CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

INTEGRAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO - UV/H_2O_2 E ELETRODIÁLISE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDOS DO PROCESSO DE TINGIMENTO DE ÁGATAS

Luciano Cuozzo Moura dos Santos

Lajeado, junho de 2012.

Luciano Cuozzo Moura dos Santos

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

INTEGRAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO - UV/H_2O_2 E ELETRODIÁLISE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDOS DO PROCESSO DE TINGIMENTO DE ÁGATAS

Monografia apresentada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Engenharia Ambiental, do Centro Universitário Univates, como parte da exigência para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador (a): Prof[a] Dr[a] Simone Stülp

Lajeado, junho de 2012.

Luciano Cuozzo Moura dos Santos

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

INTEGRAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO - UV/H_2O_2 E ELETRODIÁLISE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDOS DO PROCESSO DE TINGIMENTO DE ÁGATAS

A Banca examinadora abaixo aprova a Monografia apresentada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, na linha de formação específica em Engenharia Ambiental, do Centro Universitário Univates, como parte da exigência para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental:

Profª Drª Simone Stülp – orientador
Centro Universitário Univates

Prof^{a}. Dra. Miriam Inês Marchi
Centro Universitário Univates

Prof^{a}. Dra. Lucélia Hoehne
Centro Universitário Univates

Lajeado, junho de 2012

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais, Ricardo Moura dos Santos e Maria Regina Cuozzo Moura dos Santos, por terem me orientado e acreditado desde o início da minha vida em todas as minhas escolhas, sempre me incentivando em todas as decisões que tomei ao longo dessa jornada.

Acredito que não seria possível desenvolver este trabalho sem os anos dedicados à pesquisa que tive o privilégio de participar no NEMP, com auxílio e paciência da Profª. Dr. Simone Stülp, que sempre me orientou nas diversas dúvidas que normalmente ocorrem durante as experimentações.

Agradeço também a minha namorada Giana Barichello de Vasconcellos Chaves, pela paciência, compreensão e principalmente pela ajuda durante esse fase um tanto quanto exaustiva, em que muitas vezes não pude lhe dar a atenção merecida, devido as horas de estudo e pesquisa.

Por fim gostaria de dizer obrigado aos meus irmãos, Iluska e Giuliano, por sanarem diversas dúvidas surgidas ao longo da vida acadêmica, e por sempre terem me auxiliado nas minhas decisões, pois são grandes indivíduos. Não menos importante fica aqui registrado um abraço a todos os meus colegas e amigos que adquiri durante o tempo de estudante universitário, seja em salas de aula ou em laboratórios em Porto Alegre, Curitiba ou Lajeado.

Muito obrigado a todos.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

No reino da observação científica, a sorte só é concedida aos que estão preparados.

Louis Pasteur

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

RESUMO

Os efluentes industriais têm sido apontados como um dos grandes responsáveis por acidentes ambientais, ocasionando a contaminação dos recursos hídricos. Muitos destes impactos ambientais ocorrem devido ao tratamento ineficiente destes efluentes que, quando simplesmente descartados comprometem as características naturais do ecossistema local. As indústrias atuantes no ramo de beneficiamento de gemas geram resíduos bastante complexos e altamente contaminados – especialmente aqueles oriundos dos processos de tingimento e lavagem de ágatas -, o que dificulta a relação de tratamento adequado e sustentabilidade. Isso ocorre porque na pigmentação são empregados diversos corantes orgânicos e inorgânicos, que possuem estruturas químicas resistentes, de difícil degradação e íons metálicos. Pode se dizer, portanto, que é justamente a complexidade do tratamento destes efluentes industriais que instiga o presente trabalho, de forma que se buscou desenvolver uma técnica alternativa, capaz de possibilitar o tratamento de forma mais sustentável e eficiente. Assim, o principal objetivo deste estudo é verificar a integração do processo oxidativo avançado UV/H_2O_2 e da técnica de eletrodiálise, no tratamento dos efluentes oriundos do processo de tingimento e lavagem de ágatas, realizando a degradação da matéria orgânica através do processo oxidativo avançado - UV/H_2O_2, bem como remover os íons contaminantes dissolvidos no efluente através da técnica de eletrodiálise. Na fotodegradação a radiação é proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio (400 W), com a vazão controlada por uma bomba de recirculação. Assim, o efluente percorre a tubulação, e em fluxo ascendente passa pela célula, sofrendo dessa forma incidência direta de radiação UV, tornando-se parcialmente degradado. Para a eletrodiálise foi utilizado eletrodos de titânio/rutênio (70TiO_2/30RuO_2) como ânodo, e como cátodo um eletrodo de titânio, a corrente foi aplicada por uma fonte de corrente e medido seu potencial. As avaliações dos processos foram realizadas por análises dos teores de matéria orgânica. Utilizou-se, para tanto, o determinador de carbono orgânico total, de nitrogênio total, medidas de pH e condutividade. Em termos de degradação, a conjugação dos processos obteve redução de 73,83% da matéria orgânica e um percentual de extração de 24,2% do nitrogênio total ao final do estudo.

Palavras-chave: Efluentes industriais. Eletrodiálise. Processos oxidativos avançados. Ágatas

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MAPA GEMOLÓGICO BRASILEIRO. 16
FIGURA 2 - SISTEMA DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA. 29
FIGURA 3 – CÉLULA ELETRODIALÍTICA. 31
FIGURA 4 - SISTEMA ELETRODIALÍTICO. 32
FIGURA 5 – COMPARTIMENTOS DA CÉLULA ELETRODIALÍTICA. 43
FIGURA 6 – ASPECTO VISUAL DO EFLUENTE. 47

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - VARIAÇÕES DE PH ENTRE OS COMPARTIMENTOS DA CÉLULA.....44

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CORES E PROCESSOS DE TINGIMENTO DE ÁGATAS. 19
TABELA 2 – PARÂMETROS DO EFLUENTE BRUTO. 27
TABELA 3 – REDUÇÃO DE CONTAMINANTES COM FOTODEGRADAÇÃO.....36
TABELA 4 – REDUÇÃO DE CONTAMINANTES COM ELETRODIÁLISE 40
TABELA 5 – AUMENTO DAS CARGAS NOS COMPARTIMENTOS LATERAIS.....41

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE ABREVIATURAS

CN^{-1} – Cianeto

cm – Centímetro

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

CO_2 – Dióxido de Carbono

ED – Eletrodiálise

E_{EM} – Energia elétrica por massa

Fe^{2+}- Ferro

$Fe(OH)_3$ – Hidróxido Férrico

h – Hora

H^+ - Hidrogênio

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

j – Densidade de corrente

K^+ - Potássio

kg – Quilograma

kWh - Quilowatt-hora

L - Litro

mg – Miligrama

mL – Mililitro

m^3 - Metro cúbico

µS - Microsiemens

mA – Miliampére

NaOH –Hidróxido de Sódio

NEMP – Núcleo de Eletrofotoquímica e Materiais Poliméricos

NH_4^+ - Amônia

NO_3^- - Nitrato

$Na_2(SO)_4$ – Sulfato de Sódio

NT – Nitrogênio Total

O_3 - Ozônio

●OH - Radicais Hidroxila

OH^- - Hidróxido

pH – Potencial hidrogeniônico

POAs – Processos Oxidativos Avançados

RuO_2 – Dióxido de Rutênio

SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente

TiO_2 – Dióxido de Titânio

UV – Ultravioleta

V – Volts

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 - EFICIÊNCIA ENERGÉTICA 34
EQUAÇÃO 2 - PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO 34

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 REFERENCIAL TEÓRICO 15

2.1 Gemas no Brasil e Rio Grande do Sul 15

2.2 Processo de tingimento e lavagem de ágatas 17

2.3 Legislação Ambiental 20

2.4 Tratamentos convencionais 21

2.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs) 24

2.6 Eletrodiálise (ED) 25

3 PARTE EXPERIMENTAL 26

3.1 Caracterização do efluente bruto 27

3.2 Integração dos processos de tratamento 28

3.2.1 Processo Oxidativo Avançado UV/H_2O_2 28

3.2.2 Eletrodiálise 30

3.3 Análise de avaliação de eficiência 33

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 35

4.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs) 36

4.2 Eletrodiálise (ED) 39

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 46

6 CONCLUSÃO 51

7 REFERÊNCIAS 53

Bibliografia consultada: 59

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

1 INTRODUÇÃO

A produção mineral do Rio Grande do Sul é reconhecida mundialmente (MDIC e IBGM, 2005) devido, principalmente, à produção de ametista, considerada a gema mais importante do Estado e, também, de ágatas, devido a sua abundância (DNPM,1998). O município de Soledade é considerado o principal centro de beneficiamento, comercialização e exportação de gemas do Estado (BRANCO *et al.,* 2002).

Para que as gemas produzidas se tornem cada vez mais atrativas, são utilizados diversos processos de beneficiamento de gemas antes que sejam comercializadas. Destaca-se o processo de tingimento, ao qual cerca de 90% dos geodos de ágata são submetidos, aumentando o seu valor comercial (THOMÉ *et al*., 2010).

No beneficiamento de gemas, os processos de tingimento e lavagem de gemas são as etapas onde há maior poluição e consumo de grande quantidade de água potável. Ressalta-se, ainda, a utilização de produtos químicos que podem alterar o pH natural de sistemas aquáticos, bem como alterar a cor da água (turbidez), a condutividade, elevar a concentração de sólidos suspensos e possível contaminação por metais pesados (SENGER *et al.,* 2005). Desta forma, esses processos geram volumes significativos de efluentes líquidos altamente nocivos ao meio ambiente.

O geodo de ágata é o principal tipo de gema utilizada para o tingimento (SENGER *et al.,* 2005), prática amplamente difundida e empregada, de forma que quase todas as gemas produzidas são submetidas a este processo (BRANCO *et al.* 2002). Muitas vezes o efluente oriundo do processo de lavagem de gemas acarreta impactos ambientais por não ser adequadamente tratado e erroneamente descartado em recursos hídricos próximos às empresas.

Este efluente líquido é altamente contaminado, apresentando características complexas que dificultam a relação de tratamento adequado e sustentabilidade (SENGER *et al.,* 2005). O risco de elevada nocividade ao homem, bem como ao meio ambiente, se deve à grande presença de sólidos suspensos, matéria orgânica e, principalmente, à forte coloração, o que obviamente interfere nas características naturais de onde há o descarte, ocasionando impacto negativo do ecossistema.

Pode-se dizer, portanto, que a complexidade do tratamento dos efluentes industriais, em especial o resultante das etapas de tingimento e lavagem destes processos de beneficiamento de gemas, é o que instiga o presente estudo.

Assim, este trabalho tem em foco desenvolver uma técnica alternativa capaz de tratar estes efluentes de forma mais sustentável e eficiente, a fim de possibilitar a reutilização da água tratada para setores onde seja necessário, bem como a reutilização dos metais que poderão ser retirados do sistema e utilizados no processo novamente. Consequentemente, será melhorada a qualidade dos tratamentos dos efluentes que possuam pigmentação intensa e/ou metais.

Neste estudo, foi utilizado efluente real da indústria de tingimento de gemas. Primeiramente, foi feita a caracterização deste efluente; analisando os níveis de carbono orgânico total e nitrogênio total, bem como a condutividade e o pH, e verificando a existência e quantidade de metais pesados, níveis de sólidos suspensos, entre outros parâmetros.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Após a etapa da caracterização, foi realizada a degradação da matéria orgânica através dos processos oxidativos avançados - UV/H_2O_2. A fotodegradação é um processo bastante aplicado no tratamento de efluentes industriais em razão do seu alto poder oxidativo, que é potencializado com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo esta combinação altamente degradativa. Através desta técnica, foi possível remover cerca de 60% da matéria orgânica presente no efluente.

Posteriormente a este tratamento, foi dimensionada uma célula de eletrodiálise, a fim de remover os íons contaminantes dissolvidos no efluente, possibilitando o reúso da água e insumos no processo produtivo. Com a utilização da técnica de eletrodiálise, que visa a remoção de metais e íons potencialmente nocivos, chegou-se a um percentual de extração de 20,47% da carga total de nitrogênio total presente no sistema, apresentando resultados bastante consideráveis.

Desta forma, pode-se dizer que o principal do objetivo do presente estudo, que é propor a integração do processo oxidativo avançado - UV/H_2O_2 e da técnica de eletrodiálise no tratamento de efluentes oriundos do processo de tingimento de ágatas, foi realizado através de diversas avaliações acerca da capacidade de degradação dos sistemas, em análises laboratoriais, visando a possibilidade de emprego destas técnicas em escala industrial.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Considerando que a finalidade da fundamentação teórica seja apresentar brevemente uma espécie de revisão dos principais assuntos abordados em um estudo, apresentar-se-á, de forma destacada e resumida, um contexto atual do mercado gemológico no Brasil, bem como os pressupostos teóricos que fundamentam a presente pesquisa.

2.1 Gemas no Brasil e Rio Grande do Sul

O Brasil é um dos mais importantes produtores mundiais de gemas. Isto se dá devido ao fato de que a extração das gemas é possível em quase todo território nacional, principalmente nos estados de Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Bahia, Goiás, Pará e Tocantins. Ademais, o Brasil também é reconhecido por sua diversidade gemológica, uma vez que o país produz mais de 1/3 de todas as gemas comercializadas no mundo, desconsiderando o diamante, a safira e o rubi (MDIC e IBGM, 2005; IBGM e DNPM, 2009).

No Rio Grande do Sul, a produção mineral é reconhecida em todo o mundo, principalmente por sua produção de ametistas (considerada a gema mais importante do Estado) além de ágatas, por sua abundância (MDIC e IBGM, 2005; IBGM e DNPM, 2009). Dentro do Estado, as regiões que mais produzem gemas concentram-se no território Médio Alto Uruguai, área próxima à fronteira com Santa

Catarina, e na região central do Estado (Lajeado, Soledade e Salto do Jacuí). No primeiro, a produção concentra-se em ametistas; no segundo, as ágatas são mais abundantes (BRANCO *et al.,* 2002).

Na Figura 1, vê-se o mapa gemológico brasileiro, demonstrando as principais fontes de riquezas gemológicas no Brasil. Pode-se dizer que o Rio Grande do Sul é o maior exportador brasileiro de gemas lapidadas, de obras e artefatos, e o segundo maior exportador de gemas brutas, logo após Minas Gerais, que ocupa a primeira colocação. Destes índices exclui-se o diamante (BRANCO *et al.,* 2002).

Figura 1 - Mapa Gemológico Brasileiro.

Fonte: MDIC e IBGM, 2005.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Regionalmente, o Vale do Taquari iniciou as atividades de beneficiamento de gemas a partir de 1960. Este segmento é cada vez mais valorizado na região, tornando-se uma espécie de marca registrada.

Até o final da década de 1970, o principal centro de beneficiamento, comercialização e exportação de gemas no Rio Grande do Sul pertencia à cidade de Lajeado. Atualmente este posto é do município de Soledade, onde, segundo Branco (2002), além do beneficiamento ainda são realizadas pequenas extrações de gemas.

Para a produção das gemas, existem diversos processos de beneficiamento, que compreendem atividades como corte, lapidação de geodos, martelação das gemas, tingimento e artesanato mineral. A maioria destes procedimentos são realizados por micro e pequenas empresas, além de profissionais autônomos, alimentando toda a economia local.

2.2 Processo de tingimento e lavagem de ágatas

Os processos de tingimento e lavagem de ágatas podem ser considerados as etapas mais importantes quando se trata da manufatura de gemas. No entanto, também são as etapas que causam maior prejuízo ao meio ambiente (DAMBROS, 2008).

O geodo de ágata é o principal tipo de gema utilizada em processos de tingimento (SENGER, 2005), prática amplamente difundida e empregada, de forma que praticamente todas as gemas produzidas e comercializadas são submetidas a este processo (BRANCO, GIL, 2002). O beneficiamento da matéria-prima chega a agregar um valor superior a 50 vezes o original, ao final do processo (COSTA, 2007).

Muitas vezes, o efluente oriundo do processo de lavagem de gemas acarreta impactos ambientais por não ser adequadamente tratado e erroneamente descartado em recursos hídricos próximos às empresas. Este efluente líquido é

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

altamente contaminado, apresentando características complexas que dificultam a relação de tratamento adequado e sustentabilidade (SENGER, 2005).

Estudos indicam que tais características podem causar efeitos mutagênicos ou tóxicos diretamente sobre os seres vivos, abalando sua saúde e implicando no surgimento de doenças cancerígenas, malformações congênitas, assim como doenças cardiovasculares (GROVER, KAVER, 1999).

Os processos de tingimento de ágatas são variáveis em conformidade ao tipo de cor que se deseja obter. Assim, há diversas maneiras de se introduzir a substância que produzirá a coloração da gema (SILVA, PETTER e SCHNEIDER, 2007). Entre as formas mais comuns estão a utilização de corantes metálicos; verde (sais de cromo), vermelho (óxido de ferro e tratamento térmico para intensificar a cor), preto (sacarose e ácido sulfúrico), azul (ferrocianeto de potássio e sulfato de ferro) - (IBGM e DNPM, 2009).

Pode-se dizer, portanto, que o risco de elevada nocividade ao homem, bem como ao meio ambiente, se deve ao descarte do efluente sem o devido tratamento, somado à utilização de produtos químicos que acarretam diversas consequências, como a modificação do pH natural de sistemas aquáticos, a alteração da cor da água (turbidez), a condutividade, a elevação da concentração de sólidos suspensos e a possível contaminação por metais pesados. Desta forma, percebe-se que estes processos geram volumes significativos de efluentes líquidos altamente deletérios ao ambiente.

Este efluente bruto, de uma unidade de processamento de gemas apresenta, como característica geral, elevados valores de sólidos sedimentáveis, dureza, metais pesados, nitrogênio (nitrato e amoniacal), sulfatos e surfactantes. Soma-se a isso, a utilização dos corantes, que acarretam impacto ambiental devido, também, às moléculas corantes e aos íons metálicos coloridos (SENGER, 2005).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

As cores mais utilizadas no tingimento de ágatas são, basicamente, azul, verde, vermelho, rosa, roxo e verde. Os processos mais utilizados no tingimento de gemas estão descritos na tabela 1, abaixo.

Tabela 1 - Cores e processos de tingimento de ágatas.

Corantes Orgânicos	
Cor	**Processos**
Rosa	Imersão das gemas em solução alcoólica com Rodamina B.
Roxo	Gemas em imersão na solução do Cristal violeta e álcool.
Verde	Imersão das ágatas em solução de álcool com corante verde brilhante
Vermelho	Mistura de corantes Laranja e Rodamina B em álcool e imersão dos geodos de ágata
Corantes Inorgânicos	
Azul	Solução composta de ferricianeto, água mais ácido sulfúrico e ágatas em imersão.
Preto	Imersão das gemas em uma calda quente de açúcar mais mistura em ácido sulfúrico fervente. Após aquecimento a 300 ºC.
Verde	Ágatas em imersão aquosa de ácido crômico e cloreto de amônia. Aquecimento a 300 ºC.
Vermelho	Geodos em imersão em solução de ácidos nítrico, perclorato de ferro e limalha de ferro. Aquecimento a 300 ºC.

SILVA *et al,* 2007.

Nos processos contendo corantes inorgânicos, observa-se, que as cargas poluidoras estão associadas, principalmente, aos metais pesados, íon sulfato, nitrato e elevada carga orgânica, devido, principalmente, aos açúcares residuais no tingimento da cor preta (DAMBROS, 2008). No emprego de corantes orgânicos, destacam-se aplicações de compostos xantênicos derivados de *m*-aminofenóis alquilados, como por exemplo os corantes verde brilhante, cristal violeta e a Rodamina B (SENGER, 2005).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

O processo de tingimento das gemas despende vários dias até seu final, dependendo da coloração que se deseja, sendo a parte mais elaborada e complexa de todo o processo. Ao contrário, a etapa de lavagem após o tingimento é menos demorada e complicada, consistindo, basicamente, em enxaguar os geodos em água abundante, em tanques de lavagens, onde há a geração do efluente em estudo.

Estima-se que para cada 20 kg de gema submetida ao processo de tingimento, geram-se, aproximadamente, 100 litros de efluente líquido após a lavagem subsequente ao tingimento das mesmas (DAMBROS, 2008) .

2.3 Legislação Ambiental

A Constituição Federal pode ser considerada a principal fonte do direito ambiental no Brasil, trazendo à tona a preocupação da sociedade em viver (e conviver) em um ambiente saudável. Assim, o artigo 225 expressa, em seu *caput* que:

> "art. 225 – Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações."

A administração do meio ambiente compete ao Poder Público, restando estabelecido pelo art. 6° da Lei 6.938/81 que esta administração caberia ao Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), da qual são integrantes o Conselho de Governo, o CONAMA, o Ministério do Meio Ambiente, o IBAMA e Instituto Chico Mendes, além de órgãos seccionais, como o CONSEMA, no Rio Grande do Sul, e órgãos locais (entidades municipais).

Considerando a delegação de competências, a legitimação para a responsabilização do poluidor ou infrator pelo dano ambiental ocorre por aquele que

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

tem o poder de administrá-lo. Assim, entende-se que compete à União a responsabilização pelos danos praticados ao meio ambiente que sejam de interesse nacional, bem como aos Estados os de interesse regional e aos Municípios os danos de interesse local.

Neste contexto, para o presente trabalho foram utilizadas a Resolução do CONAMA n.° 430/2011 (que alterou substancialmente a Resolução 357/2005) bem como a Resolução do CONSEMA n.° 128/2006 e 129/2006, ambas no que tange ao tratamento e descarte de efluentes.

2.4 Tratamentos convencionais

Existem diversas técnicas conhecidas para o tratamento de efluentes industriais. Contudo, é o conhecimento de seus parâmetros específicos que permite o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de tratá-los com mais eficiência e sustentabilidade.

Estas características são inerentes à composição das matérias-primas, das águas de abastecimento e do processo industrial. Os sistemas de tratamento de efluentes são baseados na transformação dos poluentes presentes em gases inertes e/ou sólidos sedimentáveis para a posterior separação das fases sólida/líquida. (CORDI, 2009).

Os processos de tratamento de efluentes estão relacionados às características destes, bem como o grau de tratamento requerido. Desta forma, a seleção do tipo de processo a ser utilizado (ou a combinação de processos), depende de alguns aspectos, dentre os quais pode-se citar: a legislação ambiental regional; o clima; a cultura local; os custos de investimento e os custos operacionais; a quantidade e e a qualidade do lodo gerado na estação de tratamento de efluentes, bem como o próprio efluente; a segurança operacional em relação a vazamentos; explosões, geração de odor; interação com a vizinhança, além da possibilidade de reúso destes efluentes tratados (CORDI, 2009).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

O efluente oriundo do processo de tingimento e lavagem das gemas é extremamente inconstante, uma vez que a variedade de cores de ágatas tingidas sugere variações nos processos produtivos bem como nos produtos químicos e corantes utilizados para a atividade. Desta forma, a escolha do processo de tratamento do efluente é determinada em função da natureza dos poluentes a serem removidos e/ou das operações unitárias utilizadas para o tratamento. Estes processos são classificados em físicos, químicos e biológicos (CORDI, 2009).

Os processos físicos combinam tratamentos visando a remoção de sólidos flutuantes, sólidos em suspensão, óleos e graxas, dentre os quais podem ser citados o gradeamento e o peneiramento. Os processos químicos são aqueles que envolvem reações químicas visando promover a remoção de cor, turbidez, ácidos, metais pesados, entre outras substâncias, citando-se, como exemplo, a equalização e neutralização e a decantação. Por fim, os tratamentos biológicos são aqueles que reproduzem os fenômenos de autodepuração encontrados na natureza, objetivando remover a matéria orgânica transformando-a em flocos biológicos ou gases, a fim de que possam ser lançadas em corpos receptores; para tal, cita-se os tratamentos aeróbio e anaeróbios (RAMALHO, 1991).

A fim de exemplificar o tratamento convencional de efluentes, cita-se o proveniente da indústria têxtil, uma vez que este é similar ao efluente dos processos de tingimento e lavagem de gemas. Isto ocorre porque os efluentes têxteis, assim com o efluente em estudo, apresentam produtos químicos diversos, incluindo corantes naturais e sintéticos.

O principal objetivo no processo de tratamento de efluentes têxteis é clarificar e reduzir a toxicidade inerente aos produtos químicos utilizados, bem como a carga orgânica, os detergentes e a cor oriunda da mistura de corantes aplicados (CORDI, 2009). Assim, utilizam sistemas de tratamento físico-químicos, seguidos de tratamento biológico por lodos ativados. O processo de lodos ativados, em especial, apresenta eficiências altas, removendo aproximadamente 80% da carga de corantes (BRAILE, CAVALCANTI, 1993).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

O problema é que, de forma geral, os tratamentos convencionais apresentam a desvantagem da geração de lodo. Este lodo é gerado com teores de corantes, que são adsorvidos aos flocos biológicos. A presença de metais pesados e surfactantes, além dos corantes, inviabiliza o reaproveitamento do lodo na agricultura (KAMMRADT, 2004).

Os processos convencionais de tratamentos físico-químicos separam apenas os poluentes da fase líquida, gerando lodo que deveria ser tratado e disposto. Mesmo os processos biológicos convencionais, como os lodos ativados, não são tão eficientes na degradação das moléculas de todos os tipos de corantes. Ainda, os processos físicos avançados, como por ultra ou nanofiltração, separam os poluentes resultando em um efluente tratado de alta qualidade, mas que, ao final do processo produz um resíduo extremamente contaminado por corantes, que continua demandando tratamento (WOERNER, 2003). Idêntico fato ocorre nos processos de adsorção com carvão ativado, que são eficientes na remoção da cor, porém produzem resíduos que devem ser tratados (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Verifica-se, portanto, a necessidade de ser encontrada uma alternativa mais limpa, que consiga promover a degradação dos poluentes, evitando a geração de subprodutos do processo – ou que ao menos reduza o volume gerado, com menor toxicidade e melhor tratabilidade.

Neste sentido, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como alternativas que evitam a produção de resíduos remanescentes dos processos de tratamento de efluentes oriundos das etapas de tingimento no setor têxtil (SOTTORIVA, 2002). Depreende-se, portanto, que a aplicação dos processos oxidativos avançados é uma alternativa bastante viável ao tratamento dos efluentes oriundos dos procedimentos de beneficiamento de gemas, uma vez que ambos efluentes possuem características similares.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs são uma alternativa eficaz na descontaminação de efluentes com carga de poluentes tóxicos. Trata-se de uma tecnologia que busca a mineralização (ALEBOYEH, OLYA, ALEBOYEH*,* 2008) de compostos orgânicos transformando-os em substâncias inertes como compostos inorgânicos, dióxido de carbono e água (FERNÁNDEZ-ALBA *et al.,* 2002; RODRIGUEZ *et al.*, 2002), de forma adversa do que ocorre com métodos de tratamento que envolvem separação por fases (REZENDE *et al*., 2010), onde, muitas vezes, existe a geração de lodo.

Definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, usualmente, os POAs utilizam radicais livres reativos, principalmente radicais hidroxila (●OH) (TARR, 2003), para modificar as estruturas químicas dos poluentes (RODRIGUEZ *et al.,* 2002; SARRIA *et al., 2009; TARR, 2003*), descolorindo efluentes contaminados com corantes azóicos (HSUEH *et al*., 2005; SILVA *et al*., 2008; MARMITT, PIROTTA, STÜLP, 2010). Existe a possibilidade da utilização de agentes oxidantes como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, radiação UV, ou de combinações como O_3/H_2O_2, O_3/UV, UV/H_2O_2, O_3/H_2O_2/UV, e da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos no chamado Reagente de Fenton para produção destes radicais (TARR, 2003; OLIVER, HYUNOOK, PEN-CHI, 2000; AZBAR, YONAR, KESTIOGLU, 2004).

Esta tecnologia é muito conhecida e utilizada na descoloração de corantes (BRUNELLI *et al.,* 2009; SILVA *et al., 2008*), na degradação de medicamentos (BEATI *et al., 2009;* ROCHA *et al., 2009*), compostos orgânicos (PASCHOAL *et al.,* 2008) e no tratamento de águas residuárias (SALGADO *et al., 2009; LUCAS et al., 2008),* dados que fizeram com que os POAs fossem indicados como uma das mais promissoras tecnologias na remoção de corantes, uma vez que possuem níveis de eficiência extremamente consideráveis (CHEN *et al., 2008*).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.6 Eletrodiálise (ED)

O conhecimento de processos de separação por membranas é bastante difundido, sendo os mais utilizados a eletrodiálise, a ultrafiltração, a microfiltração e a osmose reversa (STRATHMANN, 1995; SLESARENKO, 2003). A eletrodiálise utiliza membranas íon-seletivas como agente de separação. Assim, os íons presentes no sistema são transportados de uma solução para outra pelas membranas íon-seletivas, por influência de um campo elétrico (JAMALUDDIN *et al.,* 1995; ROWE,ABDEL-MAGID*,* 1995; SOLT, 1971).

Basicamente, o princípio da eletrodiálise consiste numa série de membranas catiônicas e aniônicas arrumadas alternadamente entre dois eletrodos (SCOTT, 1995). Cada membrana é separada, uma da outra, por espaçadores, formando compartimentos individuais por onde circula a solução a ser degradada (RAUTENBACH*,* ALBRECHT, 1988; GERING, SCAMEHORN*,* 1988; STRATHMANN, 1995). Como consequência, esse transporte gera duas novas soluções: uma mais diluída e outra mais concentrada do que a original (BIRKETT, 1978; GENDERS *et al.,* 1992).

Quando se aplica um campo elétrico ocorre a migração dos íons positivos (cátions) para o cátodo e dos íons negativos (ânions) para o ânodo (KORZENOWSKI *et al.,* 2005). Neste processo, os ânions passam pela membrana aniônica, mas são barrados pela membrana catiônica. O mesmo comportamento, porém inverso, ocorre com os cátions.

Em países como França, Japão e Estados Unidos, a eletrodiálise é o principal processo na produção de água potável, muito utilizada na dessalinização de águas salobras. Além disso, também é utilizada no tratamento de efluentes, na indústria química, alimentícia, farmacêutica e na produção de águas ultrapuras (AZEVEDO, 2002).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, busca-se descrever os experimentos realizados, bem como o dimensionamento da célula eletrodialítica utilizada, visando uma melhor ilustração do estudo em questão.

Desta forma, serão caracterizados tanto o efluente bruto, quanto o estudo de dimensionamento da célula utilizada para aplicação da técnica de eletrodiálise e, posteriormente, os resultados serão submetidos à análise, avaliando a sua eficiência.

Insta salientar que, no presente estudo, todos os experimentos foram realizados em triplicata, a fim de obter média aritmética dos resultados obtidos e, com isso, reduzir possíveis erros de leitura e interpretação destes.

Para a realização dos presentes experimentos, foi utilizado um efluente real, decorrente da etapa de lavagem das gemas após o processo de tingimento. Este efluente é proveniente de uma pequena empresa de beneficiamento de gemas, localizada no município de Soledade.

3.1 Caracterização do efluente bruto

Devido ao processo de tingimento das gemas, onde são utilizados corantes orgânicos ou íons e ácidos inorgânicos, os efluentes provenientes da lavagem pós tingimento apresentam, usualmente, elevadas cargas de matéria orgânica e íons potencialmente tóxicos.

Neste sentido, a caracterização do efluente bruto é uma das partes mais importantes do tratamento. Nesta fase são identificados alguns dos componentes potencialmente prejudiciais existentes nas amostras do efluente, que serão analisados neste estudo, visando a obtenção de parâmetros que permitam determinar o rendimento dos processos empregados, bem como avaliar possíveis melhorias ao longo do estudo.

Existem diversos parâmetros para a caracterização de um efluente, porém no presente estudo foram determinados o valor de carbono orgânico total, bem como o nitrogênio total das amostras. Igualmente, foram determinados os valores de condutividade e pH. A tabela 2 demonstra as médias dos valores encontrados durante os experimentos.

Tabela 2 – Tabela com os parâmetros do efluente bruto.

Amostra	COT (mg/L)	NT (mg/L)	Condutividade ($\mu S\ cm^{-1}$)	pH
BRUTO	343,70	263,18	5392	2,05

A caracterização do efluente bruto é necessária para que se possa verificar o quão fora dos padrões legais para descarte o efluente se encontra. De acordo com a Resolução CONAMA n.º 430/2011, percebe-se que os valores de nitrogênio total não podem exceder 20 $mg.L^{-1}$, bem como o pH deve estar entre 5 – 9. Desta análise, foi possível visualizar a extrema necessidade de adequação deste efluente para o seu devido descarte.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Com a posse dos resultados foi possível determinar a adequação dos experimentos, a fim de obter a eficiência dos tratamentos empregados conjugadamente neste estudo.

3.2 Integração dos processos de tratamento

Os processos convencionais de tratamento de efluentes que contenham características similares ao estudado possuem limitações em seu tratamento, em função das altas concentrações e fortes colorações.

O emprego de processos oxidativos avançados é interessante, principalmente na redução de matéria orgânica. Porém, isoladamente, não é suficientemente capaz de degradar estes resíduos, em função da carga iônica presente no efluente.

Com isso, existe a necessidade de um tratamento aliado aos processos oxidativos avançados. Então, após a degradação fotoquímica, o efluente tratado foi submetido à técnica de eletrodiálise, em uma célula eletrodialítica dimensionada para este estudo, com objetivo principal de retirada dos íons presentes no sistema. No dimensionamento da célula, foram levados em conta parâmetros tais como: tamanho da célula, possibilidade de recirculação do efluente, área efetiva dos eletrodos, distância entre eletrodos, potencial de célula, entre outros. Sendo que, inicialmente, foi utilizada em estudos preliminares, célula de 300 mL para posterior dimensionamento da célula utilizada no presente estudo.

A seguir, serão detalhadas as técnicas de processos oxidativos avançados e eletrodiálise empregadas neste estudo.

3.2.1 Processo Oxidativo Avançado UV/H_2O_2

Visando à degradação do efluente, principalmente no que tange à matéria orgânica, optou-se pela utilização do processo oxidativo avançado UV/H_2O_2. Este

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

processo é amplamente aplicado no tratamento de diversos efluentes industriais devido ao seu alto poder oxidativo e, consequentemente, degradativo. Entretanto, este processo não se apresenta tão eficiente na destruição ou remoção de íons e cargas metálicas dissolvidas no sistema. Assim, posteriormente à sua aplicação, procede-se com a utilização da técnica de eletrodiálise.

O tratamento de fotodegradação (UV/H_2O_2) foi realizado em um reator (figura 2) que consiste em uma célula de vidro de fluxo ascendente, um filamento de lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W (Osram) protegida por um copo de quartzo e uma bomba de recirculação (AWG – 500 – ABS). Estes equipamentos ficam estrategicamente dispostos dentro de um cubo metálico, cujo objetivo é o bloqueio da radiação UV proporcionada pela lâmpada.

Figura 2 - Sistema de degradação fotoquímica, no detalhe, esquema do reator: 1 – filamento de lâmpada UV, 2 - tubo de quartzo, 3 – célula de vidro, 4 – entrada do efluente, - 5 – saída do efluente, 6 – Bomba de recirculação, 7 – cubo metálico (proteção).

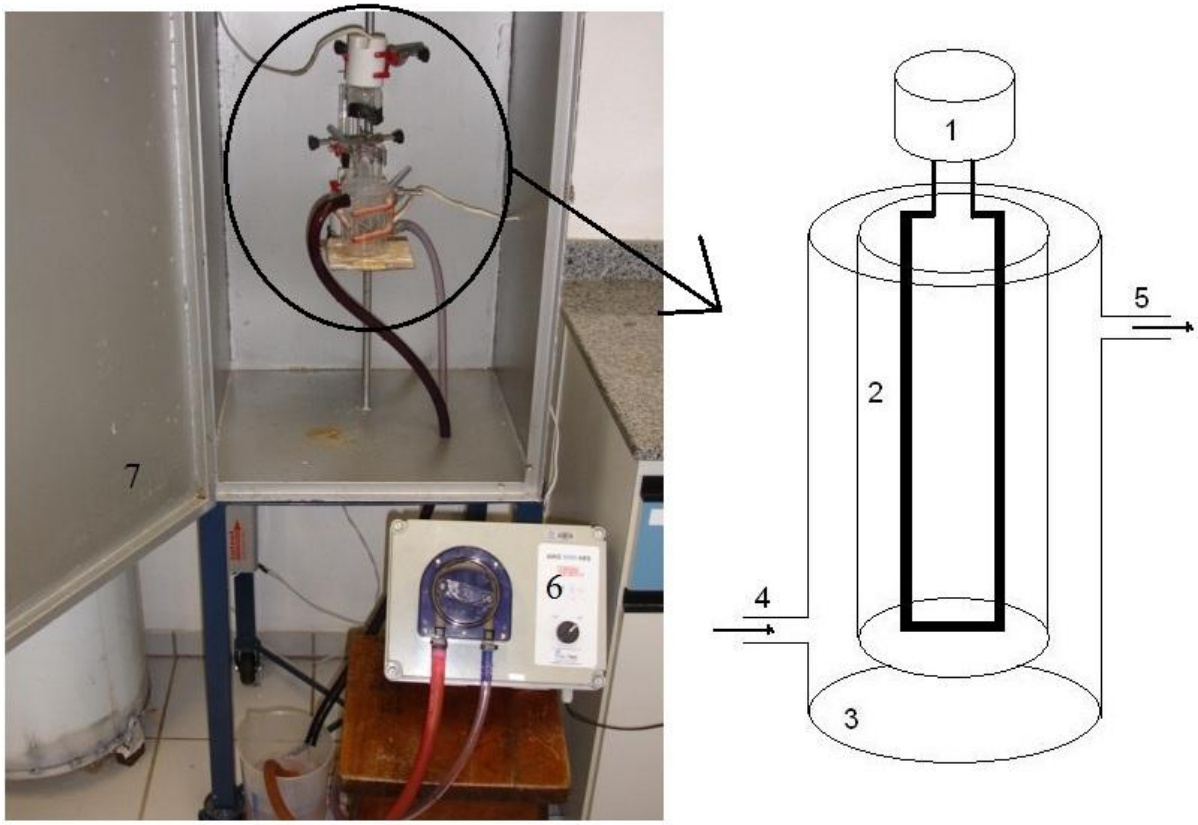


Foto: Luciano Cuozzo.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Para potencializar a degradação, foi adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante no efluente, na proporção de 50 $mL.L^{-1}$. Desta forma, o efluente percorre a tubulação numa vazão média de Q = 11,72 $L.h^{-1}$, controlada pela força da bomba de recirculação, que coleta e submete o efluente na célula. Em fluxo ascendente, o resíduo passa pela célula e simultaneamente sofre degradação devido à radiação UV e ao peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O efluente foi submetido cinco vezes a este sistema para diminuir ao máximo os níveis de matéria orgânica presente, a fim de simular reatores em série.

Posteriormente, as amostras coletadas foram analisadas quanto à concentração de carbono orgânico total (COT), através do determinador de carbono orgânico total (TOC-V_{CPH}) - SHIMADZU, bem como foi analisado o nitrogênio total (NT), através do detector TNM-1 - SHIMADZU, por quimiluminescência. Ademais, também procedeu-se com a análise da condutividade das amostras, através do condutivímetro 856 - METROHM, e, ainda, o potencial hidrogeniônico (pH), através do pHmetro 827 – METROHM.

3.2.2 Eletrodiálise

A necessidade de alguma técnica de tratamento que consiga remover os íons metálicos é evidente, considerando os processos de beneficiamento de gemas empregados e seus efluentes gerados. Neste contexto, a eletrodiálise surge como uma forma bastante consistente na retirada dos diversos íons metálicos presentes neste sistema.

Na técnica de eletrodiálise foi utilizada uma célula de acrílico (Figura 3) com três compartimentos, contendo, cada um, 2 L de volume. Nos compartimentos laterais foi adicionada solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) a 3%. No compartimento central, foi adicionado efluente após realizada a degradação fotoquímica (POAs-UV/H_2O_2). Entre estes compartimentos, existem membranas íon seletivas. Estas membranas são AMV e CMV Selemion, e possuem área de 63,61 cm^2.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Figura 3 – Célula eletrodialítica: 1 - eletrodo de titânio/rutênio ($70TiO_2/30RuO_2$), 2 - eletrodo de titânio, 3 – membrana aniônica, 4 – membrana catiônica.

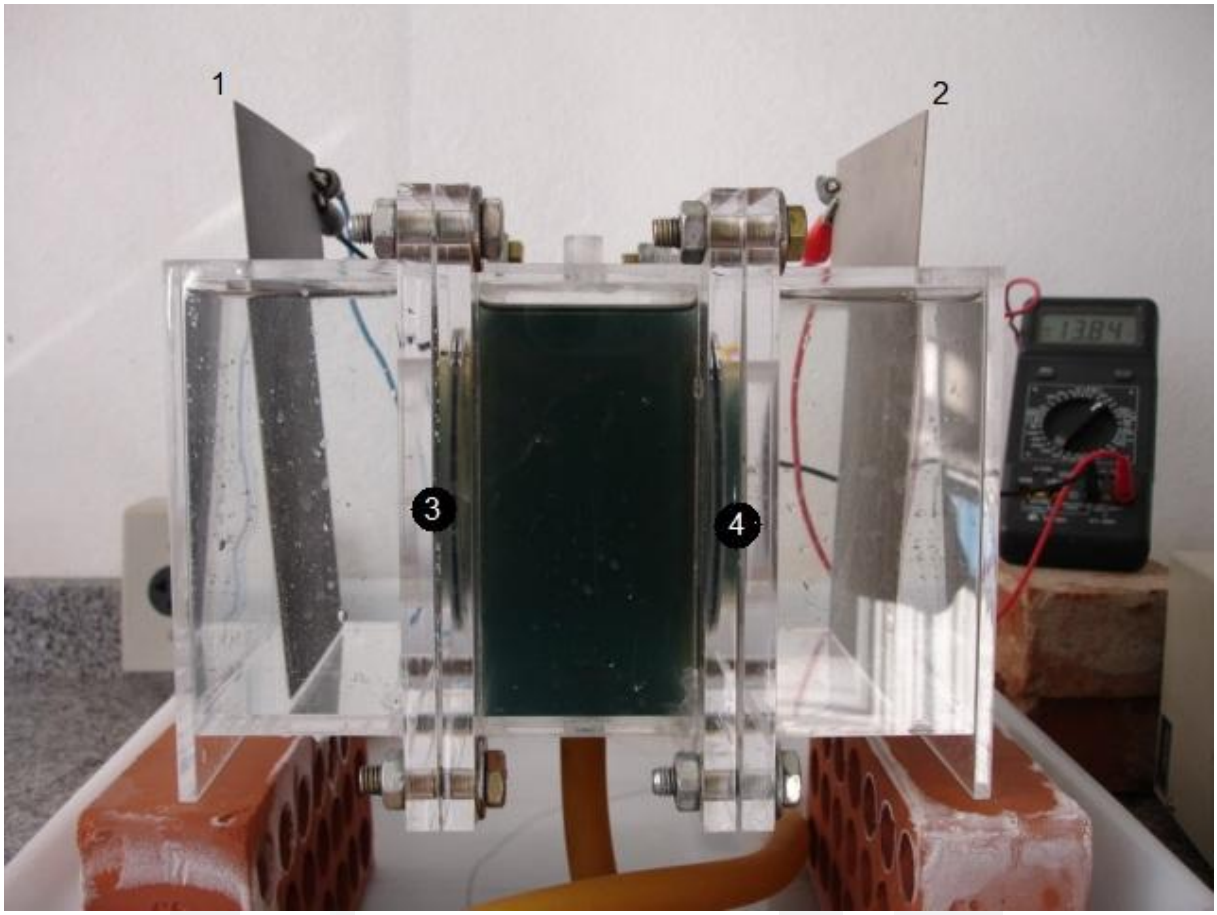


Foto: Luciano Cuozzo.

Como ânodo, foi utilizado um eletrodo de titânio/rutênio ($70TiO_2/30RuO_2$), e como cátodo, um eletrodo de titânio, ambos com área facial de 189 cm^2. A corrente aplicada ao sistema foi de 500 mA, e a fonte de corrente utilizada é CIDEPE EQ030C. O potencial oscilou de 13,8 V a 15,4 V e foi acompanhado pelo multímetro MINIPA – ET-2081. A densidade de corrente no sistema foi de, j = 7,86 mA/cm^2.

A Figura 4 representa o sistema eletrodialítico em funcionamento, demonstrando como o experimento foi realizado, bem como todos os equipamentos utilizados neste estudo. Este sistema permaneceu ligado por noventa minutos, sendo que para o controle, foram coletadas amostras para análise dos três compartimentos a cada trinta minutos.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Figura 4 - Sistema eletrodialítico: 1 – célula eletrodialítica; 2 – multímetro; 3 – fonte de corrente.

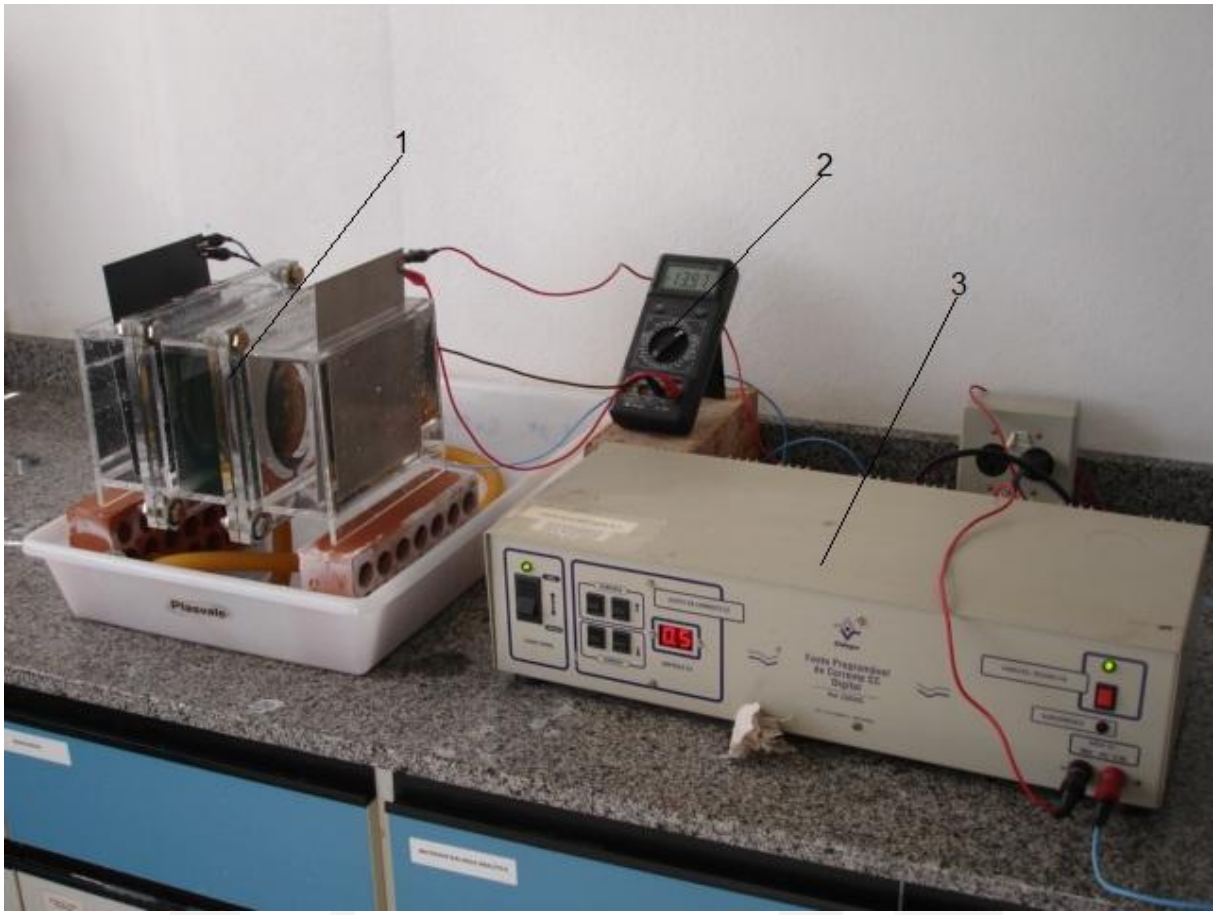


Foto: Luciano Cuozzo

Salienta-se que, antes da realização de cada experimento foi realizada a limpeza da célula eletrodialítica, bem como das membranas íon seletivas. Primeiramente, cada compartimento da célula foi completado com uma solução de ácido clorídrico diluído a 5% (v/v) , deixando reagir por cerca de 20 a 30 minutos. Após, a solução foi retirada e realizou-se a circulação com água em abundância, visando com isso, a remoção de precipitados e depósitos inorgânicos.

Para a remoção dos contaminantes orgânicos, foi utilizada técnica similar, completando cada compartimento com uma solução de cloreto de sódio (NaCl), também diluído a 5%. Entretanto, o pH desta solução deve ser mantido entre 10 a 13, para isso foi ajustada com hidróxido de sódio (NaOH). Após, a solução foi deixada reagir por cerca de 20 a 30 minutos, seguida de uma etapa de lavagem pela circulação de água.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

A última etapa da limpeza da célula foi realizada da seguinte maneira: após completados os três compartimentos da célula com uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) diluída a 3%, aplicou-se um sistema de polaridade reversa, invertendo-se os eletrodos e colocando, desta forma, o eletrodo positivo (ânodo) do lado da membrana catiônica, e o eletrodo negativo (cátodo) ao lado da membrana aniônica. Esta técnica atua como uma limpeza, já que inverte as condições dos compartimentos, fazendo com que eventuais partículas desprendam das membranas. Igualmente, realiza-se a lavagem pela circulação de água.

Para os acompanhamentos do tratamento eletrodialítico, foram analisados parâmetros como o carbono orgânico total, o nitrogênio total, a condutividade e o pH, similarmente às análises realizadas após a degradação fotoquímica. Entretanto, além destas análises, foi determinado, ainda, o nível de cromo existente nas amostras, por espectrometria de absorção atômica (Unianálises).

3.3 Análise de avaliação de eficiência

A fim de proceder com a avaliação da eficiência dos resultados obtidos após o efluente ser submetido às técnicas de processos oxidativos avançados (UV/H_2O_2) e eletrodiálise, foi necessário determinar quais parâmetros de análise seriam utilizados na avaliação da eficiência. Para tanto, no presente estudo, utilizou-se, para os processos oxidativos avançados, a metodologia descrita por Bolton (2001), no que se refere à eficiência energética. Para os experimentos de eletrodiálise, utilizou-se a extração percentual, metodologia descrita por Costa (2002).

A fórmula de avaliação da eficiência energética empregada serve para descobrir quanto de energia elétrica será utilizado para degradar o efluente. Desta forma, a taxa de remoção dos contaminantes é diretamente proporcional à quantidade de utilização de energia elétrica. Assim, a "E_{EM}" (energia elétrica por massa) é a energia elétrica em quilowatt/hora necessária para realizar a degradação de uma unidade de massa (kg, no caso) de um contaminante em determinada

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

quantidade de água poluída. Altos valores de $E_{EM,}$ representam baixa eficiência na remoção.

Esta relação é calculada a partir da seguinte fórmula:

Equação 1 - Eficiência Energética.

$$E_{EM} = \frac{P10^3}{F(\gamma_i - \gamma_f)} \qquad (1)$$

Sendo:

P = potência da lâmpada [kW]

F = vazão do efluente [m³/h]

γ_i , γ_f = concentração inicial e final de carbono orgânico total [mg.L^{-1}].

Para avaliar a eficiência do processo de eletrodiálise, utilizou-se, como parâmetro, a extração percentual, que é definida através da seguinte fórmula:

Equação 2 - Percentual de Extração.

$$\textit{percentual de extração} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \qquad (2)$$

Sendo:

C_0, C_f = concentração de nitrogênio total [mg.L^{-1}].

Através destes parâmetros foi verificada a eficiência dos tratamentos realizados no efluente, bem como identificado o seu comportamento e a sua viabilidade.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados do tratamento proposto. Desta forma, serão expostos, através de tabelas, os dados obtidos pelas análises laboratoriais realizadas após a aplicação dos processos de degradação fotoquímica e eletrodiálise.

Serão apresentados também, os resultados dos cálculos de eficiência energética, visando identificar a eficácia do processo oxidativo avançado (UV/H_2O_2) na degradação do carbono orgânico total. Ainda, em relação à técnica de eletrodiálise aplicada, será apresentado o cálculo do percentual de extração dos íons encontrados no efluente estudado.

Em seguida, serão discutidos os resultados obtidos na degradação fotoquímica, levando-se em conta a redução percentual de carbono orgânico total, bem como do nitrogênio total. Da mesma forma, serão discutidas as alterações que ocorreram nos níveis de condutividade, bem como no potencial hidrogeniônico (pH) do sistema.

Similarmente, serão discutidos os valores de redução percentual obtidos através da técnica eletrodialítica utilizada, não somente em relação ao carbono

orgânico total, nitrogênio total, condutividade, potencial hidrogeniônico (pH), como também serão discutidos os teores de cromo, obtidos através de absorção atômica, encontrados nas amostras.

4.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Nos experimentos de degradação fotoquímica, observou-se, logo no primeiro tratamento, uma alteração perceptível no aspecto visual do efluente, havendo mudança na sua coloração, o que indica alta reatividade no sistema. Sendo assim, o efluente foi submetido ao tratamento por mais quatro vezes, a fim de que maiores alterações ou a ocorrência de uma potencialização da degradação. A tabela 3, demonstra os valores obtidos nos experimentos de degradação fotoquímica (UV/H_2O_2), após as análises laboratoriais de carbono orgânico total, nitrogênio total, condutividade e pH.

Tabela 3 – Médias e desvio padrão dos acompanhamentos do tratamento fotoquímico: carbono orgânico total nitrogênio total, condutividade e pH.

Amostra	COT (mg/L)	NT (mg/L)	Condutividade ($\mu S\ cm^{-1}$)	pH
BRUTO	343,70 ± 56,7	263,18 ± 5,8	5392 ± 126	2,05 ± 0,01
1º Tr	143,50 ± 16,3	239,65 ± 20,9	5272 ± 276	2,04 ± 0,01
2º Tr	136,98 ± 17,3	236,35 ± 24,4	5258 ± 342	2,04 ± 0,03
3º Tr	133,28 ± 17,5	241,05 ± 20,7	5463 ± 177	2,08 ± 0,01
4º Tr	130,00 ± 14	242,93 ± 13,9	5759 ± 173	2,08 ± 0,01
5º Tr	137,33 ± 6,7	253,33 ± 9,3	6074 ± 505	2,08 ± 0,02

Analisando os resultados expostos na tabela 3, no que tange à variação dos níveis de carbono orgânico total, observa-se que, logo após o primeiro tratamento, houve redução de mais de 50% do COT. Ao final do experimento, obteve-se redução de 60% da matéria orgânica presente no efluente. Entretanto, percebe-se que, foi no

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

quarto tratamento, que o sistema alcançou a maior remoção de matéria orgânica, alcançando percentual de 62,2% na redução.

No que tange aos valores de nitrogênio total, percebe-se ter havido redução menos acentuada. A redução percentual após o final do tratamento, foi de 3,74%. Porém, observa-se que até o segundo tratamento houve uma maior redução nos níveis de NT, chegando a 10,2%. A partir do terceiro tratamento ocorreu um considerável aumento destes níveis, o que justifica o percentual de redução final. Insta salientar que os processos oxidativos avançados não foram empregados neste tratamento visando a remoção do nitrogênio total, devido ao baixo potencial na remoção destes contaminantes nitrogenados. Para tanto, foi utilizada a técnica de eletrodiálise.

Durante a fotodegradação ocorre a formação de alguns íons inorgânicos como os íons nitrato, que se encontram em um estado mais oxidado devido a degradação. A elevação destes íons ocorre na medida em que a cor vai desaparecendo (GEORGIOU *et al.*, 2002). Outro fator interferente na remoção do nitrogênio total é o pH das amostras. Segundo Alves (2004), a remoção geralmente é mais significativa em substâncias neutras. Devido a isto, a redução de nitrogênio não foi tão acentuada, uma vez que o pH das amostras do efluente em estudo é bastante ácido.

Em relação à condutividade do sistema, inicialmente percebe-se uma redução das cargas presentes. No entanto, a fotodegradação fez com que ocorressem diversas quebras nas moléculas dos corantes, bem como nas estruturas dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes neste sistema. Devido a tal fato, a elevação da condutividade é extremamente alta, aumentando em cerca de 682 µS/cm, significando a elevada reatividade do processo. Desta forma, observa-se o aumento da ordem de 1000 µS cm^{-1}, significando um valor considerável no aumento das cargas presentes no sistema.

Após as reações de fotodegradação, notou-se pouca variação em relação ao pH, que passou de 2,05 para 2,08 ao final do tratamento. Considerando que o

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

efluente já possuía um pH ácido, o sistema manteve-se ácido devido à formação de íons H^+ e de ácidos carbônicos resultantes do CO_2 gerado na mineralização da matéria orgânica, durante a reação de oxidação. A acidificação do sistema é característica em processos oxidativos avançados, melhorando a sua eficiência em substâncias ácidas (FREIRE, PEREIRA, 2005). Assim, após o tratamento, existe a necessidade de adequação aos parâmetros legais para descarte onde, segundo a Resolução Nº 430/2011, o pH deve estar entre 5 e 9.

Na avaliação da eficiência energética, resolvendo a equação (1), de Bolton (2001), obteve-se o seguinte resultado:

$$E_{EM} = \frac{0{,}4 \times 10^3}{0{,}01172\ (343{,}70 - 137{,}33)}$$

$$E_{EM} = 165{,}38\ kWh\ kg^{-1}$$

A partir do cálculo de E_{EM}, verifica-se que a eficiência do tratamento após os cinco tratamentos é de 165,38 $kWh\ kg^{-1}$. Este valor expressa que, para cada quilo de matéria orgânica removida do efluente, é necessário 165,38 *kWh* de energia. É possível se obter uma estimativa dos custos de operação da fotodegradação, considerando um consumo energético 165,38 $kWh\ kg^{-1}$, utilizando o simulador de consumo fornecido no site de CEEE (www.ceee.com.br), o custo do kg de carbono orgânico total degradado fica em cerca de oitenta reais.

Comparando este resultado com dados da literatura (BOLTON *et al.*, 2001; CATANHO, MALPASS, MOTHEO, 2006), verifica-se que este valor está em uma ordem de grandeza semelhante aos valores obtidos aplicando-se tratamento fotoeletroquímico a outros corantes (corantes têxteis), que igualmente possuem elevada carga orgânica, bem como íons metálicos. Devido ao fato de a fotodegradação ser eletrointensiva, a avaliação do consumo energético é extremamente importante para a melhoria da eficiência do tratamento, bem como

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

para a sua aplicação em escala industrial.

Considerando que a radiação UV é um forte oxidante, e que neste trabalho foi utilizado peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que também é um oxidante, a fim de potencializar o tratamento, percebe-se que de fato, ocorre a sinergia entre estes dois oxidantes, potencializando, portanto, a degradação. Inclusive, talvez devido a esta potencialização, pode ter ocorrido a degradação de algum componente do reator, ou mesmo alguma contaminação laboratorial, que tenha elevado, mesmo que de forma desprezível, os parâmetros de COT e NT ao final do tratamento da degradação fotoquímica. Outro fator que pode ter contribuído para este ligeiro aumento, é o fato de as amostras não terem sido analisadas no mesmo dia em que ocorreram os experimentos. Com isto, as amostras finais podem ter solubilizado mais que as outras devido a estabilização destas à temperatura ambiente. Ainda, em função do aumento de temperatura durante os experimentos de fotodegradação, pode haver a concentração dos parâmetros analisados devido à evaporação da água.

4.2 Eletrodiálise (ED)

Os experimentos envolvendo a eletrodiálise tem como principal objetivo a remoção de metais, assim como dos íons potencialmente nocivos presentes no efluente. Para isso, a análise de nitrogênio total é de suma importância na avaliação do comportamento da técnica empregada. O indicativo de remoção também foi determinado através de análises na solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) presente nos compartimentos laterais da célula eletrodialítica, confirmando a permeação de íons do efluente para esta solução.

Entretanto também foi analisado os níveis de carbono orgânico total, a condutividade e o pH, que serão demonstrados através da tabela 4.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Tabela 4 – Médias e desvio padrão dos acompanhamento da técnica de eletrodiálise.

	COT (mg/L)	NT (mg/L)	Condutividade ($\mu S\ cm^{-1}$)	pH
Bruto (5ºtr)	137,33 ± 6,7	253,33 ± 9,3	6074 ± 505	2,08 ± 0,02
ED 30 min	137,80 ± 10,8	255,28 ± 21,8	5346 ± 318	2,09 ± 0,06
ED 60 min	113,38 ± 12,6	228,08 ± 18,6	5389 ± 278	2,09 ± 0,02
ED 90 min	118,33 ± 8,4	201,48 ± 48,2	5050 ± 406	2,12 ± 0,04

O foco principal do emprego da técnica de eletrodiálise é a remoção de íons metálicos, e não necessariamente a remoção de matéria orgânica presente no sistema. Entretanto, notou-se que, nos primeiros trinta minutos de tratamento, houve uma ligeira acentuação na concentração de matéria orgânica. Após sessenta minutos, o tratamento atingiu o seu ápice de remoção, chegando à redução percentual de 17,44% no carbono orgânico total. Ao fim do tratamento, após noventa minutos, o sistema restou estabilizado em um percentual ainda significativo, de 13,83% de remoção de matéria orgânica.

Seguindo o cálculo de extração percentual (2) de nitrogênio total, metodologia indicada por Costa (2002), obteve-se a seguinte equação:

$$\textit{percentual de extração} = \frac{(253{,}33 - 201{,}48)}{253{,}33} \times 100$$

percentual de extração = 20,47%

Primeiramente houve um ligeiro aumento da carga de nitrogênio total, chegando a aumentar 1,95 mg L^{-1}, para depois ocorrer uma considerável redução. Aos sessenta minutos de tratamento, observou-se ter havido uma extração percentual de 9,97% das cargas totais de nitrogênio. Por fim, com noventa minutos de tratamento, a extração percentual de nitrogênio total chegou a 20,47%, valor bem mais expressivo do que a remoção deste contaminante através de fotodegradação, o que justifica o emprego da técnica de eletrodiálise.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Em relação à condutividade, o tratamento de eletrodiálise aplicado apresentou resultados bastante consideráveis, uma vez que foi possível a extração de elevado nível de cargas do sistema. Desta forma, conseguiu-se retirar 1024 µS cm^{-1}, considerando que inicialmente a condutividade atingia valores de 6074 µS cm^{-1} e, após noventa minutos de tratamento, chegou-se a 5050 µS cm^{-1}, demonstrando o alto potencial da eletrodiálise na remoção de cargas, íons e contaminantes presentes no efluente.

O pH manteve-se ácido durante todo o tratamento, havendo inexpressiva neutralização do sistema, que passou de 2,08 no início do tratamento, para 2,12 ao final de noventa minutos, demonstrando a necessidade de proceder-se com o seu ajuste antes do descarte ou reúso do efluente.

É evidente que as cargas não podem simplesmente desaparecer do sistema, devendo se deslocar para algum lugar. Assim, visando a confirmação dos resultados obtidos, bem como o seu melhor entendimento, as soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) contidas nos compartimentos laterais da célula eletrodialítica foram acompanhadas durante os experimentos, submetendo-as a análises quanto ao nitrogênio total, condutividade e pH. Desta forma, os resultados destas análises encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 – Aumento de cargas nos compartimentos laterais.

	NT (mg/L)		**Condutividade (µS cm^{-1})**		**pH**	
Compartimentos	**Catiônico**	**Aniônico**	**Catiônico**	**Aniônico**	**Catiônico**	**Aniônico**
0	0,45 ± 0,02	0,48 ± 0,02	1322 ± 63	1412 ± 64	4,70 ± 0,5	5,53 ± 0,5
30 min	2,30 ± 0,5	6,00 ± 3	1765 ± 134,4	1496 ± 119,5	9,12 ± 1,75	3,23 ± 0,07
60 min	4,08 ± 1,5	16,34 ± 7,7	1853 ± 91,7	1563 ± 135,5	10,05 ± 0,78	3,03 ± 0,03
90 min	6,09 ± 0,4	31,54 ± 6,3	1888 ± 88,9	1656 ± 93,7	10,24 ± 0,82	2,90 ± 0,04

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Com o decorrer do ensaio eletrodialítico, há a migração das espécies iônicas de um compartimento para outro. Dessa forma, ocorre uma variação na condutividade e no pH das soluções nos diferentes compartimentos da célula, aumentando o potencial total do sistema.

Os resultados da tabela demonstram que em ambos os compartimentos foram acrescidos os valores de nitrogênio total bem como da condutividade, porém no que se refere ao potencial hidrogênionico (pH), enquanto o compartimento catiônico se tornou muito básico o compartimento aniônico acidificou-se.

Considerando que após a eletrodiálise o efluente sofreu uma extração percentual de 20,47% de nitrogênio total, estas cargas que saíram do efluente se deslocaram para os compartimentos laterais da célula de eletrodiálise, em teores diferentes, onde o compartimento aniônico recebeu cerca de cinco vezes mais cargas nitrogenadas deste sistema.

Se existem íons se movimentando no efluente e permeando as membranas ao ponto de elevar o valor do nitrogênio total dos compartimentos, de maneira análoga, há mais cargas presentes neste compartimentos. Esta observação se confirma quando se observa a condutividade dos compartimentos durante o experimento, como demonstra a Tabela 5, onde, ambos os compartimentos elevam consideravelmente sua carga.

É importante salientar que no processo de tingimento de gemas, do qual o efluente se origina, utilizam-se diversas soluções muitas vezes ácidas que contenham nitrogênio, como os íons Cianeto (CN^{-1}), Amônio (NH_4^+), e Nitrato (NO_3^-), porém existem outros íons que podem ter elevado a condutividade, ainda que não tenham sido identificados na analise de nitrogênio total, obviamente, por não conterem nitrogênio.

Como o compartimento catiônico possui um eletrodo negativo (cátodo), ao ser aplicada a corrente ocorre a atração das cargas positivas (cátions). Desta forma, a

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

elevação do nitrogênio total demonstra que os íons amônio (NH_4^+) foram deslocados para este compartimento. Visualmente, percebeu-se que houve mudança na coloração da solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4), que ficou cada vez mais amarelada ao longo do tratamento. Isto ocorreu provavelmente devido à presença apontando a presença de potássio (K^+), bem como de ferro (Fe^{2+}), e sua oxidação para (Fe^{3+}) levando à precipitação de hidróxido férrico $Fe(OH)_3$, confirmado pelo aumento da condutividade.

Figura 5 – Compartimento catiônico (à esquerda); compartimento do efluente (central); compartimento aniônico (à direita).

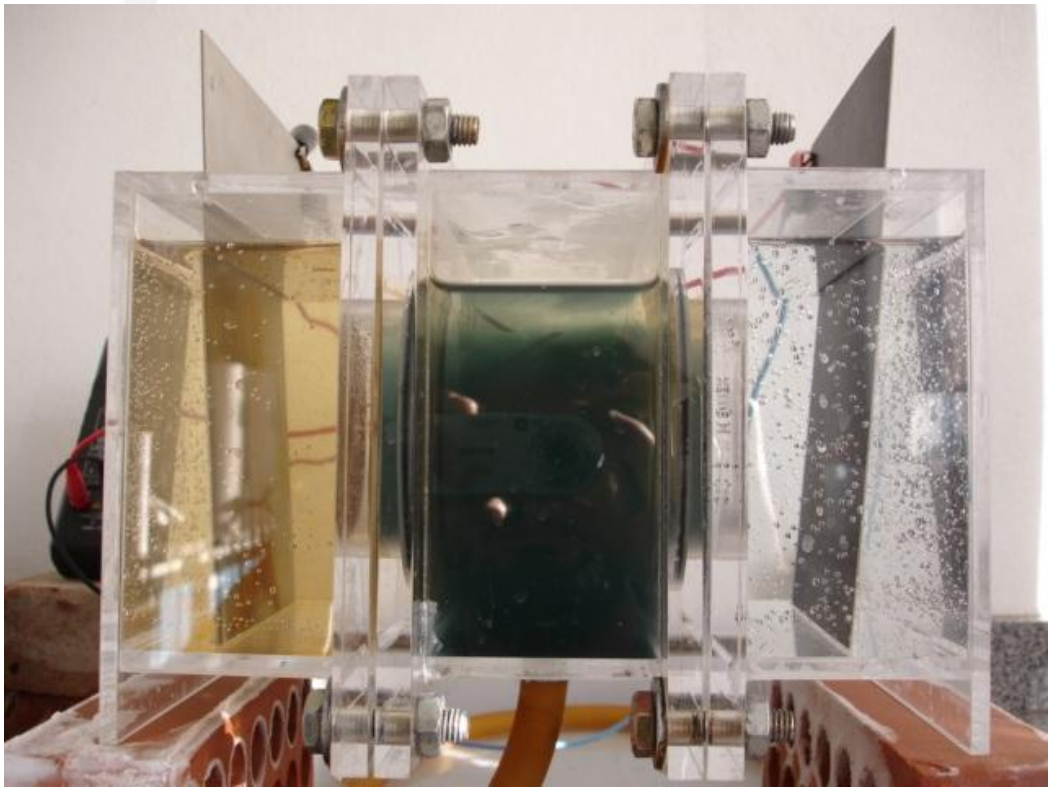


Foto: Luciano Cuozzo.

A redução da condutividade no compartimento central da célula significa que houve remoção dos metais existentes nesta solução, assim como dos complexos formados entre o cianeto e outros íons. Fazendo uma relação entre os valores de nitrogênio total e da condutividade obtidos durante o experimento, pode-se perceber que o compartimento catiônico atraiu mais íons, porém com pouca presença de nitrogênio, o que elevou substancialmente sua condutividade, ainda que os valores

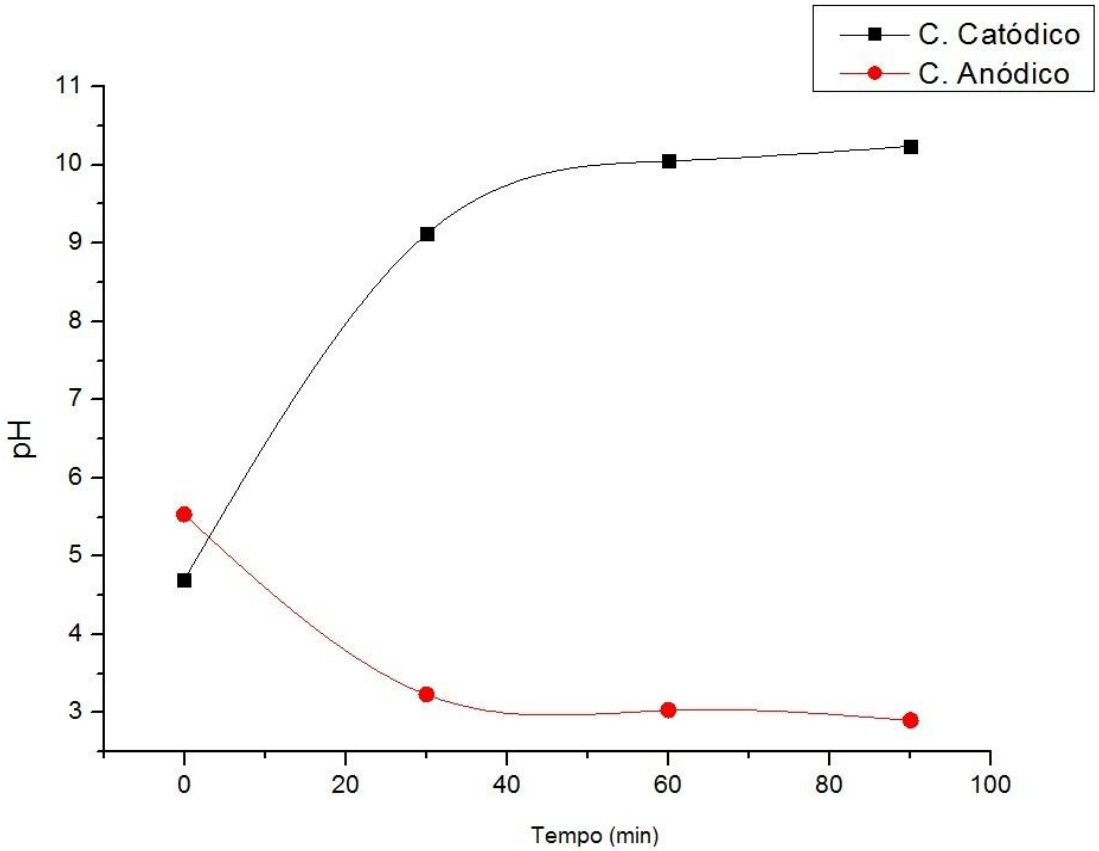
BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

de nitrogênio total tenham sido expressivamente menores do que o compartimento aniônico.

O compartimento aniônico possui um eletrodo positivo (ânodo) e, durante a aplicação da técnica de eletrodiálise ocorre a atração de cargas negativas (ânions). O nitrogênio total neste compartimento aumentou de forma mais expressiva que o catiônico, devido à maior variedade de ânions com a presença de nitrogênio, como o cianeto (CN^{-1}) e o nitrato (NO_3^-). Desta forma, como pode ser observado na tabela 5, ocorreu maior elevação nos valores de nitrogênio total, porém, os valores de condutividade apresentaram-se mais baixos, quando comparados ao compartimento catiônico. Analisando a Figura 5, percebe-se não ter havido alteração no aspecto visual deste compartimento, diferentemente do compartimento catiônico.

Os resultados da variação do pH da solução de sulfato de sódio durante o experimento de eletrodiálise, em função do tempo, são mostrados no gráfico 1:

Gráfico 1 - Variações de pH entre os compartimentos da célula.



BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Inicialmente, ambos os compartimentos são similares. Porém, de zero a trinta minutos há um incremento de acidez e basicidade dos compartimentos anódico e catódico, respectivamente. Análise confirmada ao final do experimento, com níveis extremos tanto de basificação, como acidez.

A redução do pH no compartimento anódico ocorre devido a oxidação da água levando a formação de hidrogênio oxidado (H^+), acidificando o sistema. Já o aumento dos valores de pH no compartimento catódico se dá devido à diminuição da concentração de H^+, bem como a formação de hidroxilas (OH^-) com o decorrer do estudo.

Em relação ao cromo, os experimentos demonstram uma quantidade de aproximadamente 53,77 $mg.L^{-1}$ de cromo presente nas amostras do efluente antes de serem submetidas a técnica de eletrodiálise. Após o emprego do tratamento eletrodialítico, estes valores foram novamente analisados, onde se observou ter havido uma leve redução do teor de cromo presente nas amostras, obtendo-se cerca de 50 $mg.L^{-1}$ ao final dos experimentos. Tal comportamento reforça e confirma o potencial na remoção destes contaminantes da técnica empregada.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho propôs a integração das técnicas de processos oxidativos avançados (UV/H_2O_2) e eletrodiálise, visando o tratamento do efluente oriundo da indústria de beneficiamento de gemas. Primeiramente, submeteu-se o efluente ao tratamento por fotodegradação, a fim de remover o máximo possível de matéria orgânica, e, posteriormente, utilizou-se a eletrodiálise para a remoção dos íons metálicos.

A conjugação destas técnicas apresentou resultados bastante interessantes, considerando que o princípio de remover a matéria orgânica e os metais de forma separada tornou o efluente menos contaminado. Assim, apresentou altos valores na remoção de carbono orgânico total (COT), expressando uma redução da matéria orgânica antes presente no efluente, bem como uma considerável extração percentual de remoção dos íons contaminantes deste sistema.

As análises de controle realizadas durante os experimentos, bem como as observações laboratoriais, permitiram investigar o comportamento do efluente em estudo e determinar o quanto dos contaminantes foi possível retirar deste. Para isso, as primeiras análises foram feitas no efluente sem qualquer tratamento preliminar, a fim de caracterizá-lo e obter parâmetros para uma futura comparação após os tratamentos propostos por este estudo.

Sendo assim, após os primeiros experimentos de fotodegradação foi perceptível o alto poder de degradação da tecnologia em relação à coloração do efluente. Apenas visualizando-o, como se pode observar na Figura 6, nota-se um clareamento deste, inicialmente impregnado em rosa, e após o tratamento de fotodegradação se torna esverdeado, e muito mais translúcido. Ao final do tratamento, após a eletrodiálise, o efluente permaneceu levemente esverdeado, porém ainda mais transparente do que somente a amostra coletada após a fotodegradação.

Figura 6 – Aspecto visual do efluente: 1 – bruto; 2 – após fotodegradação e 3 - após eletrodiálise.

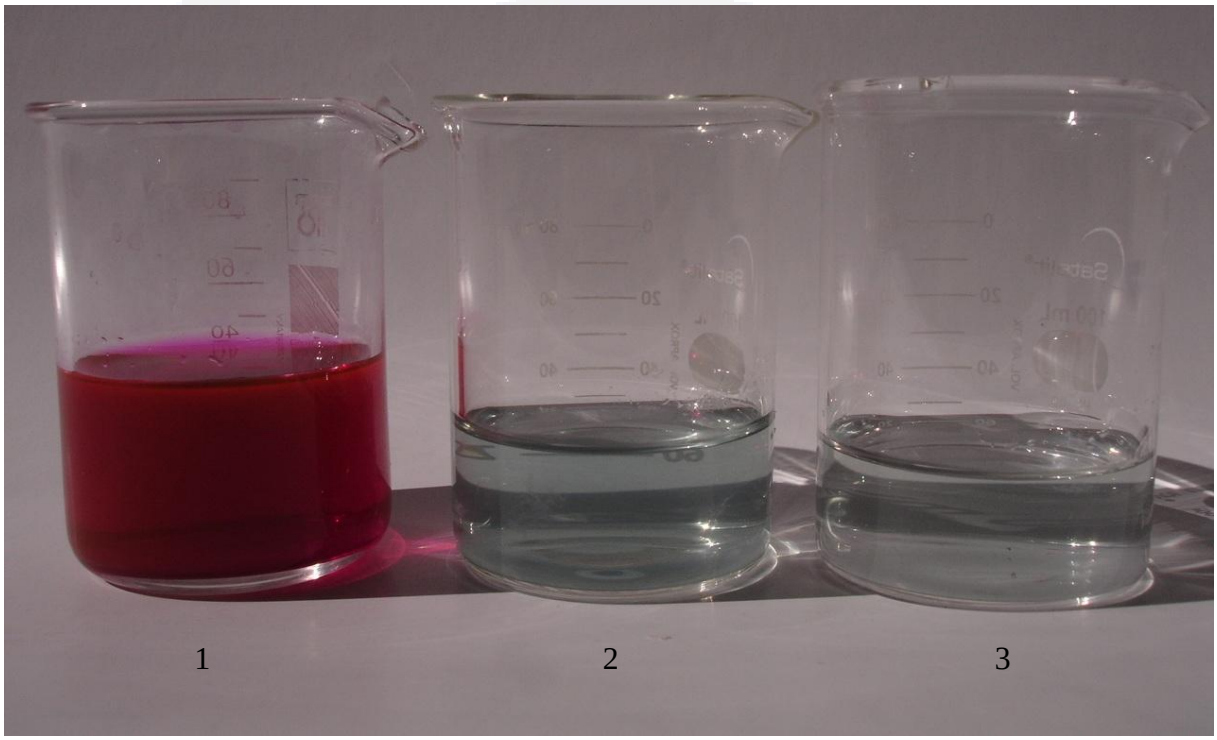


Foto: Luciano Cuozzo.

Visualmente, o tratamento é muito interessante, pois se percebe que consegue acarretar na descoloração do efluente. Isto é de extrema importância, considerando que uma das maiores dificuldades no tratamento de efluentes contaminados por corantes orgânicos e inorgânicos é a degradação das moléculas dos corantes.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

A elevada redução percentual nos valores de carbono orgânico total (COT), determina a alta capacidade que o tratamento proposto tem em consumir a matéria orgânica. A conjugação dos processos obteve uma redução de 73,83% da matéria orgânica do sistema, obtendo 60% de remoção apenas com a fotodegradação e mais 13,83% com o emprego da eletrodiálise.

O valor expressivo na remoção de matéria orgânica, indica uma alta eficiência na remoção destes contaminantes orgânicos, sendo importante mencionar que na relação entre COT e DQO, tem-se que normalmente o valor de COT é 3 vezes menor do que o de DQO (em função da ausência de interferentes de análise), parâmetro este presente nas legislações ambientais (AQUINO, SILVA e CHERNICHARO, 2006).

Em relação ao nitrogênio total, conseguiu-se remover um total de 24,20% após a conjugação dos processos. Apesar de ser um valor bastante expressivo, extraindo praticamente ¼ do nitrogênio total, percebe-se que há, ainda, uma necessidade de otimizar o tratamento, uma vez que a quantidade de nitrogênio ainda presente no efluente não atende aos parâmetros da legislação em relação ao seu descarte.

Tendo em vista que os íons foram transportados, do compartimento central para os compartimentos laterais, percebe-se a possibilidade de reúso destas cargas no processo de beneficiamento de gemas. Desta forma, o processo poderia se tornar mais sustentável, uma vez que não haveria necessidade de utilizar novas matérias-primas.

Mesmo antes da aplicação do tratamento, o efluente apresentou níveis extremos de acidez, com pH em torno de 2. Entretanto, ao final do tratamento, o pH permaneceu praticamente inalterado, demonstrando a necessidade de reajuste, visando adequá-lo aos parâmetros legais para descarte, que deve permanecer entre 5 – 9.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Em termos de eficiência energética (E_{EM}), o sistema de fotodegradação estudado apresentou-se com um futuro promissor, tendo em vista que nesta tecnologia empregada não há a geração de lodo após o tratamento do efluente. Ao ser aplicada uma tecnologia em que não há geração de lodo, são economizados os custos com o gerenciamento deste, além de não haver necessidade de a empresa possui um maior espaço físico para abrigá-lo. Isto porque os lodos oriundos de efluentes semelhantes ao estudado apresentam metais pesados, corantes, além de outros componentes, o que inviabiliza o reaproveitamento e eleva custos.

A tecnologia aplicada neste estudo também provou ser possível remover, mesmo que uma pequena parcela, do cromo presente no efluente. Percebe-se, portanto, que existe a possibilidade de extrair diversos íons e posteriormente reutilizá-los no processo industrial novamente.

De acordo com os resultados obtidos durante o processo oxidativo avançado UV/H_2O_2, conjugado com a técnica de eletrodiálise, percebe-se um potencial bastante promissor. Primeiramente, deve ser considerada a alta eficiência na remoção da coloração, que tornou o efluente praticamente incolor. Ainda, pode-se citar o elevado consumo da matéria orgânica presente no sistema, onde se obteve um alto percentual de redução, principalmente no processo oxidativo avançado. Também se observou que, apesar de a técnica de eletrodiálise não ter sido empregada visando a remoção de matéria orgânica, os resultados obtidos através deste processo não devem ser desconsiderados, uma vez que representam cerca de 8,13% do total de carbono orgânico total extraído.

Entretanto, ainda há a necessidade de novos experimentos a fim de aperfeiçoar o tratamento proposto. Isto porque é evidente a possibilidade de aumentar o percentual de extração da técnica, elevando a eficiência do tratamento e diminuindo os níveis de nitrogênio total, que ainda se encontram bastante elevados no efluente, levando-se em conta a legislação ambiental vigente.

A demanda crescente por gemas exige o desenvolvimento de uma nova

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

tecnologia sustentável para o tratamento dos efluentes oriundos dessas atividades. Desse modo, o tratamento UV/H_20_2, combinado com eletrodiálise, foi uma alternativa para reduzir os teores de COT e NT destes efluentes.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

6 CONCLUSÃO

O estudo demonstrou-se muito eficiente na remoção da coloração do efluente, removendo praticamente toda a pigmentação que antes do tratamento era facilmente perceptível. O fato das técnicas utilizadas terem conseguido tornar o efluente incolor é de extrema relevância, pois uma das maiores dificuldades nos tratamentos destes efluentes é, justamente, a remoção da cor.

Observando os valores obtidos ao final do experimento, foi possível concluir que o tratamento proposto é muito bom na remoção de carbono orgânico total, chegando a reduzir praticamente ¾ da matéria orgânica presente no efluente antes do tratamento. Valores de remoção tão elevados como os encontrados neste estudo, dificilmente são encontrados em estudos que envolvam processos oxidativos avançados e efluentes reais como o ocorrido neste trabalho.

A redução nos valores de nitrogênio total demonstra que neste estudo foi possível retirar cerca de ¼ destes contaminantes. Deve-se levar em consideração que em processos eletrodialíticos, diversos são os fatores que influenciam numa maior eficiência do tratamento, tais como: tamanho da célula, ou dos eletrodos, bem como a corrente aplicada. Assim, parâmetros que devem ou não alterar a eficiência deste tratamento, ainda devem ser experimentados.

A tecnologia utilizada também é bastante positiva em relação a não geração de lodo ao final do tratamento, o que pode ser de suma importância se levarmos em conta que não haveria necessidade de maiores transtornos quanto ao tratamento do lodo contaminado, bem como sua disposição final.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

7 REFERÊNCIAS

ALEBOYEH, A.; OLYA, M. E.; ALEBOYEH, H.; **Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H2O2 advanced oxidation process.** Chem. Eng. J. p. 137, 518. Amsterdam, 2008.

AL-DEGS, Y.;KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. **Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent.** Water Research, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALVES, J.F. **Aplicação do Reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de Aterros Sanitários.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L.; **Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (dqo) aplicado a análise de efluentes anaeróbios.** Eng. Sanit. Ambient., vol. II, n.º 4, 2006.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

AZEVEDO, M. G.; **Membranas de troca iônica a base de polímeros termorresistentes para eletrodiálise e célula à combustível**, Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V.; **Estudo da degradação de ranitidina via H_2O_2 eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa.** Química Nova, 32, 125; 2009.

BIRKETT, J. D. Electrodialysis. In: BERKOWITZ, J. B. (Eletrodiálise.) **Unit**

operations for treatment of hazardous industrial wastes. Noyes Data Co.; New Jersey, 1978.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A.; **Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems**, Pure Appl. Chem., v. 73, p. 627-637, 2001.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRANCO, Pércio M.; GIL, Cláudio A. A. **Mapa Gemológico do Rio Grande do Sul**. CPRM, 2 ed. Porto Alegre: 2002.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução n.°430/2011.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 05 de maio de 2012.

BRASIL, Constituição Federal de 1988. **Constituição da República Federativa do Brasil: promulgada em 5 de outubro de 1988.** Vade Mecum São Paulo: Saraiva, 2008.

BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL, F. M. M.; ZANONI, M. V. B.; **Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO_2.** Química Nova 32, 67; 2009.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. **Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis.** Química Nova, v. 29, p. 983 – 989, 2006.

Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE). Disponível em: < http://www.ceee.com.br/pportal/ceee/Component/Controller.aspx?CC=1248 > Acesso em: 26 de maio, 2012.

CHEN, C. C.; LU, C. S.; FAN, H. J.; CHUNG, W. H.; JAN, J.L..; LIN, H.D.; LIN, W. Y.; **Photocatalyzed N-de-ethylation and degradation of Brilliant Green in TiO2 dispersions under UV irradiation.** Desalination, 219, 89-100; 2008.

CORDI, Lívia; GIORDANO, Gandhi. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. 2004. 81 p. Apostila (Efluentes Industriais). Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ. Disponível em: <http://www.ufmt.br/esa/Modulo_II_Efluentes_Industriais/Apost_EI_2004_1ABES_Mato_Grosso_UFMT2.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2009.

COSTA, R, F, D.; KLEIN, C, W.; BERNARDES, A, M.; FERREIRA, J, Z.; **Evaluation of the Electrodialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater.** J. Braz. Chem. Soc. V 13, nº.4, 540-547, 2002.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

COSTA, M.; **Beneficiamento de pedras preciosas no Vale do Taquari** – diagnóstico e modelo para análise e redução de perdas nos processos produtivos, Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

DAMBROS, V. S.; **Processo de tingimento de ágatas: medidas de produção mais limpa e estudos de detoxificação do efluente**, Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul, 2008.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Ágata do Rio Grande do Sul**. (Série Difusão Tecnológica). Brasília, 1998.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; HERNANDO, D.; AGÜERA, A.; CÁCERES, J.; MALATO, S.; **Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency**. Water Res. 36, 4255; 2002.

FREIRE, R., S.; PEREIRA, W., S.; **Ferro zero:** uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. Quimica Nova, Vol. 28, Nº 1, 130-136, 2005.

GERGIOU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. **Degradation of azoreactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide.** Dyes Pigments **52**, 69-78, 2002.

GENDERS, J. D.; WEINBERG, N. L. **Electrochemistry for a Cleaner Environment.** The Electrosynthesis Company Inc. Nova York, 1992.

GERING, K. L.; SCAMEHORN, J. F. **Use of electrodialysis to remove heavy metals from water.** Separation Science and Technology, v. 23, n. 14-15, p. 231-267, fev. 1988.

GROVER, I. S.; KAUER, S., **Genotoxicity of wasterwater samples from sewage and industrial effluent detected micronucleus assays**, Mutation Res., v. 426, p. 183-188, 1999.

HSUEH, C. L.; HUANG, Y. H.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. **Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system.** Chemosphere, v. 58, n. 10, p. 1409-1414, 2005.

Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (IBGM), Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Manual Técnico de Gemas** / – 4. ed. rev. e atual. / Consultoria, supervisão e revisão técnica desta edição, Jane L. N. da Gama. -- 220 p., Brasília, 2009.

JAMALUDDIN, A. K. M.; KENNEDY, M. W.; MCMANUS, G. D.; NAZARKO, T. W. **Salt extraction from hydrogen-sulfide scrubber solution using electrodialysis.** AIChE Journal. v. 41, n. 5, p. 1194-1203, 1995.

KAMMRADT, P. B.; **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais**

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

através de processos de oxidação avançada, Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, 2004.

KORZENOWSKI, C.; BRESCIANI, L. C.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. **Recuperação de banhos de Cromo VI pela técnica de Eletrodiálise.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais, v. 3, p. 22-26, 2005.

LUCAS, M.; JEREMIAS, P. F. P. T.; ANDREAUS, J.; BARCELLOS, I. O.; PERALTA-ZAMORA, P.; **Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico.** Química Nova 2008, 31, 1362.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S.; **Aplicação de fotólise direta e UV/H2O2 a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios.** Química Nova, v. 33, p. 384-388, 2010.

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC); Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (IBGM). **Políticas e Ações para a Cadeia Produtiva de Gemas e Jóias.** Brisa. Brasília, 2005.

OLIVER, J.H.; HYUNOOK, K.; PEN-CHI, C. **Decolorization of wastewater. Critical review.** Environmental Science & Technology, v. 30, n. 4, p. 499-505, 2000.

PASCHOAL, F. M. M.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B.; **Photoeletrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nanoporous Ti/TiO_2 eletrodes**. J. Braz. Chem. Soc., 19, 803; 2008.

PIZZOLATO, T. M.; CARISSIMI, E.; MACHADO, E. L.; SCHNEIDER, I. A. H.; **Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul.** International Journal of Mineral Processing, v. 65, p. 203-211; 2002.

RAMALHO, R.S. **Tratamiento de aguas residuales.** Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1991, 705 p.

RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R.; **Membrane processes: Electrodialysis.** John Wiley & Sons. Austrália, 1988.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; LANZA, M. R. V. **Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo.** Química Nova, v.33, p. 1088-1092; 2010.

RIO GRANDE DO SUL, Conselho Estadual do Meio Ambiente - CONSEMA. **Resolução n.° 128/2006.** Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=216&cod_conteudo=7206>. Acesso em 05 de maio de 2012.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

RIO GRANDE DO SUL, Conselho Estadual do Meio Ambiente - CONSEMA. **Resolução n.° 129/2006.** Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=216&cod_conteudo=7207>. Acesso em 05 de maio de 2012.

ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. **Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H_2O_2/Fenton em reator eletroquímico.** Química Nova 32, 354; 2009.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. **Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution.** J. Photochem. Photobiol., A 151, 129; 2002.

ROWE, D. R., ABDEL-MAGID, I. M. **Handbook of Wastewater Reclamation and Reuse.** CRC Press, Inc., Lewis/EUA. 1995.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S.; **Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H_2O_2 processes.** Eng. Sanit. Ambient. 14, 1; 2009.

SAMPAIO, C. H.; TUBINO, L. C. B.; **Estudo Morfológico da Ágata em Bruto e sua Influencia no Processo de Tingimento Industrial em Bruto.** Acta Geológica Leopoldense, v.20, n.8. p. 43-48, 1999.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C.; **Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds.** Catal. Today, 76, 301; 2009.

SCOTT, K., **Handbook of Industrial Membranes**, Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK, 1995.

SENGER, A. M. A. **Tratamento de Efluentes das Indústrias de Beneficiamento de Pedras Preciosas**, Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, 2005.

SILVA, R. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. **Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas.** Revista Escola de Minas, v. 60, p. 477-482, 2007.

SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STULP, S.; **Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico.** Eng. Sanit. Ambient. 13, 73; 2008.

SLESARENKO, V. V., **Electrodialysis and reverse osmosis membrane plants at power stations.** Desalination, 159 303-311; 2003.

SOLT, G. S. Electrodialysis. In: KUHN, A. T. (Ed.) **Industrial electrochemical**

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

processes. Elsevier, cap 12, 467. Amsterdam, 1971.

SOTTORIVA, P.R.S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2002.

STRATHMANN, H., Electrodialysis and related processes, in R.D. Noble and S. Stem (Ed), **Membrane Separations Technology** – Principles and Applications. Elsevier, 213 – 281. New York, NY, 1995.

STRATHMANN, H., **in Proceedings of the CEE** - Workshop on Membrane Separation Processes, 334-437. Rio de Janeiro, RJ, 1992.

TARR, Matthew. A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants** - environmental and industrial applications. Marcel Dekker. New York, 2003.

THOMÉ, A.; ABREU, A. G.; BRANDLI, L. L.; FERNANDES, V. M. C.; PRIETTO, P. D. M. **Diagnóstico dos resíduos gerados pelo setor de pedras preciosas do município de Soledade/RS**. In: Tecnologias para o setor de gemas, joias e mineração. Org. Léo A. Hartmann e Juliano T. da Silva. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. 2010.

VALERO, F.; BARCELÓ, A; ARBÓS, R.; **Electrodialysis Technology. Theory and Applications.** Desalination, Trends and Technologies, 1-20; 2011.

WOERNER, D.L. Menbrane Technology in textile Operations. **Koch Membrane Systems**, institutional technical paper. Wilmington: 2003.

ZOOLINGER, H. **Color chemistry: synteses, properties and applications of organic dyes and pigments.** New York, Weinheim, 1987.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Bibliografia consultada:

AHMAD, A. L.; ISMAIL, S.; BHATIA, S. **Water recycling from palm oil film effluent (POME) using membrane technology.** Desalination, v. 157, p. 87-95, 2003

ANDRADE, R. C. B.; SOUZA, M. F. L.; COUTO, E. C. G.; **Influência de Efluentes Têxteis e Alimentícios sobre o Metabolismo e Propriedades Físicas e Químicas do Rio Piauitinga (Sergipe).** Química Nova, v. 21, p. 424-427, 1998.

CARISSIMI, E. **Tratamento de Efluentes do Tingimento de Ágatas por Oxidação Química.** 2001. 41f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Departamento de Engenharia Civil da UPF, Passo Fundo, 2001.

HEEMANN, R.; STRIEDER, A. J. **Caracterização geológica das seqüências vulcânicas na região de Salto do Jacuí (RS-Brasil).** In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1, Porto Alegre, 1999. **Boletim de Resumos**. UFRGS/SBG/CAPES/CPRM, 118 p. p. 7. Porto Alegre, 1999.

LAMACHIA, Fábio. **Pedras preciosas do Brasil.** Editora do Autor, São Paulo, 2006.

TUBINO, L. C. B.; **Tratamento Industrial da àgata em Bruto no Estado do Rio Grande do Sul**, 1998. Dissertação (mestrado), PPGEM, UFRGS. Porto Alegre, 1998.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)