

DESCOLORIMENTO DE EFLUENTE ASSOCIADO AO TINGIMENTO DE ÁGATAS CONTENDO RODAMINA B COM DIFERENTES COMBINAÇÕES FOTOCATALÍTICAS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Tiago Bender Wermuth*¹, Adriane Lawisch Rodríguez², Carlos Pérez Bergmann³, Alexandre Straatmann⁴

1 Curso de Engenharia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, 96815-900, Rio Grande do Sul, Brasil.

2 Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias, PPGTA, Universidade de Santa Cruz do Sul, 96815-900, Rio Grande do Sul, Brasil.

3 Departamento de Materiais (PPGE3M), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90035190, Rio Grande do Sul, Brasil.

4 Curso de Engenharia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, 96815-900, Rio Grande do Sul, Brasil.

*E-mail: tiago.haine@gmail.com

Recebido em 13/09/2013
Aceito em 09/11/2013

RESUMO

O tingimento é um dos processos de acabamento das pedras semi-preciosas até a sua comercialização. Este é muito usado na indústria da ágata utilizando elevada demanda de água o que gera uma grande quantidade de águas residuárias, contendo moléculas corantes complexas, como a Rodamina B, que apresenta características de poluente orgânico com ecotoxicidade e genotoxicidade elevadas. Neste trabalho objetivou-se buscar o desenvolvimento de POA's capazes de degradar os efluentes sintéticos provenientes do tingimento de pedras semi-preciosas contendo o corante Rodamina B (C.I 45170). Para uma melhor eficiência de remoção da Rodamina B, utilizou-se dois métodos distintos de fixação do catalisador utilizado. Primeiramente se trabalhou com sílica-gel branca (1-3 mm, Tyvek) e posteriormente com o Polietileno de baixa densidade (PEBD). Realizada a preparação dos materiais, investigou-se algumas combinações de métodos como UV/TiO₂/SiO₂/O₃, UV/TiO₂/PEBD/O₃ bem como, o monitoramento de alguns parâmetros, como pH e a absorvância de amostras sintéticas. Os testes foram realizados em um reator em acrílico composto de lâmpada germicida (SCT – G13/T8/15W), onde se trabalhou com um volume útil de 1 L. Composto ainda o reator, utilizou-se uma proveta de 1 litro e uma bomba peristáltica. A concentração de Rodamina B utilizada foi de 20 mg L⁻¹. A partir dos resultados obtidos foi possível verificar que a combinação do UV/TiO₂/PEBD/O₃ mostrou-se ser mais eficiente. Essa combinação proporcionou um valor de constante cinética na ordem de 28,6 x 10⁻³ min⁻¹. Se comparado aos demais processos investigados, pode-se observar que se teve um aumento do valor de k.

Palavras-chave: Ágata, Rodamina B, Processos Oxidativos Avançados (POA's), Absorvância, pH

1 Introdução

O desenvolvimento industrial é um fator que vem gerando uma grande preocupação em relação ao meio ambiente devido à ausência de tratamento adequado aos resíduos, aumentando muito a quantidade de compostos orgânicos que são lançados ao meio ambiente, sendo esses, na sua maioria, tóxicos e de difícil degradação [1].

O Rio Grande do Sul é considerado um dos maiores produtores de pedras preciosas e um dos mais importantes produtores mundiais de ágatas e ametistas. A produção destina-se basicamente ao exterior, pois no mercado interno são comercializados apenas cerca de 5% a 10% do total produzido [2].

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

B. Essa água residuária tem por característica apresentar elevada toxicidade.

Dentre as etapas pelas quais a pedra bruta passa, a que mais polui é a do tingimento, pois essa pode também alterar a cor da água (turbidez), mudar seu pH natural, alterar a sua condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nutrientes solubilizados (nitrogênio e fósforo por exemplo) além de contaminar ou poluir a água com metais pesados [3].

A elevada utilização de corantes pode trazer problemas à saúde humana e ao meio ambiente, tendo em vista que os efluentes industriais contendo elevadas cargas de corantes podem atingir os corpos d'água, contaminando-os [4].

Normalmente os métodos convencionais de tratamento de efluentes em escala industrial contendo corantes geralmente são ineficientes na remoção de cor, caros e pouco adaptáveis à grande diversidade de efluentes existentes [5].

Desta forma, novos processos de tratamento de efluentes vêm despertando grandes interesses, no qual se

destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA's), onde ocorre a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), fortemente oxidantes que permitem à rápida degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, como por exemplo o corante Rodamina B.

Em meio a esses POA's, pode-se citar os processos que envolvem semicondutores como TiO_2 , que consiste na fotocatalise heterogênea - um processo de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para degradação de poluentes.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos fotocatalisadores mais utilizados na degradação de poluentes orgânicos, principalmente quando na forma cristalográfica de anatásio.

O TiO_2 tem sido utilizado numa variedade enorme de aplicações industriais como na redução de metais pesados e na inativação de bactérias [6].

Para melhorar a eficiência do processo utilizando o TiO_2 diferentes materiais tem sido utilizados como meio suporte tais como a sílica, o vidro, quartzo e as zeolitas. Materiais a base de sílica-titânia são fotocatalisadores mais eficientes que o próprio TiO_2 puro, devido a um aumento na adsorção dos reagentes próximos aos centros ativos do catalisador e o fato de serem recuperados mais facilmente. A superioridade fotocatalítica de compostos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sobre o TiO_2 puro deve-se ao fato de que a ligação formada entre o Ti-O-Si aumenta o *band gap* de energia do centro ativo do TiO_2 . Observa-se que quanto maior a energia de *band gap* do TiO_2 , maior o potencial de oxidação das lacunas (h^+ na banda de valência) e maior o potencial de redução dos elétrons (e^- na banda de condução), levando a uma maior atividade fotocatalítica do TiO_2 [7].

Neste sentido, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver e avaliar dois novos suportes fotocatalíticos, capazes de degradar os efluentes sintéticos provenientes do tingimento de pedras semi-preciosas contendo o corante Rodamina B (C.I 45170), a partir das combinações de diferentes métodos como $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2/\text{PEBD}/\text{UV}/\text{O}_3$.

2 Parte Experimental

Foram utilizados dois métodos diferentes de fixação do TiO_2 o primeiro, utilizando sílica-gel branca (1-3 mm, Tyvek) e o segundo, utilizando o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) como meio suporte para o catalisador.

Na preparação do catalisador, foram utilizados o tetraisopropóxido de titânio IV (TIPT, 98%, SIGMA – ALDRICH) e o isopropanol P.A (GQ Industrial S.A) [8, 9].

A metodologia desta etapa encontra-se descrita na Figura 1.

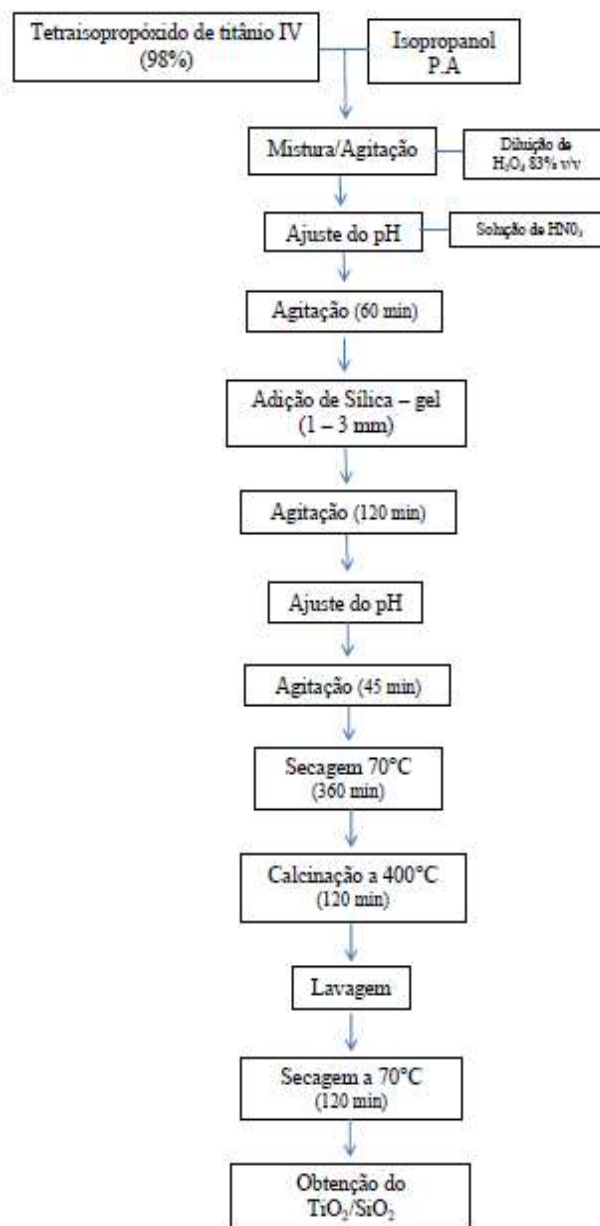


Figura 1: Fluxograma da preparação do catalisador ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)
 Fonte: Quarzol (2008), Adaptado pelo autor (2013).

Realizada a mistura dos materiais, manteve-se a solução em constante agitação por cerca de 2 horas. Após a agitação se fez o ajuste no pH da solução analisada. Feito o ajuste de pH, levou-se a solução a uma estufa de Esterilização e Secagem (Modelo E.L., De Leo), onde o material permaneceu durante um período de 7 horas à uma temperatura de 70°C .

Após a colocação do material em uma estufa, levou-se o mesmo a uma forno Mufla Microprocessado (Modelo Q 318 M, Quimis) onde se calcinou o material a uma temperatura de 400°C durante o período de 2 horas.

Realizada a calcinação do material se fez novamente a lavagem do mesmo seguido de uma nova secagem em um forno por um período de 2 horas com uma temperatura de 70°C.

Buscando avaliar outros materiais como meio suporte para a deposição do TiO₂, utilizou-se o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD). Na Figura 2 está representado o método de preparação das placas.

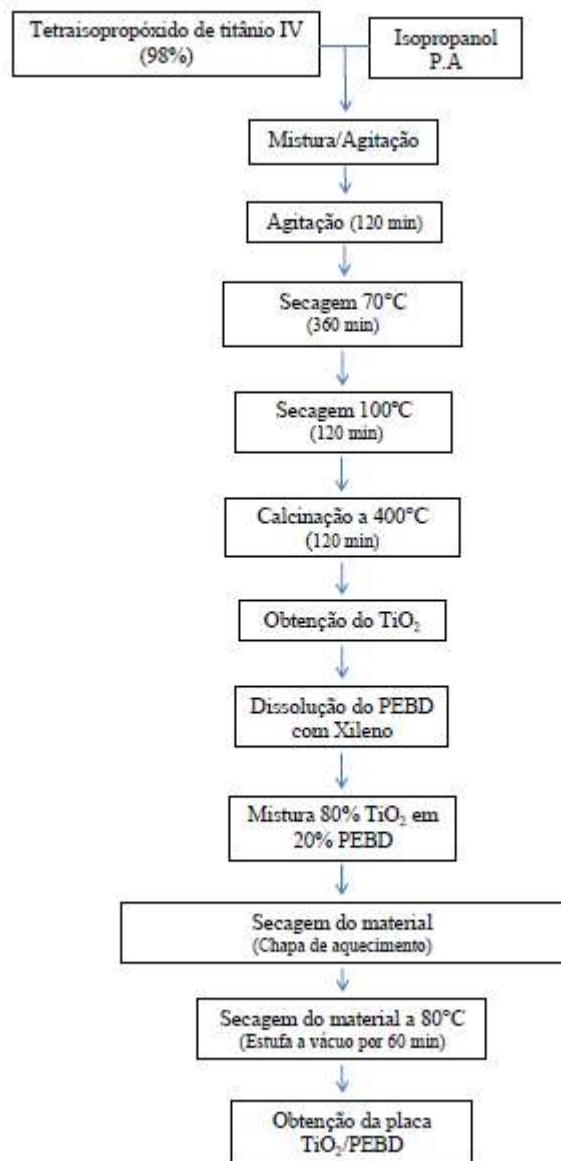


Figura 2: Fluxograma da preparação do catalisador (TiO₂/PEBD)
 Fonte: Magalhães (2011), Adaptado pelo autor (2013).

Após a colocação da amostra no molde, levou-se o mesmo a uma prensa hidráulica com aquecimento para a confecção das placas de TiO₂/PEBD.

2.1 Reator Fotocatalítico

Para a aplicação do catalisador preparado, utilizou-se um reator em acrílico composto de lâmpada germicida (SCT – G13/T8/15W), onde se trabalhou com um volume útil de 1 litro. Composto ainda o reator, utilizou-se uma proveta de 1 litro e uma bomba peristáltica conforme a Figura 3 e 4.



Figura 3: Reator utilizado
 Fonte: Registro do autor (2013).

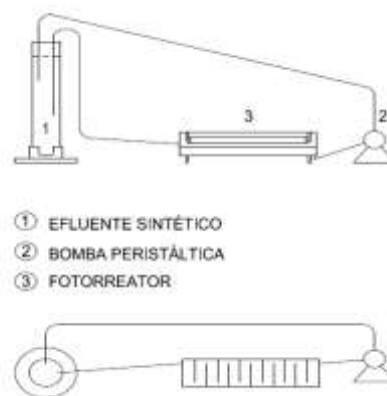


Figura 4: Esquema ilustrativo do sistema montado
 Fonte: Registro do autor (2013)

A densidade de radiação UV incidindo sobre a solução foi medida com radiômetro digital (RS – 232, modelo MRUR – 203) faixa de detecção de 254 nm (UVC), no qual mostrou o reator utilizado tinha uma dosagem de 1,9 mW/cm². Durante a realização dos testes alguns parâmetros foram monitorados, dentre eles o pH (pHmetro modelo UB – 10) e a absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$ Rodamina B = 550 nm medido em um espectrofotômetro (modelo V – 1100). Os processos investigados envolveram as combinações UV/TiO₂/SiO₂/O₃ e UV/TiO₂/PEBD/O₃.

No período de realização dos testes, alguns parâmetros foram monitorados, dentre eles o pH (pHmetro modelo UB – 10), bem como a absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$ Rodamina B = 550) medido em um espectrofotômetro (modelo V – 1100).

2.2 Ensaios Realizados

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados de forma única, utilizando duas diferentes suspensões de catalisador 14 g L^{-1} e 20 g L^{-1} . Na primeira etapa, testes preliminares foram feitos para otimização, sendo que 20 g L^{-1} foi a que apresentou maior efetividade na taxa de fotodegradação, estabelecendo limite para evitar perda de transmitância no caminho ótico do fotorreator. Assim sendo, esta foi a dosagem de catalisador utilizada. O valor de 14 g L^{-1} foi utilizado a partir do trabalho desenvolvido por Magalhães (2011).

2.2.1 Testes utilizando UV/TiO₂/SiO₂/O₃

Para a execução dos testes onde foram aplicados UV/TiO₂/SiO₂/O₃, utilizou-se um reator em acrílico composto de lâmpada germicida (SCT – G13/T8/15W) durante um período de 3 horas. Para verificar o poder de adsorção do catalisador preparado foram utilizados TiO₂/SiO₂, utilizou-se uma concentração de 20 g L^{-1} de TiO₂/SiO₂. O efluente sintético contendo o corante Rodamina B foi preparado com uma concentração de 20 mg L^{-1} .

2.2.2 Testes utilizando UV/TiO₂/PEBD/O₃

Para a execução dos testes onde foram aplicados UV/TiO₂/PEBD/O₃, utilizou-se um reator em acrílico composto de lâmpada germicida (SCT – G13/T8/15W) durante um período de 3 horas. Para verificar o poder de adsorção do catalisador preparado foi utilizado uma concentração de $14,9 \text{ g L}^{-1}$ de TiO₂/PEBD com as mesmas concentrações de Rodamina B descrito nos testes anteriores.

3 Resultados e discussões

3.1 Caracterização analítica

3.2 Caracterização das placas de TiO₂/PEBD

Na Figura 5 através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se visualizar as micrografias das placas de TiO₂/SiO₂, sob aumento de 100 e 1000 x. As imagens indicam a presença de TiO₂ na superfície do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).

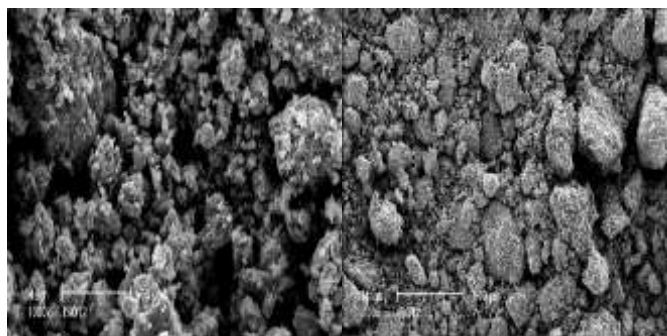


Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 100 e 1000x.

A Figura 5 revela uniformidade de distribuição de TiO₂ com o suporte de PEBD, especialmente demonstrada com a magnitude de $500 \mu\text{m}$. Isto foi diferenciado para outras tentativas com simples adesão do TiO₂ em superfícies poliméricas.

3.3 Ensaios de Tratamento

Durante o presente trabalho de pesquisa investigou-se dois diferentes métodos de preparação do catalisador, cujo objetivo foi realizar o controle de degradação do corante Rodamina B. Sua eficiência foi avaliada por meio de medidas de pH, e absorvância ($\lambda = 550 \text{ nm}$).

3.3.1 Ensaios de tratamento via UV/TiO₂/SiO₂/O₃

Na Tabela 1 está apresentada os valores correspondente ao teste onde se utilizou a combinação via UV/TiO₂/SiO₂/O₃.

Tabela 1: Valores correspondentes a Absorvância e pH da solução preparada

Tempo (min)	Abs ^(x)	Abs	pH (amostra)	A/A0	Ln (A/A0)
0	0,724	3,62	6,7	100	4,605
30	0,313	1,57	7,5	43,232	3,766
60	0,197	0,99	6,73	27,209	3,303
90	0,120	0,60	7,1	16,574	2,807
120	0,077	0,39	6,69	10,635	2,364
150	0,056	0,28	6,66	7,734	2,045
180	0,007	0,04	6,75	0,966	-0,033

^(x) Amostra diluída cinco vezes – valor correspondente à extrapolação da amostra

De acordo com a Tabela 1 pode-se observar que na etapa inicial de teste se teve uma redução de aproximadamente 73% de remoção de cor da solução preparada. Já no período final de execução dos testes, obteve-se uma taxa de aproximadamente 99% de remoção de cor.

Na Figura 6, estão representados os valores descritos na Tabela 1 de adsorção para o teste onde se utilizou o processo de fotocatalise heterogênea.

O teste foi realizado por um período de 3 horas de duração sob uma concentração de 20 g L^{-1} de catalisador e uma concentração de 20 mg L^{-1} de Rodamina B.

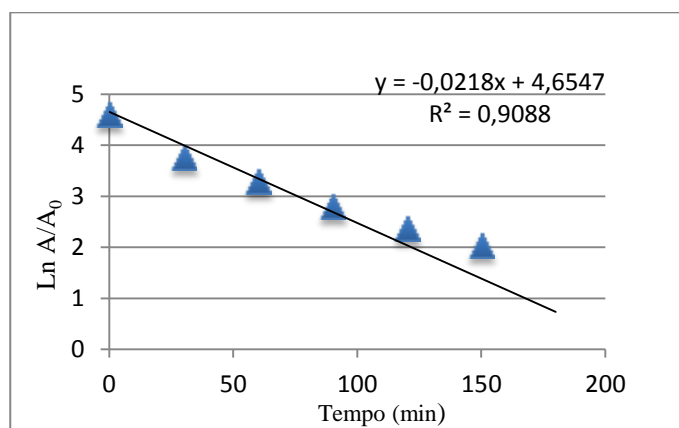


Figura 6: Gráfico de $\ln A/A_0$ com concentração de 20 g L^{-1} de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; 20 mg L^{-1} de Rodamina B.

Conforme indicado na Figura 6 o valor encontrado na constante cinética (k) foi de $21,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Quanto ao comportamento do catalisador preparado observou-se na etapa inicial da aplicação do teste que na superfície do mesmo não se tinha uma grande quantidade de TiO_2 fixada. A não fixação é observada em função da turbidez da solução. Porém, ao final do período de ensaio, verificou-se que não houve uma redução efetiva na cor da solução preparada.

3.3.2 Ensaios de tratamento via UV/ TiO_2 /PEBD/ O_3

Na Tabela 2 está apresentada os valores correspondente ao teste onde se utilizou a combinação via UV/ TiO_2 /PEBD/ O_3 .

Tabela 2: Valores correspondentes a Absorbância da solução preparada

Tempo (min)	Abs ^(x)	Abs	A/A0	Ln (A/A0)
0	0,79	3,95	100	4,605
30	0,407	2,04	51,645	3,944
60	0,185	0,93	23,417	3,153
90	0,063	0,32	8,101	2,092
120	0,021	0,11	2,784	1,024
150	0,011	0,06	1,518	0,417
180	0,006	0,03	0,759	-0,275

^(x) Amostra diluída cinco vezes – valor correspondente à extrapolação da amostra

De acordo com a Tabela 2 pode-se observar que na etapa inicial de teste se teve uma redução de aproximadamente 77% de remoção de cor da solução preparada. Já no período final de execução dos testes, obteve-se uma taxa de aproximadamente 99,3% de remoção de cor. A partir dos resultados obtidos ao longo da realização dos testes pode-se perceber que o processo utilizando a combinação TiO_2 /PEBD se mostrou até o presente momento o mais eficiente pois, se comparado com o outro processo investigado, a redução de cor foi mais significativa. Outro ponto favorável notado durante a realização dos testes é que não se verificou a presença de material em suspensão na solução preparada. Desta forma observou-se que um dos ganhos a partir da utilização do presente método é que não houve liberação de TiO_2 na solução preparada. Outra vantagem é que o catalisador não precisa ser recuperado ao final do processo [10].

Na Figura 7, estão representados os valores descritos na Tabela 3 de adsorção para o teste onde se utilizou o processo de fotocatalise heterogênea utilizando o polietileno de baixa densidade.

O teste foi realizado por um período de 3 horas de duração sob uma concentração de $14,9 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e uma concentração de 20 mg L^{-1} de Rodamina B.

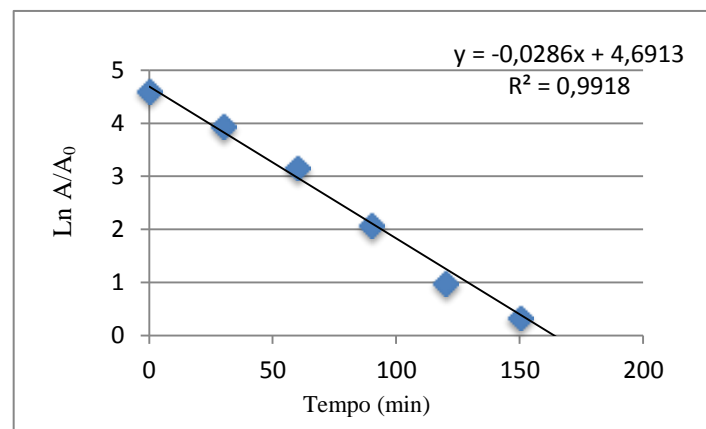


Figura 7: Gráfico de $\ln A/A_0$ com concentração de $14,9 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 /PEBD; 20 mg L^{-1} de Rodamina B.

Conforme indicado na Figura 7 o valor encontrado na constante cinética (k) foi de $28,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A partir do resultado obtido pode-se perceber que o valor obtido se mostrou com uma maior velocidade de reação conferindo assim uma maior atividade fotocatalítica.

Desta forma observou-se que com a utilização do PEBD, o material preparado se mostrou com uma melhor atividade fotocatalítica. Essa maior atividade fotocatalítica ocorreu possivelmente em função de maior concentração de TiO_2 no meio suporte estudado, assim tendo menor perda de catalisador.

Magalhães (2011), obteve o catalisador a partir da combinação TiO₂/PEBD, encontrou uma constante cinética (k) de $20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ [11]. Desta forma pode-se observar que os resultados obtidos vão ao encontro dos resultados obtidos pelo autor mencionado acima. Porém a principal diferença nos testes realizados é que o autor citado anteriormente trabalhou com o corante azul de metileno, corante esse considerado de mais fácil degradação em função de apresentar na sua estrutura molecular cadeias de carbono mais simples se comparado com o corante Rodamina B, foco desse estudo.

4 Conclusões

De acordo com os resultados obtidos ao longo da realização do trabalho de pesquisa, percebeu-se que o fotocatalisador TiO₂, preponderantemente anatase, apresentou a melhor combinação de fotooxidação com o suporte catalítico TiO₂/PEBD/UV/O₃. Essa combinação proporcionou um valor de constante cinética na ordem de $28,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Se comparado aos demais processos investigados, pode-se observar que se teve um aumento do valor de k.

O processo de fixação estabeleceu uma uniformidade da superfície fotocatalítica na suspensão TiO₂/PEBD.

Outro aspecto importante a ser considerado é a definição do processo de regeneração das placas envolvendo a radiação ultravioleta (UV). Esse processo de recuperação do material se deu através da exposição das placas a lâmpada germicida (SCT – G13/T8/15W) utilizada.

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

Recomendações para futuros trabalhos com o suporte catalítico envolverão amostras reais com parâmetros analíticos gerais, incluindo DQO, DBO e toxicidade aguda e crônica.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltado para a formação de recursos humanos via Edital PROCAD-238/2007, processo 23038.022051/2008-26.

DECOLORIZING ASSOCIATE OF WASTEWATER CONTAINING THE DYEING OF AGATES RHODAMINE B COMBINATION WITH DIFFERENT ROUTE PHOTOCATALYTIC ADVANCED OXIDATION PROCESSES (POA'S)

ABSTRACT: The dyeing is one of the finishing processes of semi-precious stones until its commercialization. It is used in agate industry, making use of a lot of water that generates a big

quantity of wastewater. This wastewater contains complex dye molecules, like Rhodamine B, that presents characteristics of an organic pollutant with a high rate of ecotoxicity and genotoxicity. This work aimed at searching the development of AOPs capable of degrade synthetic effluents that come from the dyeing of semi-precious stones which contains Rhodamine B (C.I 45170). For a better removal efficiency of the Rhodamine B, two distinct methods of fixing the catalyst were used. Firstly it was used white silica gel (1 - 3 mm, Tyvek) and posteriorly it was used low-density polyethylene (LDPE). Once the materials preparation were made, combination methods were investigated, like UV/TiO₂/SiO₂/O₃ and UV/TiO₂/PEBD/O₃. Furthermore, some parameters were monitored, as pH and the absorbance of synthetic samples. Tests were performed in a reactor made of acrylic germicidal lamp (SCT – G13/T8,15W), which worked with a working volume of 1L and a peristaltic pump. The concentration of Rhodamine B used was 20 mg L^{-1} . It was verified that the UV/TiO₂/PEBD/O₃ combination was more efficient. That combination has resulted in a kinetic constant value in order of $28,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. It can be observed an increase of k value if compared with other investigated cases.

Keywords: Agate, Rhodamine B, Advanced Oxidation Process (AOPs), Absorbance, pH

Referências

- [1] OLIVEIRA, H.G.; FITZMORRIS, R.C.; ZHANG, J.Z.; LONGO, C.. *SCI ADV MATER*, v.4,p. 1 – 8, 2012.
- [2] COSTENARO, A. *Indústria de Pedras Preciosas: um estudo dos fatores competitivos em empresas de Soledade – RS*. Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós – Graduação em Administração, Área de Concentração em Estratégia e Competitividade Empresarial, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS).
- [3] SENGER, A. M. *Tratamento de Efluente das Indústrias De Beneficiamento De Pedras Preciosas*. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, 2005.
- [4] RIBEIRO, F. W. P.; OLIVEIRA, S.N.; MASCARO, L. H.; SOUZA, E.P.C.; LANZA, M.R.V.; LIMA – NETO, P.; CORREIA, A.N.. *Degradação eletroquímica do corante ponceau 2R*, 2011.
- [5] OLIVEIRA, H.G.; FITZMORRIS, R.C.; ZHANG, J.Z.; LONGO, C. . *SCI ADV MATER*, v.4,p. 1 – 8, 2012
- [6] TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Caderno Temático, UNICAMP-SP*, 3, 2004.

- [7] BERNARDES, A. A. Síntese e caracterização de materiais $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ e sua aplicação na degradação fotocatalítica de herbicidas, 2010. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos.
- [8] QOURZAL, S., BARKA, N., ASSABBANE, A., NOUNAH, A., IHLAL, A., AIT-ICHOU, Y. Sol-gelsynthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ photocatalyst for β -naphthol photodegradation, 2008.
- [9] MAGALHAES, F. et al. TiO_2 /LDPE composites: *Science Direct*, Desalination 276 (2011) 266–271.
- [10] BUTH, F.D. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO_2 suportado, 2009. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.
- [11] ALMEIDA, K. M. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Rodamina-b utilizando nanopartículas de dióxido de titânio, 2011. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.
- [12] BRANCO, Pércio M.; GIL, Claudio A. A. Mapa Gemológico do Rio Grande do Sul. 2 ed. Porto Alegre: CPRM, 2002.
- [13] DAMBROS, S.V. Processo de tingimento de ágatas: medidas de produção mais limpa e estudos de detoxificação do efluente, 2008. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.
- [14] FREDERICE, R. Fluorescência molecular em nanopartículas de sílica marcadas com quercetina e Rodamina B, 2009. Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paula para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Físico-Química).
- [15] FLAMM, L.D. *Environ. Sci. Technol.*, 1977, 11(10), PP 978 – 983.
- [16] KIST, T. L.; FLORES, P. C.; CORBELLINI, A. V.; MACHADO, L. E.; Aplicações do método UV/ TiO_2 para tratamento de efluente de lavanderia de manutenção mecânica que contém fenóis. Revista TECNO-LÓGICA do depto. de Química e Física, do depto. de Engenharia, Arquitetura e Ciência Agrárias e do Mestrado em Tecnologia Ambiental, Santa Cruz do Sul, v. 13, n.1, p. 35-40, jan/jun. 2009.
- [17] IBGM – Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos. Disponível em www.ibgm.org.br. Acesso em 19/04/2013.
- [18] REZENDE, L. G. P. et al, *Química Nova*, v. 33, p. 1088-1092, 2010.
- [19] SCHMIDT, L.F. Pelo fortalecimento da extração e beneficiamento de pedras preciosas, 2003. Disponível em www.ptsul.com.br/artigos. Acesso em 01/08/2013.
- [20] SCHNEIDER, A.H. I. Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na industria de tingimento de ágatas. Trabalho apresentado ao XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental (AIDIS), 2000.
- [21] TANAKA, K., HISANAGA, T. *Sol. Energy*, v.52, n.5, p. 447 – 450, 1994
- [22] ZANELLA, G. et al. *Química Nova*, v. 33, p. 1039-1043, 2010.
- [23] ZOLLINGER, H. *Color Chemistry*. Weinheim: VHC, 1987.