, uma vez que a redução na concentração de Rodamina B e COT se dá em escala semelhante durante a reação de Fenton. Em contrapartida, o CAP demonstra maior afinidade com as moléculas de Rodamina B do que com o COT contido no efluente.

O nitrogênio orgânico presente no efluente bruto foi estimado em $45,1 \text{ mg.L}^{-1}$ considerando a Rodamina B como única fonte de nitrogênio. Esse procedimento foi adotado em função da impossibilidade de análise dos compostos nitrogenados pela coloração acentuada do efluente bruto. Ao fim do tratamento o nitrogênio total teve um decréscimo de 69,4% de sua concentração inicial. O nitrogênio orgânico presente no efluente bruto foi 59% volatizado e 33,7% transformado em amônia durante a reação de Fenton, sendo o restante

permanecendo em forma de nitrogênio orgânico. O polimento realizado através da adsorção por CAP foi responsável pela captura de 14,5% do nitrogênio amoniacal e 75,8% do nitrogênio orgânico restante no efluente pós-Fenton, totalizando uma concentração total de nitrogênio de 13,8 mg.L⁻¹ no efluente final. Nitrato e nitrito não foram detectados nos efluentes tratados com exceção de 0,01 mg.L⁻¹ de nitrito no efluente pós-CAP.

A concentração inicial de 0,188 mg.L⁻¹ de fósforo presente no efluente bruto foi totalmente removida durante o processo de oxidação, não sendo detectada nos efluentes tratados. Isso se deve provavelmente à afinidade com a qual os íons fosfatos possuem com o hidróxido de ferro (Metcalf e Eddy, 2003).

A tensão superficial do efluente bruto (59,0 mN.m⁻¹) cresce após a reação de Fenton (63,1 mN.m⁻¹) sendo reduzida novamente após o uso do CAP (56,7 mN.m⁻¹). Essa variação deve-se à composição do efluente devido às características das substâncias que o compõe. A redução da tensão superficial reflete uma redução das forças de coesão do líquido sendo o aumento um reflexo de maiores forças de coesão entre as moléculas.

A condutividade elétrica apresentou um expressivo aumento após a reação de Fenton, visto a adição do sulfato ferroso e a permanência do sulfato (SO₄²⁻) no efluente após a filtração do lodo de ferro. Outro fator para o aumento da condutividade se dá em relação à adição de ácido e base utilizados para ajuste do pH (variação de 3,0 a 8,0) durante o tratamento, aumentando a concentração dos íons Na⁺ e Cl⁻ na solução. A redução da condutividade vista no efluente após o polimento é decorrência do processo de adsorção pelo CAP.

A ecotoxicidade apresentada pelo efluente bruto (526) foi reduzida em 97% em relação aos efluentes tratados (16) que não apresentaram distinção entre si em relação a esse parâmetro. Já a concentração efetiva para imobilidade de 50% da população de *Daphnia similis* foi elevada de 0,61% do efluente bruto para 18,76% do efluente pós-Fenton e reduzida novamente para 14,32% para o efluente pós-CAP. Dessa forma, a reação de Fenton mostrou-se eficiente na redução da ecotoxicidade por reduzir as concentrações de Rodamina B e etanol, porém não eficaz visto que o efluente continua sendo enquadrado como tóxico. O uso do carvão ativado não se mostrou eficiente para redução da ecotoxicidade do efluente. Santos (2017) afirma que a ecotoxicidade restante é resultado da alta salinidade do efluente gerada pela adição de íons ao longo do tratamento, principalmente sulfatos.

Considerando a legislação estadual para lançamento de efluentes em corpos hídricos (CONSEMA 128/2006), o efluente após tratamento pela reação de Fenton e polimento por carvão ativado pulverizado continua ultrapassando os limites de DBO₅ (180 mg.L⁻¹) e DQO (400 mg.L⁻¹) mesmo que tais parâmetros apresentem redução superior a 85% do valor inicial. Os parâmetros pH, cor e odor, que no efluente bruto apresentavam-se fora do padrão de lançamento, foram adequados. O efluente final mostra-se incolor e inodoro.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir do exposto no presente estudo, conclui-se que:

- O efluente bruto do tingimento de ágatas é composto majoritariamente por uma mistura de água, etanol (3%) e Rodamina B (772 mg.L^{-1}) sendo caracterizado como tóxico e apresentando coloração roxa escura, baixa tensão superficial ($59,0 \text{ mN.m}^{-1}$) e pH de 3,2;
- O proporção molar ótima testada da reação de Fenton para tratamento do efluente em questão é de 1/7,5 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$);
- A concentração ótima entre os reagentes da reação de Fenton para degradação da Rodamina B e do Carbono Orgânico Total (COT) do efluente é de $11,1 \text{ g.L}^{-1}$ de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e 20 mL.L^{-1} de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35%);
- A reação de Fenton mostrou-se eficaz para degradação da Rodamina B e COT, atingindo respectivamente redução de 99,9% e 93,3% dos valores do efluente bruto considerando a concentração ótima de reagentes. O etanol foi completamente degradado. O efluente pós-Fenton apresentou tensão superficial superior a do efluente bruto ($63,1 \text{ mN.m}^{-1}$) tendo uma coloração levemente rosada;
- O processo de polimento através da adsorção por carvão ativado pulverizado (CAP) mostrou-se eficaz para remoção da Rodamina B residual no efluente pós-Fenton atingindo aproximadamente 97% de redução. Contudo, a máxima remoção do COT residual foi de aproximadamente 30%. A tensão superficial apresentou-se inferior a do efluente bruto ($56,7 \text{ mN.m}^{-1}$);
- A condição ótima para o processo de adsorção caracteriza-se por uma concentração de CAP de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, tempo de contato de 120 minutos e pH original do efluente após a reação de Fenton (aproximadamente 8,0), uma vez que não há variação significativa da eficiência na faixa estudada (6,0 a 9,0);
- A aplicação dos processos Fenton e adsorção com CAP em sequência permitiram uma melhoria significativa na qualidade do efluente. As concentrações de nitrogênio e fósforo do efluente bruto foram reduzidas respectivamente 69% e 100% após o tratamento completo. Os parâmetros DBO_5 e DQO do efluente final, apesar de apresentaram queda superior a 85% em relação ao efluente bruto, ainda ultrapassam os limites da CONSEMA 128/2006. Os parâmetros pH, cor e odor foram adequados. A ecotoxicidade apresentada pelo efluente bruto (526) foi reduzida em 97% em relação ao efluente final (16) considerando o organismo *Daphnia similis*; e

- A reação de Fenton seguida pela adsorção por carvão ativado pulverizado mostraram uma alta eficiência de tratamento considerando os parâmetros analisados.

A partir do exposto no presente estudo, recomenda-se:

- Levantamento juntamente às empresas do ramo de tingimento de ágatas para obtenção de mais dados em relação ao tratamento atualmente realizado;
- Aplicação do tratamento em escala piloto para efluentes com diferentes concentrações de Rodamina B e etanol; e
- Realização de estudo de viabilidade técnica-financeira em comparação a outras tecnologias possivelmente utilizadas.

6. 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.

AlHamed, 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.

Barros, A.L; Pizzolato, T.M.; Carissimi, E.; Schneider, I.A.H. **Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process.** Minerals Engineering, v. 19, p.87-90, 2006.

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.

Chang, C. H., Savage, D. H., Longo, J. M.; **Carbon - sulfur surface compounds - novel regenerable adsorbents for the removal of aromatics aqueous solutions**. J. Coll. Interface Sei, v. 79(1) p. 178-191, 1981.

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.

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

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.

Cuiping, B., Wenqui, G., Dexin, F., Mo, X., Qi, Z., Shaohua, C., Zhongxue, G., Yanshui, Z. **Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Rhodamine B**. Chemical Engineering Journal, v 197, p 306-313, 2012.

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.

Dubinín, M.M. **Carbon**. v. 21 p. 359, 1983.

Ericksson, C., Brum, I. A. S. **Padronização e otimização de tratamento termoquímico a partir de Rodamina B para águas do Rio Grande do Sul**. Revista CIATEC – UPF. v.11 (1), p. 85 – 99, 2019.

Fenton H.J.H. **On a new reaction of tartaric acid**. Chemical News, 1876, 33 (858), 190.

Fisher. P. **Review of Rhodamine B as a Marker for Wildlife Studies**. Wildlife Society Bulletin, V. 27, nº 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.

Gemas do Brasil. Disponível em: www.gemasdobrasil.blogspot.com/2018/12/agata.html. Acesso em: 23 de junho de 2019.

- Gupta, V.K., Suhas. **Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review.** *Journal of Environmental Management*. V. 90, p. 2313-2342, 2009.
- H. Liu, X.Z. Lib, Y.J. Leng, C. Wang. **Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution.** *Water Research*. V. 41, p. 1161-1167, 2007.
- 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.
- Ho, Y. S.; Huang, C. T.; Huang, H. W. **Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern.** *Process Biochemistry*, v. 37, p. 1421-1430, 2002.
- 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., Patabhi, 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.
- Knetch, T. **Coloração artificial de ágatas.** *Gemologia*, n. 7, p. 1-9, 1957.
- Machado, A. A., Rosa, A. L. D., Carissimi, E. **Adsorção de Rodamina B em carvão ativado comercial.** *Revista CIATEC – UPF*. V 11 (1) P 100-107, 2019.
- Mckay, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** New York: CRC, 1996.
- Metcalf & Eddy. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** 4th Edition, McGraw-Hill, New York, 2003.
- 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.
- Mishra, G. And Tripathy, M., A.; **Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent,** *Colour*^e. p. 35-38, 1993.

Mishra, K. P. 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.

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.

Paulino, T. R. S., Araújo, R. S., Salgado, B.C. B. **Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).** Engenharia Sanitária e Ambiental. v 20 n° 3, 2015.

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.

Radecki, P. P. **Emerging separation and separative reaction technologies for process waste reduction: adsorption and membrane systems.** New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999.

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.

Rodrigues, A.C. **Tratamento de efluente do tingimento de ágatas por processo oxidativo avançado – técnica Fenton para degradação de Rodamina B.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

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.

Rosa, A. L. D., Leser, C. F., Barreto, M. A. M., Carissimo, E., Machado, A. A. **Adsorção em carvão ativado para tratamento de corantes provenientes de efluente de tingimento de ágata.** II – 111. Congresso ABES, Fenasan 2017.

Schneider, I.A.H., Féris, L.A., Rubio, J. **Remoção de corantes em efluentes do tingimento de ágatas por flotação de partículas adsorventes.** 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.

Shakir, K., Elkafrawy, A. F., Ghoneimy, H.F, Beheir, S. G. E., Refaat, M. **Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation.** Water Research V. 44 p. 1449-1461, 2010.

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

Soares, J.L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** Universidade federal de santa Catarina. Centro Tecnológico. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (1998).

Sun, G. and Xiangjing, X. U.; **Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater,** Ind. Eng. Res, V. 36, p. 808-812, 1997.

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.