

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL
– MESTRADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM GESTÃO E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

Vagner de Sales Dambros

**PROCESSO DE TINGIMENTO DE ÁGATAS: MEDIDAS DE
PRODUÇÃO MAIS LIMPA E ESTUDOS DE DETOXIFICAÇÃO DO
EFLUENTE**

Santa Cruz do Sul, Maio de 2008.

Vagner de Sales Dambros

**PROCESSO DE TINGIMENTO DE ÁGATAS: MEDIDAS DE
PRODUÇÃO MAIS LIMPA E ESTUDOS DE DETOXIFICAÇÃO DO
EFLUENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Santa Cruz do Sul, Maio de 2008.

Vagner de Sales Dambros

**PROCESSO DE TINGIMENTO DE ÁGATAS: MEDIDAS DE
PRODUÇÃO MAIS LIMPA E ESTUDOS DE DETOXIFICAÇÃO DO
EFLUENTE**

Esta Dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de Concentração Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Dra. Tânia Mara Pizzolato

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Dr. Wolmar Alípio Severo Filho

Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Dra. Lourdes Teresinha Kist

Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Dr. Ênio Leandro Machado

Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC
Orientador

RESUMO

O processo industrial de beneficiamento de pedras preciosas gera riquezas para diversos municípios brasileiros, especialmente no Rio Grande do Sul. Considerando o crescente número de microempresas que processam pedras preciosas, a geração de efluentes se torna inevitável e também uma preocupação com relação à preservação da natureza. O presente estudo visa a proposição de medidas de produção mais limpa e estudos de detoxificação do efluente gerado no processo de tingimento por Rodamina B através de processos oxidativos, bem como a reutilização de matéria-prima tornando a cadeia de processos realizados na empresa estudada mais sustentável e comprometida ecologicamente. Foram investigados os métodos de ozonização (O_3), irradiação com luz ultravioleta (UV), Carvão Ativado, Carvão Ativado/ O_3 e O_3 /UV. Alguns dos parâmetros utilizadas na mensuração da eficiência dos tratamentos avaliados foram demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias (DBO_5), análises ecotoxicológicas, citotóxicas e genotóxicas. Ao final da investigação pode-se perceber o comportamento não-biodegradável (refratário) do efluente gerado nas microempresas e o seu potencial citotóxico e genotóxico. As análises citogenéticas indicaram, ainda, maior toxicidade do efluente após os tratamentos propostos, demonstrando, assim, que a utilização da ozonização, de acordo com o método utilizado, como processo principal de oxidação neste caso, não se mostrou com atividades detoxificantes ideais para o efluente de tingimento de Rodamina B.

Palavras-chave: Rodamina B, Tingimento, Ágatas.

ABSTRACT

The industrial process of manufacture of precious rocks generates wealth for diverse Brazilian cities, especially in the Rio Grande do Sul. In view of the increasing number of little companies who process precious rocks, the generation of effluent is also becoming inevitable and a concern with relation to the preservation of the nature. The present study objectified the propositions of cleaner production and investigate the detoxification of the effluent one in the process of dyes for Rhodamine B through oxidation processes, as well as the reuse of raw material becoming the chain of processes carried through in the studied company more sustainable and efficient. Were studied the methods UV, O₃ and O₃/UV. Some of the tools used in the measure of the efficiency of the tested treatments had been COD, BOD₅, ecotoxic, cytotoxic and genotoxic analyses. To the end of the inquiry the refractory compartment of the effluent one generated in the microcompanies can be perceived and its cytotoxic and genotoxic potential. The genetic analyses had indicated, still, a bigger toxicity of effluent after the tested treatments, demonstrating, thus, that the use of processes of oxidation in this case that, if it did not show with detoxification activities ideal for the effluent ones of dyes of Rhodamine B.

Key words: Rhodamine B, Dyes, Agates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Etapas de tingimento empregando corantes orgânicos e íons metálicos	15
Figura 2 Estrutura química da Rodamina B.....	17
Figura 3 Diagnóstico ambiental de um processo produtivo via matriz de interações	23
Figura 4 Diagrama da metodologia usada no trabalho.....	26
Figura 5 Sistema Teste com <i>Allium cepa</i> , efeitos citotóxicos e genotóxicos	29
Figura 6 Unidade de tratamento	30
Figura 7 Fluxograma ilustrativo dos processos da empresa	33
Figura 8 Layout da empresa	34
Figura 9 Layout do atual processo de tingimento realizado na empresa	35
Figura 10 Ações impactantes encontradas pela análise da matriz de interações	38
Figura 11 Sugestão de novo layout de produção para a empresa	40
Figura 12 Layout sugerido para o processo de tingimento realizado pela empresa .	41
Figura 13 Esquema de um ciclo de vida celular	47
Figura 14 Esquema de uma aberração cromossômica	48
Figura 15 Análises cromossômicas em <i>Allium cepa</i> , submetidas ao controle negativo	51
Figura 16 Análises cromossômicas em <i>Allium cepa</i> do efluente real diluído até a concentração de 20 mg L ⁻¹	52
Figura 17 Células de <i>Allium cepa</i> frente ao efluente tratado com O ₃	52
Figura 18 Células de <i>Allium cepa</i> frente ao efluente adsorvido com carvão ativado e ozonizado	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Principais cores usadas e métodos clássicos de tingimento	16
Tabela 2 Propriedades da Rodamina B	18
Tabela 3 Classificação geral dos métodos analíticos de estudo	18
Tabela 4 Escala de toxicidade relativa com <i>Daphnia magna</i>	28
Tabela 5 Comparação dos valores analíticos do efluente real (bruto) em relação aos parâmetros estabelecidos pela legislação	36
Tabela 6 Detalhamento das análises citogenéticas	37
Tabela 7 Teste realizado com a lâmpada germicida	42
Tabela 8 Ozonização a 20% de capacidade do gerador de ozônio	42
Tabela 9 Ozonização a 100% de gerador de ozônio	42
Tabela 10 Ozonização a 100% de capacidade do gerador de ozônio associado ao UV	43
Tabela 11 Comparação do efluente bruto, com limites de emissão	44
Tabela 12 Solução de 20 mg L ⁻¹ filtrada e adsorvida com carvão a 20g L ⁻¹	45
Tabela 13 Ozonização a 100% da solução filtrada e adsorvida pelo CA a 20g L ⁻¹ ..	45
Tabela 14 Número de células de radículas de <i>Allium cepa</i> em diferentes fases do ciclo celular	48
Tabela 15 Número de células em interfase e em divisão, e índice mitótico de células de radículas de <i>Allium cepa</i>	49
Tabela 16 Número de células em interfase e em divisão, aberrações celulares e índice percentual de células de radículas de <i>A. cepa</i> aberrantes	50

ANEXO III – Espectro de ultravioleta da água	64
ANEXO IV - Espectro de ultravioleta do corante Rodamina B	64
ANEXO V - Espectro de ultravioleta do efluente do tingimento das Ágatas	65
ANEXO VI - Tabelas dos ensaios de adsorção com carvão ativado	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

CA- Carvão Ativado

CE₅₀- Toxicidade relativa para 50% da população (EC₅₀).

CONSEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente

COT- Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE- Estação de Tratamento de Efluentes

GC- Cromatografia Gasosa

IM- Índice Mitótico

IPCS- Programa Internacional de Segurança Química

NaOCl- Hipoclorito de Sódio

NTK- Nitrogênio Total Amoniacal

P+L- Produção Mais Limpa

POA- Processos Oxidativos Avançados

O₃ – Ozônio

UV- Ultravioleta

UV-VIS- Ultravioleta Visível

UNEP- Programa Ambiental das Nações Unidas

WHO- Organização Mundial dos Humanos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Processo de tingimento de Ágatas	15
2.2 Caracterização Analítica de Efluentes contendo Corantes	18
2.2.1 Testes de Genotoxicidade	19
2.2.2 Diagnóstico Ambiental e Medidas de Produção mais Limpa (P+L)	21
2.3 Métodos de Tratamento de Efluentes contendo Corantes Orgânicos	23
3 METODOLOGIA	26
3.1 Caracterização do Local de Estudo	27
3.2 Caracterização Analítica dos Efluentes	27
3.2.1 Caracterização dos Parâmetros Gerais	27
3.2.1.1 Caracterizações Ecotoxicológicas	27
3.2.1.2 Caracterizações Citogenéticas	28
3.3 Ensaio de Tratamento	30
3.3.1 Tratamento do Efluente com Métodos UV, O ₃ , O ₃ /UV	30
3.3.2 Ensaio Combinado: Carvão Ativado e O ₃	31
3.3.2.1 Ensaio com Carvão Ativado	31
3.3.2.2 Ensaio com Carvão Ativado e O ₃	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Processo de Tingimento de Ágatas	32
4.2 Caracterização Analítica dos Efluentes	36
4.3 Proposições de Produção mais Limpa no Processo de Tingimento de Ágatas .	37
4.4 Tratamento dos Efluentes	41
4.4.1 Ensaio de Descolorimento via UV, O ₃ e O ₃ /UV	42
4.4.2 Ensaio de Descolorimento por Adsorção com Carvão Ativado e O ₃ / Carvão Ativado	45
4.4.3 Avaliação da Genotoxicidade das Amostras Tratadas via O ₃ /HO ⁻ e O ₃ /Carvão Ativado	46
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
6 REFERÊNCIAS	55
7 ANEXOS	60

1 INTRODUÇÃO

Realizando uma breve análise histórica, o presente estudo científico evidencia alguns fatos que têm interferência direta no contexto atual da indústria de pedras preciosas.

O comércio de especiarias pela Europa e Ásia na antiguidade, fez com que houvesse a demanda de uma moeda de troca que fosse aceita em todo o mundo, assim surgiu a necessidade de algum tipo de material que fosse realmente de valor para todas as nações. A atividade mercantilista estimulou alguns países pioneiros em exploração de novos territórios e novos mercados a buscar recursos naturais em novas áreas, onde pudessem explorar livremente mercadorias valiosas para o mercador de troca então instalado. Ao chegar ao Brasil, os exploradores/colonizadores portugueses encontraram uma vasta extensão de terras e recursos naturais ainda inexplorados pelos povos do velho mundo, possibilitando que estes usufríssem o local sem interferências, extraindo entre outras mercadorias os minerais. Alguns dos minerais comercializados desde aquela época foram: o ouro; o bronze; cobre e a prata, sendo, provavelmente, o ponto inicial da exploração de minérios no Brasil (HUBERMAN, 1986).

O Brasil pela sua formação geológica recente, possui muitos afloramentos de rochas e minerais em todo o seu território, e isso fez com que a exploração de minerais perdurasse desde a colonização brasileira até hoje. Uma prova disso é que no ano de 2006, aproximadamente 35% de transações comerciais no mundo vinculadas à comercialização de gemas e pedras preciosas foram brasileiras e no mesmo ano, a exportação de jóias brasileiras somente para os Estados Unidos da América (EUA), correspondeu a 22,6 milhões de dólares. Alguns estados brasileiros como Bahia, Minas Gerais, Rio Grande do Norte e Rio Grande do Sul estão entre os maiores produtores de minerais, especificamente as pedras preciosas, como Ametista, Citrino, Cristal, Água, tornando essa produção uma atividade de alta rentabilidade para os setores primário, secundário e terciário de suas economias (www.feninjer.com.br, 04/05/2008; www.museumin.ufrgs.br, 16/05/2007; www.soledade.com.br, 16/05/2007;

www.soledaders.com.br, 16/05/2007) www.feninjer.com.br, 04/05/2008; www.almg.gov.br, 25/04/2008; www.bndes.gov.br, 25/04/2008).

No estado do Rio Grande do Sul o comércio de pedras preciosas no período de 1998 a 2002 representou 0,40% da economia. Isto se explica devido ao grande número de municípios com afloramentos e minas de pouca profundidade, favorecendo a extração desses minerais, em municípios como: Ametista do Sul, Barros Cassal, Lajeado, Salto do Jacuí e Soledade, que ampliam as suas ações para além da extração, como também a manufatura e comercialização para o próprio Brasil, além de exportação para inúmeros países como: EUA, Tailândia, China, Japão, Itália, Espanha, entre outros (www.feninjer.com.br, 04/05/2008; www.museumin.ufrgs.br, 16/05/2007; www.soledade.com.br, 16/05/2007; www.soledaders.com.br, 16/05/2007; www.bndes.gov.br, 25/04/2008).

Na cidade de Soledade, em 1998, o comércio de gemas constituía-se de 117 empresas cadastradas, já em 2006, o número aumentou para mais de 300 empresas e microempresas de beneficiamento de pedras. Ainda, no ano de 1998, a cidade exportou em pedras cerca de 21,4 milhões de reais, valor esse que cresceu para 80,8 milhões de reais no ano de 2002, o equivalente a aproximadamente R\$ 6,7 milhões por mês. A exportação de pedras preciosas é responsável por 45% do PIB de Soledade, e representa cerca de 32% do comércio na economia municipal (www.feninjer.com.br, 04/05/2008; www.museumin.ufrgs.br, 16/05/2007; www.soledade.com.br, 16/05/2007; www.soledaders.com.br, 16/05/2007).

A indústria de pedras preciosas de Soledade é constituída de uma grande diversidade de produtos fabricados nas empresas da cidade, ou também, produzida nas microempresas e revendida pelas grandes empresas. Esta terceirização na produção ocorreu devido às variações cambiais ocorridas a partir de 1994, quando houve a introdução da nova moeda, o real, e a equiparação das moedas americana e brasileira, fazendo com que as grandes empresas que empregavam muitos funcionários, reduzissem drasticamente o número de empregados, bem como o número de processos de beneficiamento que eram feitos no interior da fábrica. Essa nova estruturação de mercado no município tensionou os empregados despedidos a produzir a mesma mercadoria fora das grandes empresas, mas agora sem um vínculo empregatício. Nesse período, como as mercadorias passaram a ser produzidas em “fundos de quintal” sem a infra-estrutura necessária para a industrialização, alguns dos processos industriais nocivos à natureza, que antes eram realizados sob a responsabilidade dos grandes empresários e não foram tratados com a devida importância, agora passou a ser de responsabilidade dos pequenos e novos microempresários.

Como a crise financeira do setor impediu a implantação de medidas de segurança e métodos de tratamentos realmente efetivos dos efluentes e os órgãos ambientais responsáveis pressionaram para uma solução dos problemas de poluição, algumas das empresas passaram a utilizar métodos de tratamento paliativo a fim de mascarar a poluição gerada no processo produtivo.

O produto final, elaborado a partir da pedra bruta passa por uma série de processos de beneficiamento até chegar ao seu estado final para a comercialização. Dentre esses processos, podem-se citar: corte ou serragem; lixamento; lavagem; queima; tingimento e polimento. A partir dos processos citados anteriormente, há a poluição do ar por partículas de sujidade das pedras e pó de sílica, emissão de calor e fumaça pela queima, gasto indiscriminado de água, assim como a sua poluição por ácidos, bases, corantes, etc.

Dentre as etapas pelas quais a pedra bruta passa, a que mais polui é a do tingimento, pois essa pode 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 (SENGER, 2005). Embora as empresas trabalhem com variados tipos de pedras, são os geodos de Ágata o principal tipo de pedra utilizada para tingimento. As cores usadas no processo de tingimento são muito variadas sendo predominantes o verde, o amarelo, o vermelho, o roxo, o rosa, o preto e o azul.

Os corantes usados no tingimento de Ágatas podem ser divididos em inorgânicos e orgânicos. Os corantes inorgânicos são compostos principalmente de ácidos como o crômico e nítrico em combinação com outros componentes. Já os orgânicos incluem de forma mais freqüente os corantes, Cristal Violeta, a Rodamina B e o Verde Brilhante. A Rodamina B, por exemplo, é usada para dar a cor rosa às pedras que serão tingidas (SENGER, 2005).

Considerando-se a relação de importância econômica e de impactos ambientais associados com o setor de pedras preciosas anteriormente descritas, neste trabalho foram investigadas as fontes geradoras de emissões de efluentes no processo de tingimento de Ágatas e alternativa para uma remediação mais limpa dos efluentes de tingimento do que a prática usual de oxidação com hipoclorito de sódio. Especificamente foram estudadas proposições de produção mais limpa para o processo de tingimento de Ágatas com solução alcoólica de Rodamina B e ensaios de tratamento com os processos UV, O₃, UV/O₃, Carvão Ativado e O₃/Carvão Ativado.

Além disso, foram realizadas análises citotóxicas a fim de pesquisar se os efluentes gerados nos processos industriais anteriormente descritos podem ser mutagênicos ou de

alguma forma afetar a composição genética dos ecossistemas vizinhos à indústria, já que organismos vivos estão frequentemente expostos a agentes ambientais que possuem a capacidade de induzir mutações cromossômicas, fenômenos estes que podem levar ao desenvolvimento de processos cancerosos e morte celular. Portanto, detecção destes produtos e seus prováveis efeitos nos organismos vivos são importantes no estudo do impacto causado aos seres vivos (COSTA e MENK, 2000; SILVA *et al.*, 2003).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Processo de Tingimento de Ágatas

A manufatura de pedras preciosas no município de Soledade, inclui diversos processos industriais, dentre os quais cita-se o processo de tingimento, já que é, provavelmente, o processo de maior prejuízo direto ao ambiente.

Os procedimentos usados no tingimento das cores mais frequentes em Ágatas podem ser vistos na Figura 1, adaptada de Senger (2005).

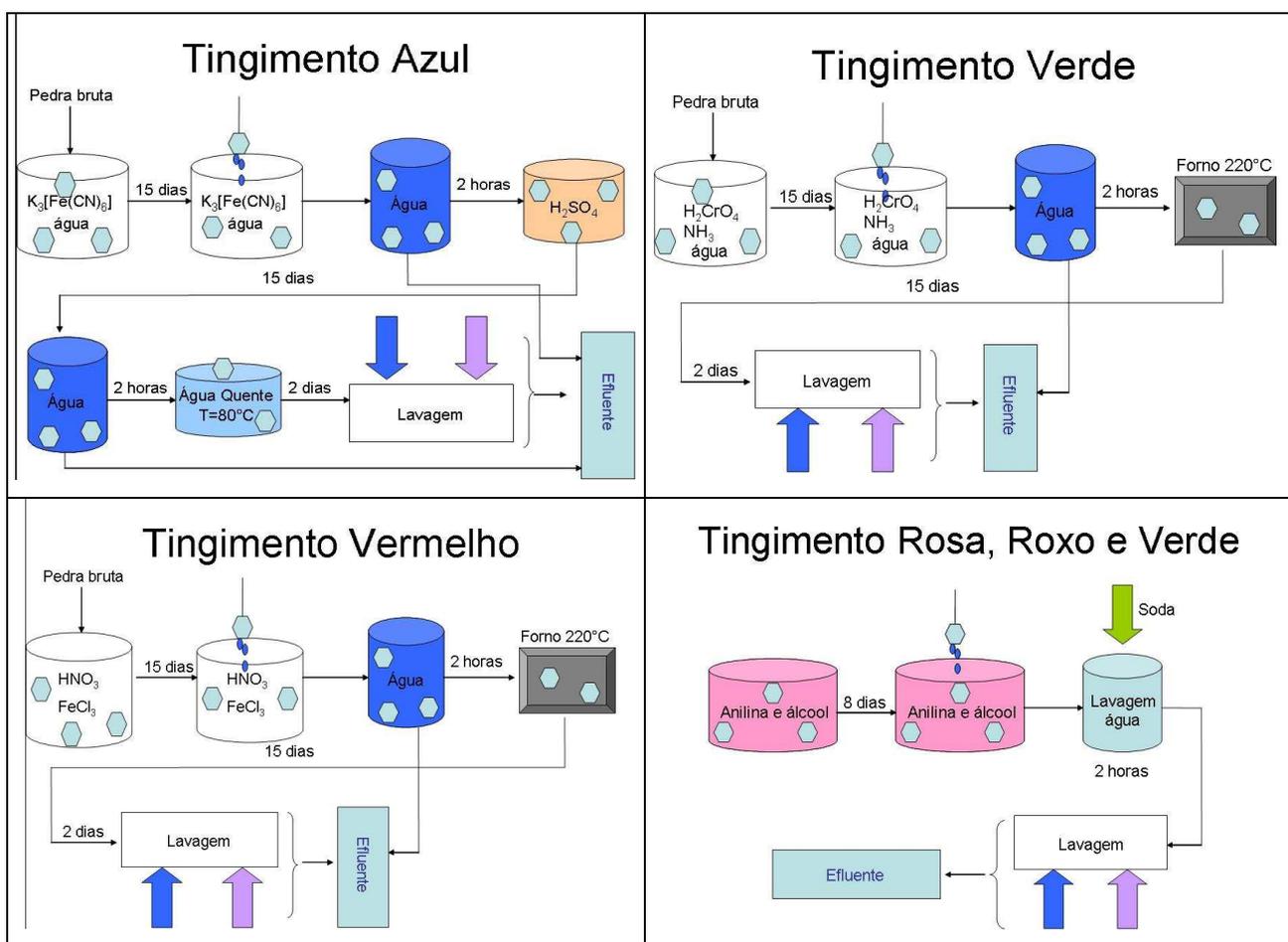


Figura 1. Infograma das etapas de tingimento empregando corantes orgânicos e íons metálicos. (Fonte: SENGER, 2005 – adaptado).

O processo de tingimento de pedras preciosas envolve a aplicação de corantes orgânicos e íons metálicos. A seqüência de operações prévias ao tingimento inclui britagem e/ou corte, lixamento e lavagem. O objetivo deste pré-tratamento é o de formatar a pedra e uniformizar a sua superfície. Na etapa de tingimento faz-se a imersão dos geodos (formas arredondadas das Ágatas brutas) na solução corante por um período de 48 horas em tanques sob banho-maria.

As etapas subseqüentes ao tingimento acarretam impactos ambientais e perdas de corantes e íons metálicos utilizados na formulação do banho.

De acordo com pesquisas realizadas por Senger (2005) a característica geral dos efluentes não segregados de uma unidade de processamento pedras preciosas apresenta como pontos críticos, elevados valores de sólidos sedimentáveis, dureza, metais pesados, nitrogênio (nitrato e amoniacal), sulfatos e surfactantes. Embora a legislação não faça referência a valores quantitativos associados às cores aparente e real (somente considera que não deve ocorrer mudança de coloração verdadeira aos corpos d'água), deve-se considerar que os efluentes gerados também acarretam impacto ambiental devido às moléculas corantes e aos íons metálicos coloridos.

Na Tabela 1 são apresentadas algumas formulações comumente utilizadas para o tingimento de Ágatas em indústrias pedristas da região do planalto do Rio Grande do Sul (SILVA *et al*, 2007).

Tabela 1. Cores e processos de tingimento de Ágatas.

Corantes Orgânicos	
Cor	Processo
Rosa	Imersão das pedras em solução de álcool com corante Rodamina B.
Roxo	Pedras em imersão na solução do cristal violeta e álcool.
Verde	Imersão das Ágatas em solução alcoólica de 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 pedras em uma calda quente de açúcar mais mistura em ácido sulfúrico fervente. Após, aquecimento a 300°C.
Verde	Ágatas em imersão aquosa de ácido crômico e cloreto de amônia. Aquecimento a 300°C.
Vermelho	Geodos em imersão em solução de ácido nítrico, perclorato de ferro e limalha de ferro. Aquecimento a $\pm 300^{\circ}\text{C}$.

Fonte: SILVA *et al*, 2007.

Observa-se na Tabela 1 que as características descritivas dos processos indicam a carga poluente associada aos processos inorgânicos, especialmente metais pesados, íon sulfato, nitrato e DQO elevada. A DQO elevada pode ser atribuída aos açúcares residuais no tingimento da cor preta.

Já nos processos com uso de corantes orgânicos, destacam-se especialmente as aplicações dos compostos xantenos derivados de *m*-aminofenóis alquilados, onde se exemplifica o verde brilhante, o cristal violeta e a Rodamina B (ZOLLINGER, 1987), conforme a Figura 2.

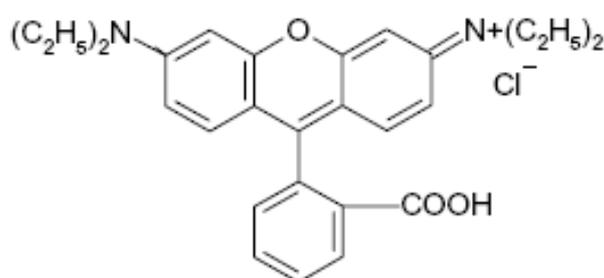


Figura 2 - Estrutura química da Rodamina B

A Rodamina B, corante orgânico cujas propriedades podem ser vistas na Tabela 2, é aplicada em soluções alcoólicas mesmo que empregada na forma de sal quaternário. Nestes casos a solução alcoólica contribui para maiores valores de DQO, já que o etanol apresenta DQO elevada. Nos efluentes de lavagem a Rodamina B pode atingir concentrações próximas de 100 mg L^{-1} .

Além disso, a Rodamina B é também utilizada como reagente analítico para a detecção e determinação de metais. Contudo, o uso de Rodamina B como corante de alimentos foi interrompido por vários anos por conta da suspeita de ser um carcinogênico natural (KADIRVELU *et al.*, 2005).

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

Tabela 2. Propriedades da Rodamina B.

Parâmetro	Valores
Nome	Rodamina B
Código de Identificação no Chemical Index (C.I. number)	45170
Código de Identificação no Chemical Index (C.I. name)	Violeta Básico 10
Classe	Rodamina
Ionização	Básica
Solubilidade em Água	0,78%
Solubilidade em Etanol	1,47%
Adsorção Máxima	56,5
Cor	Vermelha
Fórmula Empírica	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Peso molecular	479.029

Fonte: KADIRVELU *et al.*, 2005.

2.2 Caracterização Analítica de Efluentes contendo Corantes

A caracterização analítica dos efluentes industriais está dividida em quatro categorias de parâmetros quanto a natureza dos métodos analíticos. Nestes casos são considerados os métodos físicos, físico-químicos, biológicos e químicos. Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros com esta classificação geral (METCALF & EDDY, 2003).

Tabela 3. Classificação geral dos métodos analíticos.

Tipo de Parâmetro	Exemplos
Físicos	Cor, turbidez, temperatura, Sólidos Totais, condutividade, Sólidos Sedimentáveis
Biológico	Respirometria, crescimento microbiano, atividade enzimática, DBO ₅ , microtox, teste de <i>Sturm</i> , testes ecotoxicológicos (<i>Brachydanio rerio</i> , <i>Daphnia similis</i> , <i>Scenedesmus subpictus</i> , <i>Artemia nauplii</i>) e genotoxicológicos (<i>Allium cepa</i> , <i>Vicia faba</i>).
Físico-Químicos	pH, tensão superficial, viscosidade.
Químicos	DQO, COT, DQO, CI, NTK, Fósforo total, AOX, Fenóis.

Fonte: METCALF & EDDY, 2003, adaptado.

Na seqüência de divisões são considerados também dois grandes grupos: parâmetros gerais e específicos. No caso dos parâmetros gerais podem ser exemplificados todos os químicos citados na Tabela 3. Neste caso, estes parâmetros representam especialmente os fatores de carga poluente, sem especificação de compostos orgânicos ou inorgânicos. Já os

específicos relacionam a concentração de cátions e ânions ou compostos orgânicos prioritários (ECKENFELDER, 1989).

2.2.1 Testes de Genotoxicidade

Testes citogenéticos são recomendáveis para identificação dos efeitos danosos de substâncias conhecidas em várias concentrações sobre diferentes tempos de exposição para avaliação e influência sobre organismos vivos (AL-SABTI e KURELEC, 1985; ARRIGONI, 1994; DE SERRES, 1992). Esses testes fornecem dados para compreensão dos efeitos nocivos sobre organismos e são comumente usados para o biomonitoramento de poluentes, assim como para avaliação dos efeitos de substâncias tóxicas e mutagênicas sobre os organismos em seu ambiente natural (AL-SABTI e KURELEC, 1985).

Os efluentes industriais constituem-se num dos maiores problemas de muitos países em desenvolvimento, bem como de países desenvolvidos. Sabe-se, que esses efluentes, quando não tratados devidamente, podem causar efeitos mutagênicos ou tóxicos diretamente sobre o organismo humano, afetando a saúde humana, e implicando no surgimento de doenças como o câncer, malformações congênitas, bem como doenças cardiovasculares (GROVER e KAUER, 1999).

Durante as últimas décadas o interesse da comunidade científica tem sido despertado no sentido de ampliar o conhecimento e o controle sobre os efluentes industriais e hospitalares. Os impactos causados por agentes tóxicos no ambiente e na saúde humana, muitas vezes, não podem ser observados e medidos diretamente. As informações obtidas através de biomonitores nos permitem estimar e comparar estes impactos (SILVA *et al.*, 2003).

Biomonitores podem ser definidos como sistemas indicadores que geralmente incluem subsistemas de um organismo completo, usados para identificar um alvo específico. Plantas são membros essenciais dos ecossistemas e, em geral, mais sensíveis a stress ambiental que outros sistemas utilizados como biomonitores ambientais (SILVA *et al.*, 2003).

Allium cepa, a cebola, é uma das espécies vegetais mais utilizadas em testes de toxicidade e genotoxicidade, principalmente, quando se trata da questão do monitoramento de efluentes (FERNANDES, 2003).

Dentre os vegetais superiores utilizados como modelos-teste, a espécie de *Allium cepa* vem se mostrando um eficiente modelo genético de monitoramento ambiental. Desde a introdução desta espécie como sistema-teste (LEVAN, 1938), adaptações na metodologia do

teste de *Allium cepa* têm sido realizadas a fim de possibilitar uma melhor avaliação da contaminação ambiental complexa (FISKESJÖ, 1985). Tais adaptações possibilitaram uma maior abrangência de utilização deste teste, além de destacar a sua sensibilidade, para a detecção de danos genéticos induzidos por poluentes ambientais presentes em diversos ambientes e em especial na água (RANK e NIELSEN, 1994). A espécie de *Allium cepa* tem sido indicada pela sua alta sensibilidade e boa correlação com outros sistemas-teste, principalmente com os de mamíferos. Sabe-se que tais fatores são fundamentais para avaliação mais precisa de riscos ambientais, bem como para a extrapolação de dados para outros organismos alvos, como, por exemplo, o homem (LEVAN, 1938). Desta maneira, Fiskesjö, 1985, constatou para o teste de *Allium cepa*, praticamente a mesma sensibilidade que sistemas-teste de algas e de linfócitos humanos (RANK e NIELSEN, 1994). Rank e Nielsen em 1994 mostraram, além da maior sensibilidade do teste de *Allium cepa* em relação aos testes de *Microscreen*, uma correlação de 82% deste teste com o de carcinogenicidade em roedores. Além disso, estudos de sensibilidades entre vegetais superiores têm mostrado maior sensibilidade da espécie *Allium cepa* em relação a outros organismos teste, como, por exemplo, o de *Vicia faba* (SILVA *et al.*, 2003).

Os testes de citotoxicidade e genotoxicidade realizados pelo sistema teste de *Allium cepa* baseiam-se em diversos parâmetros de análise como, por exemplo, padrões nucleolares atípicos, que consistem em um grande número de células com pareamento heteromórfico de nucléolos. Em alguns casos é evidenciado o aparecimento de micronúcleos, consequência da quebra cromossômica e manifestação de distúrbios do processo mitótico (GROVER e KAUER, 1999). A análise de alterações cromossômicas serve como teste de mutagenicidade e é um dos poucos métodos diretos para mensurar danos em sistemas testes expostos a agentes mutagênicos ou carcinogênicos potenciais. Para possibilitar a avaliação dos efeitos ou danos que agentes mutagênicos podem causar, faz-se necessário que a amostra esteja em constante divisão mitótica, objetivando identificar os efeitos tóxicos e alterações ocorridas ao longo de um ciclo de vida celular. O teste de *Allium cepa* tem sido amplamente empregado com esse propósito (SILVA *et al.*, 2003).

Os testes de citotoxicidade, utilizando sistema teste vegetal *in vivo*, como o de *Allium cepa*, estão validados por vários pesquisadores, que realizam de forma conjunta teste animal *in vitro* e os resultados obtidos são similares (TEIXEIRA *et al.*, 2003; VICENTINI *et al.*, 2001), propiciando informações valiosas para a saúde humana. El-Shahaby *et al.* (2003) reforçam a importância da utilização do teste de *Allium cepa* para detecção de toxicidade/genotoxicidade e avaliação de poluição ambiental.

O índice mitótico e o índice de replicação são usados como indicadores de proliferação adequada das células (GADANO *et al.*, 2002), o que pode ser medido através do sistema teste vegetal de *Allium cepa*. O método da aberração cromossômica em raízes de *Allium* é validado pelo Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), World Human Organization (WHO) e o Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP), como um eficiente teste para análise e monitoramento *in situ* da genotoxicidade de substâncias ambientais (CABRERA e RODRIGUEZ, 1999).

Sistemas testes vegetais como o de *Vicia faba*, e principalmente o de *Allium cepa*, têm sido utilizados para o estudo dos efeitos de extratos vegetais, visando a detecção de genotoxicidade (TEIXEIRA *et al.*, 2003; FACHINETTO e TEDESCO, 2007). Esses sistemas também têm importância no monitoramento da poluição ambiental e avaliação do potencial mutagênico de muitos compostos químicos (SILVA *et al.*, 2003).

2.2.2 Diagnóstico Ambiental e Medidas de Produção Mais Limpa

A concepção adequada de um sistema de gestão ambiental deve contemplar a seqüência diagnóstico/prognóstico em um conjunto de ações sistematizadas. A fase de diagnóstico ambiental envolve a definição inicial de escopo e objetivos, inventário e análise dos dados. O escopo estabelece a abrangência da área estudada, com acompanhamento dos objetivos que serão estabelecidos para um determinado fluxo de massa e energia. Nas etapas de inventário serão determinados dados diretos e indiretos, sendo que neste último caso é mais comum a aplicação da análise do ciclo de vida. Os parâmetros diretos e indiretos serão aplicados para cálculo dos índices de impactos ambientais associados às comparações de normas e legislações pertinentes, conforme Dos Santos (2002).

Ao todo, são considerados 11 índices de impactos ambientais, incluindo: índice de aquecimento global, de destruição da camada de ozônio, de formação de *smog* fotoquímico, índice de eutrofização; de consumo de oxigênio dissolvido; índice de toxicidade, índice de ecotoxicidade, de acidificação e de consumo de energia e recursos naturais e abióticos. Neste aspecto o software denominado SAAP, editado por Dos Santos (2002), apresenta metodologia de correlação dos dados primários já determinados e que mais comumente em efluentes associam-se a eutrofização, toxicidade, acidificação e consumo de oxigênio dissolvido.

Em geral, as avaliações ambientais de sistemas produtivos apresentam divisões clássicas quanto aos enfoques produto e empresa. No primeiro caso são consideradas a análise do ciclo de vida e os aspectos ambientais em normas e produtos, o que abrange a chamada *Rotulagem*

Ambiental. No segundo caso, a avaliação da empresa integra o *Sistema de Gestão Ambiental*, o que pode envolver auditoria ambiental e avaliação do desempenho ambiental (DOS SANTOS, 2002). Para a avaliação do desempenho ambiental em indústrias, muitos estudos consideram as aplicações de diferentes linhas metodológicas: Projeção de cenários; Modelos de simulação; Redes de interações; Metodologias quantitativas; Metodologia espontânea Ad hoc; Listagens (Check-list); Matrizes de interações. No anexo I está representada a esquematização da análise qualitativa de uma matriz de interações e na Figura 3 a forma com que são apresentados os resultados da mesma matriz.

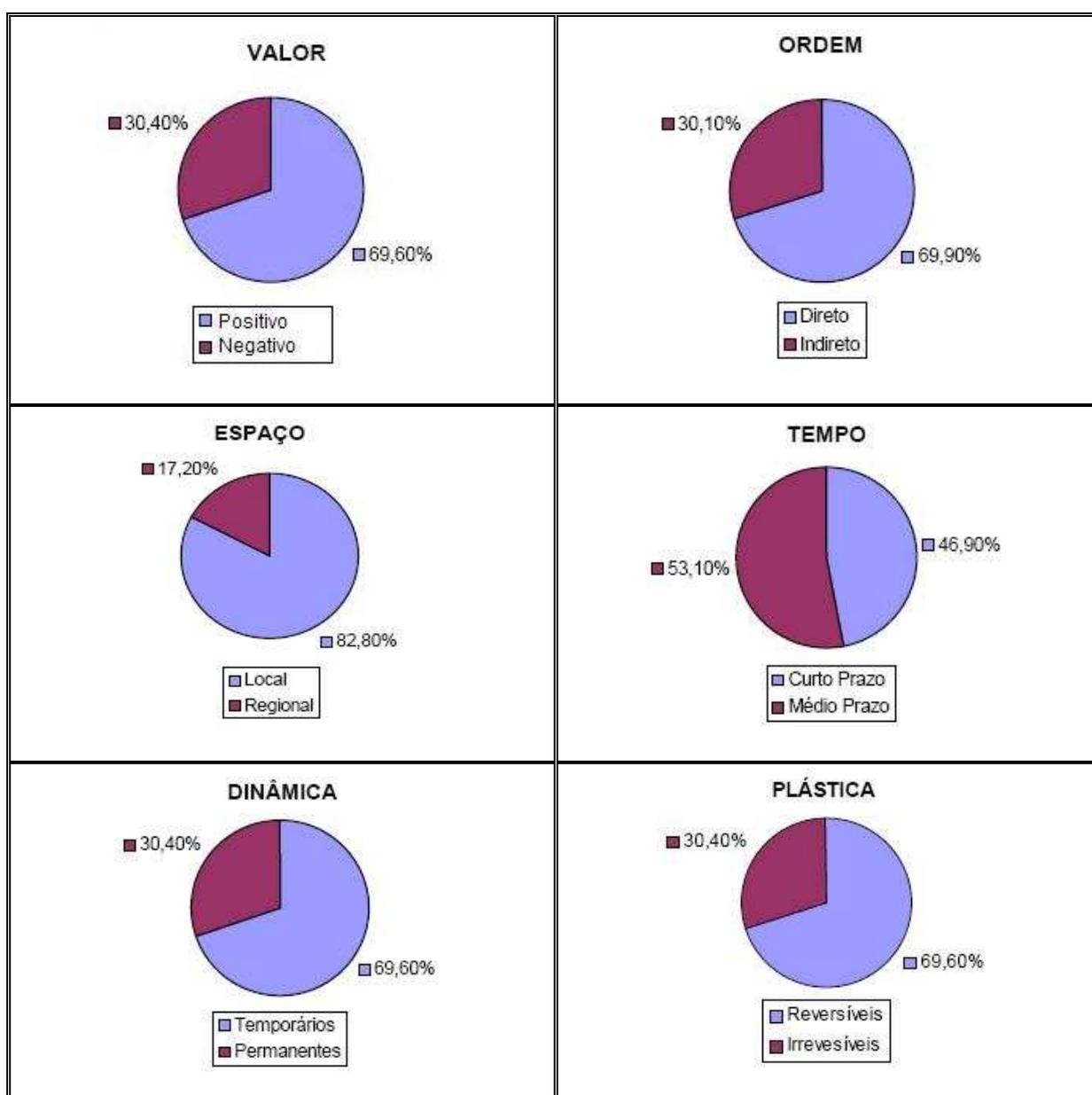


Figura 3. Fases de apresentação do diagnóstico ambiental de um processo produtivo via matriz de Leopold (adaptado de Da Silva e de Menezes Martins, 2005).

As matrizes de interações têm representação na Matriz de Leopold, método muito aplicado e que integra fases de etapas de processos produtivos com meio físico, biótico e antrópico (DA SILVA e DE MENEZES MARTINS, 2005).

Os critérios de avaliação dos impactos apresentam características quanto aos aspectos de: Valor (Positivo ou Negativo); Ordem (Direto ou Indireto); Espaço (Local, Regional ou Estratégico); Tempo (Curto, Médio e Longo Prazos); Dinamismo (Temporário, Cíclico e Permanente) e Plasticidade (Reversível, Irreversível).

O número de impactos identificados com aplicação da matriz servirá para definir ações minimizadoras ou potencializadoras, sendo também atribuída responsabilidades para execução do prognóstico.

2.3. Tratamento de Efluentes Contendo Corantes Orgânicos

Efluentes contendo corantes orgânicos podem ser gerados em diversas atividades industriais e de prestação de serviços, mas o processo mais freqüente de geração com cargas poluentes é o do tingimento. O tingimento pode ser de peças têxteis, madeira, formulações farmacêuticas, alimentícias, polpa de papel, pedras preciosas, entre outros.

Apesar da grande variedade de processos geradores de águas residuárias contendo corantes orgânicos, os estudos de descolorimento mais freqüentes são com amostras sintéticas e reais da indústria têxtil, justificando que boa parte do conteúdo desta referência seja extraída destes estudos. Particularmente para corantes orgânicos aplicados no tingimento de Ágatas são citados os estudos de Pizzolato *et al.* (2002) e Barros *et al.* (2006). Nos dois casos, foram estudadas as aplicações de oxidantes convencionais e avançados no descolorimento de formulação alcoólica de Rodamina B.

Pizzolato *et al.* (2002) comprovaram nos estudos de oxidação com hipoclorito de sódio que em pH 7,0 é possível o descolorimento total de amostra real com DQO de 196 mg L⁻¹ O₂, em uma proporção 1,32 x 10⁻⁶ mg de NaOCl/mg de DQO. A amostra real constitui a composição da mistura de três tipos de corante xanteno: Rodamina B; Cristal Violeta índice de cor 42555 e Verde Brilhante índice de cor de 42040. Mesmo que tenha sido obtida redução de DQO de 32% e total descolorimento, observou-se formação de organoclorados.

Barros *et al.* aplicaram o reagente de Fenton para o descolorimento de efluentes reais do tingimento de Ágatas com Rodamina B. O descolorimento total também foi obtido porém

com oxidação parcial caracterizada por cromatografia gasosa (GC) e espectrometria de massa (MS), identificando-se xilenos e nitrofenóis como intermediários.

O parâmetro cor em efluentes não apresenta referência unitária de limite de concentração, pois a Resolução CONSEMA 128/06 expressa que “não deve conferir mudança de coloração ao corpo hídrico receptor” (CONSEMA, 2006). Neste sentido muitos autores apresentam o controle de descolorimento via medidas absorciométricas no comprimento de onda de máxima absorvância (PIZZOLATO, *et al.*, 2002, TOSIK, *et al.*, 2004).

Outro aspecto importante na abordagem dos métodos de tratamento de efluentes coloridos diz respeito ao tipo de expressão de cor, pois cor real faz referência a material dissolvido, enquanto que cor aparente faz referência a presença adicional de material não solúvel, até mesmo em suspensões coloidais.

Para remoção de cor aparente destacam-se as aplicações dos chamados métodos de separação de fases, de degradação via sistema redox ou combinados. A divisão geral pode ser apontada através do princípio do método: Químicos – Troca Iônica; Irradiações (UV, feixe eletrônico; ultra-som, microondas, etc.); Processos Oxidativos Avançados, incluindo a ozonização em meio alcalino e fotoozonização; métodos eletroquímicos e com oxidantes clorados, especialmente o hipoclorito de sódio; Físicos e Físico-Químicos - adsorção (vários meios adsorvedores: biossólidos, cinzas; sílica gel; turfa; carvão mineral, carvão ativado de origem vegetal), separações por membranas; coagulação/floculação; coagulação/flotação; Biológicos: fungos brancos de decomposição; adsorção por ação de colônias de microorganismos vivos; sideróforos e sistemas de biorremediação anaeróbia (ROBINSON, 2001; DOS SANTOS, 2005).

Dentre todas as opções dos três grandes grupos de métodos de tratamento as tendências de pesquisas apontam para métodos de conversão química que permitam a degradação de compostos orgânicos residuais não recuperáveis (KHANKHASAEVA, 2004).

Neste sentido, a ozonização é pesquisada como alternativa de oxidação concomitante via oxidação direta e geração do radical hidroxila. Neste caso, configura-se um processo oxidativo avançado (POA), permitindo a potencialidade de mineralizações, detoxificações e também descolorimento.

O ozônio é um gás de tempo de meia-vida de 16 horas no ar, sendo que em meio aquoso alcalino pode ser de 80 minutos. A solubilidade em água segue a lei de Henry, com constante de $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a temperatura de 25°C. Os mecanismos reacionais com oxidação via ozônio incluem clivagem de anéis aromáticos, oxidação direta de grupos funcionais e clivagem de duplas ligações. Já em meio aos coadjuvantes UV, HO[•], ultrasom,

Fe^{2+} ; H_2O_2 , configuram-se os chamados processos avançados de ozonização, o que proporciona mecanismos reacionais radicalares adicionais típicos: substituição eletrofílica e abstração de átomos de heteroátomos ligados aos anéis aromáticos (ECKENFELDER, 1989).

Para a produção de ozônio consome-se o equivalente a 1kWh de energia para cada 1058 g de O_2 , considerando-se o oxigênio como fonte de alimentação em processos de efeito corona, efeito de descarga com voltagem elevada, como o usado a fim de produzir o ozônio. (ECKENFELDER, 1989).

3. METODOLOGIA

A fim de facilitar o entendimento da metodologia usada nos estudos desenvolvidos, diagramou-se, como pode ser visto na Figura 4, os processos investigativos realizados, onde, a partir da caracterização do local de estudo, foram realizadas caracterizações analíticas do efluente, através de métodos ecotóxicos, genotóxicos e aferição dos parâmetros químicos gerais. Ainda, realizaram-se ensaios de tratamento do efluente e o diagnóstico ambiental, de onde se pôde propor medidas de P+L.

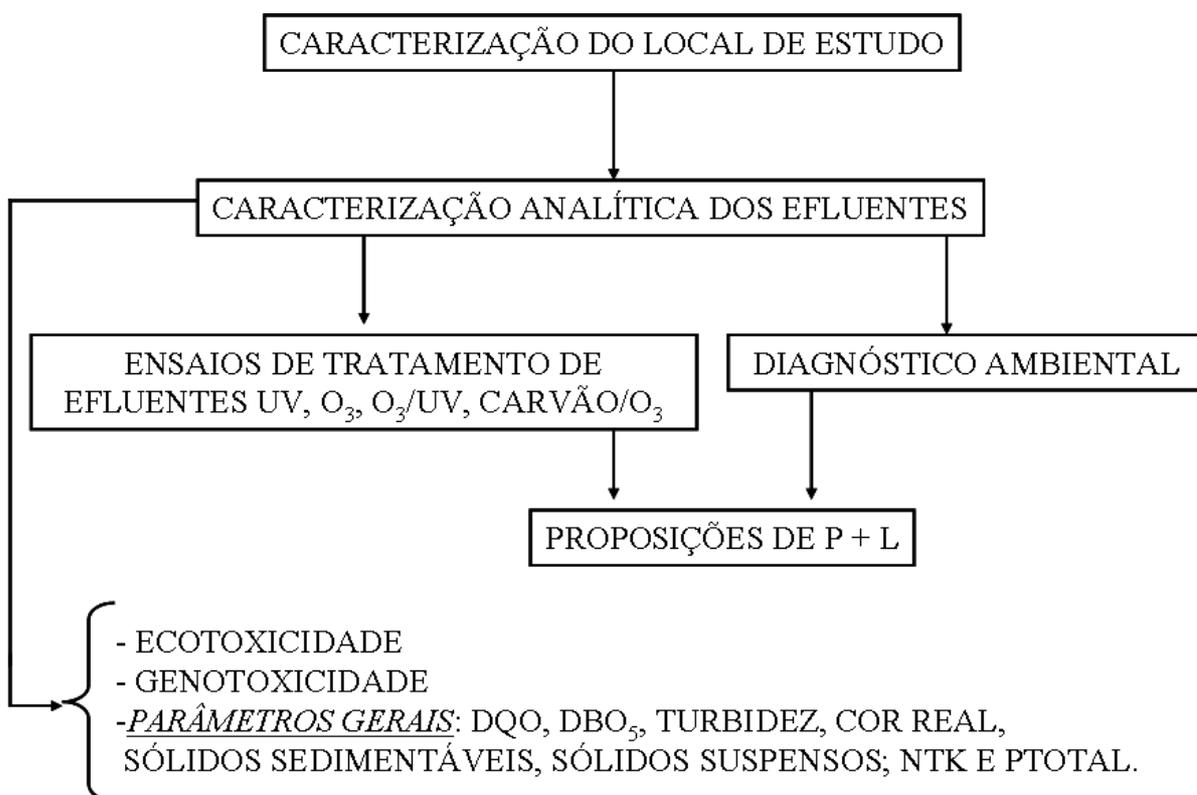


Figura 4. Diagrama da metodologia.

3.1 Caracterização do Local de Estudo

A fase inicial dos estudos envolveu a caracterização de empresa de tingimento de Águas localizada no Rio Grande do Sul. Nesta etapa foram reconhecidos os fluxogramas de operação para tingimento de Águas com corantes orgânicos, obtendo-se informações de quantidades e tipos de: insumos, matéria-prima, uso de água e geração de efluentes.

Todos os dados de caracterização nesta etapa foram obtidos “*in loco*”, a partir das informações repassadas por responsáveis na empresa e por observação direta. Nesta pesquisa o processo de tingimento com Rodamina B foi priorizada.

3.2 Caracterização Analítica dos Efluentes

Parâmetros gerais e específicos foram empregados para caracterização dos efluentes reais e amostras preparadas em laboratório de Rodamina B. Os parâmetros gerais envolveram a DQO, DBO₅, pH; turbidez, nitrogênio total (NTK), fósforo total, surfactantes, sólidos suspensos, condutividade, ecotoxicologia (*Daphnia magna*) e citotoxicologia. Já os parâmetros específicos envolveram somente a absorvância em 585 nm da Rodamina B.

3.2.1 Caracterizações dos Parâmetros Gerais

3.2.1.1 Caracterizações Ecotoxicológicas

A metodologia dos testes de ecotoxicologia utilizada seguiu a norma da ABNT NBR 12713 (2004). Para a realização dos ensaios de toxicidade o microcrustáceo *Daphnia magna* foi usado como organismo bioindicador. Após o tempo dos ensaios foi estabelecido o número de indivíduos imóveis por concentração. O resultado do ensaio aponta a menor quantidade de diluição que causa efeito agudo sobre os organismos.

A partir dos resultados das determinações da CE₅₀ 48h foi utilizada a escala de toxicidade relativa, conforme Tabela 4 proposta por Lobo *et al.* (2006).

Tabela 4 – Escala de toxicidade relativa para CE₅₀ 48h (%) com *Daphnia magna*.

Percentil	CE ₅₀	Toxicidade relativa
25°	<25%	Extremamente tóxica
50°	25-50%	Altamente tóxica
75°	50-75%	Medianamente tóxica
	>75%	Pouco tóxica

Fonte: Lobo *et al*, 2006.

3.2.1.2 Caracterizações Citogenéticas

Nesse estudo, aplicou-se o sistema teste de *Allium cepa* com o intuito de avaliar a genotoxicidade do efluente industrial contendo Rodamina B, produzido no município de Soledade, RS, Brasil, em uma microempresa do setor de tingimento de pedras.

A metodologia utilizada nos ensaios citogenéticos é descrita a seguir:

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Citogenética Vegetal e Genotoxicidade (LABCITOGEN) – Departamento de Biologia - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil. As amostras do efluente industrial avaliadas foram coletadas e preparadas das seguintes maneiras: 1- efluente diluído; 2- efluente tratado com O₃; 3- efluente tratado com carvão. Como controles foram utilizados: água destilada (controle negativo para mutações) e extrato aquoso de *Bacharis trimera* 75g L⁻¹ (controle positivo para inibição total da divisão celular) (FACHINETTO e TEDESCO, 2007). As amostras do efluente de tingimento usadas nos testes de toxicidade genética foram previamente coletadas e/ou preparados para o experimento com cebolas. O efluente bruto (real) foi coletado na empresa a partir do procedimento de lavagem das peças tingidas e, posteriormente, acondicionado em galões ao abrigo da luz e do calor excessivo.

A primeira amostra teste constituía-se do efluente bruto retirado da empresa, que foi diluído até a concentração aproximada de 20 mg L⁻¹ a fim de que tivesse a concentração mais aproximada possível das demais amostras avaliadas.

A segunda amostra era composta de uma solução do efluente, repetindo a concentração de 20 mg L⁻¹. Essa segunda solução foi ozonizada durante uma hora no fotorreator, com a geração máxima de ozônio possível pelo equipamento de ozonização.

A terceira amostra levada a teste, foi composta a partir da mesma solução 20 mg L⁻¹ usada na segunda amostra. Porém, para essa amostra o procedimento adotado foi a adsorção por Carvão Ativado seguida de uma filtragem rápida e posterior ozonização com capacidade máxima do aparelho produtor de O₃.

Salienta-se que tanto a primeira amostra, quanto as duas seguintes foram mantidas ao abrigo da luz e calor excessivo, a fim de que se mantivessem as propriedades físico-químicas obtidas logo após os respectivos tratamentos.

Ao final da produção das três soluções citadas anteriormente, todas foram levadas para o teste com *Allium cepa*.

A metodologia utilizada para avaliação das amostras pelo teste de *Allium cepa* foi de acordo com Fiskesjö (1993) modificada por Bagatini, *et al.* 2007. Colocou-se para enraizar em água 5 grupos de 4 bulbos de cebola, como pode ser observado na Figura 5. O grupo controle permaneceu em água e os bulbos dos outros dois grupos foram tratados por 24 horas nas distintas amostras do efluente industrial diluído e tratado, bem como no controle positivo, extrato aquoso de *Bacharis trímera* – Carqueja. Após esse procedimento, coletou-se as radículas e colocou-se em fixador (3:1 – álcool etílico, ácido acético) por 48 horas, sendo conservadas em álcool 70% a 4°C. Para o preparo das lâminas, as radículas foram hidrolisadas em HCl 1 mol L⁻¹ durante 5 minutos, lavadas em água destilada e submetidas à técnica de esmagamento (GUERRA E LOPES, 2002), utilizando orceína acética 2% para a coloração. Foram feitas lâminas das pontas de raízes de cada bulbo e a contagem de 4000 células por grupo de bulbos, calculando-se os índices mitóticos (IM) e comparando-se estatisticamente os dados pelo teste qui-quadrado (χ^2) do programa estatístico Bioestat 3.0 (AYRES e AYRES, 2003).



Figura 5. Experimento com *Allium cepa* com 5 grupos de 4 bulbos de *Allium cepa* para cada tratamento incluindo os controles negativo e positivo.

3.3. Ensaios de Tratamento

3.3.1 Tratamento do Efluente com os métodos Ultravioleta (UV), Ozônio (O₃) e O₃/UV

Os ensaios de fotodegradação, ozonização e fotoozonização foram feitos com reator tipo coluna, volume útil de 10 L, construído em acrílico e dotado de sistema de difusão de ar, amostrador, amostrador de gás com kitasato contendo solução absorvedora de ozônio e lâmpada germicida disposta concentricamente (30 W, $\lambda = 254$ nm, T8GL). A Figura 6 ilustra a unidade de tratamento de bancada.

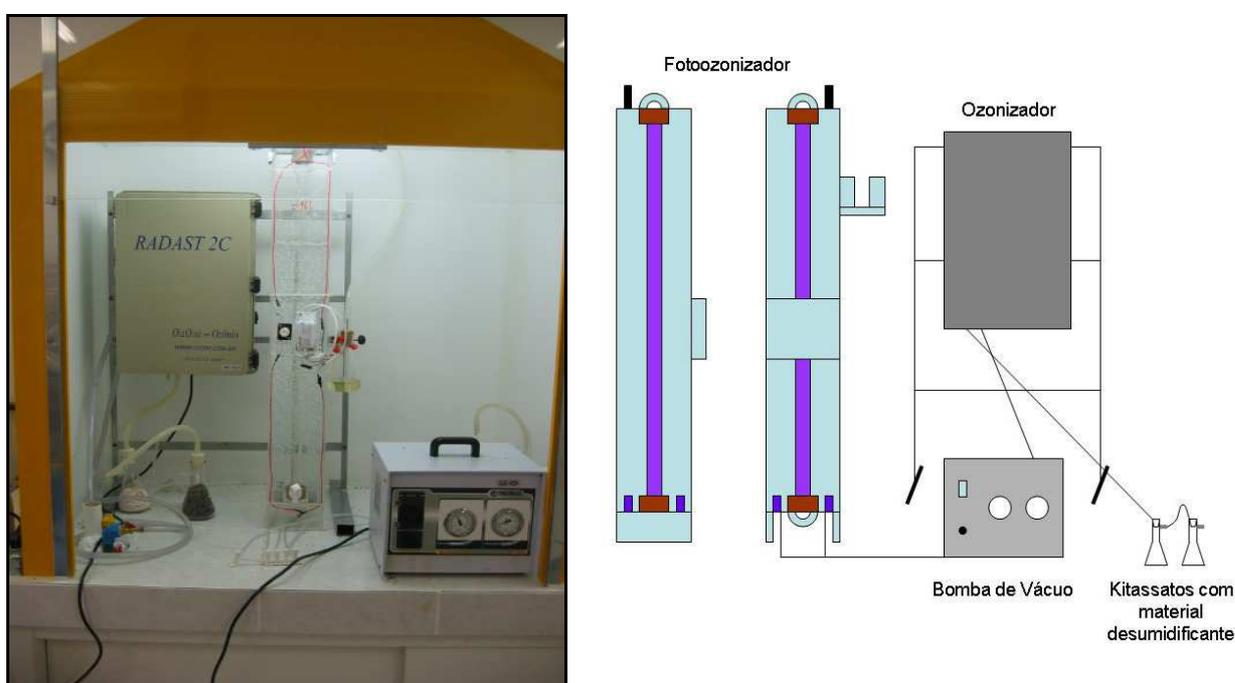


Figura 6 – Foto e esquema ilustrativo do fotorreator tipo coluna para realização dos ensaios UV, O₃, UV/O₃.

O gerador de ozônio empregado (RADAST 2C) funciona com descarga elétrica, possuindo capacidade de geração de até 2000 mg O₃ h⁻¹, alimentado com corrente de ar previamente seco com *trap's* de CaCl₂ e SiO₂ gel. A compressão de ar foi feita com uso de bomba de vácuo modelo Tecnal (Figura 5). As concentrações de ozônio na entrada e saída do reator tipo coluna foram determinadas com o uso do método iodométrico de Flamm, 1977.

Os efluentes tratados foram preparados com concentrações de Rodamina B de 20 mg L⁻¹ dissolvidos em solução álcool/água de 10% v/v. O ajuste do pH foi realizado com solução de hidróxido de sódio 10% m/v para valores de pH 9-10. Os ensaios de tratamento com as amostras sintéticas foram feitos durante 60 minutos com coletas a cada 10 minutos para

construção das curvas cinéticas. A dosagem de ozônio no reator foi de 1.141,08 mg O₃ h⁻¹ (seletor em 100% de geração) e potência irradiada de 3 W L⁻¹. Para as amostras reais foram observadas as mesmas condições de ajuste de pH, tempo reacional, dosagem de ozônio e intensidade de radiação. A exceção ocorreu para a amostragem, realizada no tempo zero e 60 minutos para o método de melhor eficiência de descolorimento, já que nesse caso o descolorimento não necessitou de 60 minutos de reação.

3.3.2 Ensaios Combinados: Carvão Ativado + Ozonização

3.3.2.1 Ensaios com Carvão Ativado

Os testes realizados com carvão ativo granulado (CA) foram feitos em pH 9-10, utilizando agitador mecânico para homogeneização. À solução foram adicionadas diferentes massas de CA para testar a capacidade de adsorção. Assim, realizaram-se três testes com CA em solução de Rodamina B a 1; 5; 10; 20 g L⁻¹. Após os testes de adsorção com amostras foi experimentado o descolorimento com carvão ativado de amostra real do efluente do tingimento com 20 g L⁻¹ de CA. Em ambos os casos foram feitas amostragens para curva cinética de adsorção durante 60 minutos em intervalos de 10 minutos.

3.3.2.2. Ensaios com Carvão Ativado + Ozonização (CA + O₃)

A amostra sintética de Rodamina B a 20 mg L⁻¹ foi adsorvida por uma massa de carvão equivalente a 20 g L⁻¹ sob agitação mecânica constante por uma hora. Durante a adsorção foram retiradas alíquotas que eram filtradas (filtração rápida) e medidas suas absorvâncias a cada 10 minutos. Feita a adsorção, o pH do efluente foi ajustado para 9-10 e logo após ozonizado nas mesmas condições do item 3.3.1. Durante o processo de ozonização no reator em coluna, também se retirou alíquotas a cada 10 minutos. Estas amostras foram filtradas e as absorvâncias correspondentes determinadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Processo de Tingimento de Ágatas

O processo de tingimentos dos geodos de Ágatas, habitualmente, passa por etapas prévias ao tingimento como meio de preparo dos minerais a fim de dar a forma, textura e tamanho desejados. Da mesma forma que existem processos prévios à etapa de tingimento, também realizam-se processos posteriores ao tingimento com a finalidade de dar acabamento ao produto.

Os processos pelos quais a pedra bruta passa até chegar ao seu estado final de beneficiamento são detalhados a seguir e podem ser visualizadas na Figura 7.

- **Chegada da matéria-prima:** Os geodos de Ágatas, chegam em caminhões até a empresa estudada e a matéria prima é descarregada no meio do pátio da empresa.
- **Britagem:** As pedras são carregadas até uma máquina semelhante a um britador, responsável pelo processo de quebra do geodo. Nesse local será definido o tamanho que as pedras terão, porém os fragmentos ainda são pontiagudos e sem nenhum acabamento.
- **Rolagem:** Depois de quebrados os geodos, seus fragmentos são colocados em outra máquina responsável pela rolagem, onde os bicos e pontas se quebram, tornando o material arredondado.
- **Lixamento:** Para que as pedras, agora roladas, fiquem lisas, elas passam por um tanque giratório para o lixamento e lavagem. Esse é o processo responsável pelo formato final da pedra. Deste tanque a pedra sai com muito pó de sílica, material constituinte das Ágatas.
- **Lavagem:** Dentro do mesmo tanque de lixamento ocorre a lavagem das pedras, retirando-se assim grande parte do pó.
- **Tingimento:** As pedras recém lavadas são levadas ao tingimento. O material que sofrerá o tingimento (pedras = Ágatas) é acondicionado em tambores plásticos ao abrigo de luz, onde receberá o corante. Para cada tipo de cor é necessário um tipo de reagente em concentrações e

pH's adequados a sua ação. Além disso, o tempo e a temperatura são, também, fatores importantes para os banhos de tingimento.

Assim, alguns dos corantes reagirão da seguinte maneira:

Anilina (1 kg) + Álcool (10 L) + Banho Maria = (Rosa, Roxo, Verde frio)

Ferricianeto (10 kg) + H₂O (25 L) + 3hs fervura em H₂SO₄ + Banho Maria = (Azul)

Ácido Crômico (1 kg) + Amônia (600 g) + H₂O (1,5 L) + Banho Maria + Forno a 300 °C por 8h = (Verde quente)

Ácido Nítrico (60 L) + Fe (6 kg) + Banho Maria = (Vermelho)

Independentemente do tipo de cor que se deseje obter, o banho-maria por 48 horas é indispensável para o tingimento. Os dados de tingimento acima foram cedidos pelo responsável da empresa que doou os corantes e o efluente.

- **Aquecimento:** após o tingimento, as cores que necessitam calor adicional vão ao forno (aproximadamente 300°C) e as que não precisam simplesmente resfriam. Depois de retiradas do forno ou de simplesmente resfriadas as pedras são novamente lavadas com água, ácidos ou soda, dependendo do tipo de tingimento dado.

- **Parafinamento:** as pedras, depois de lavadas, passam por um processo de parafinamento, onde as pedras tingidas ganham brilho e através da parafina cobrem algumas irregularidades que tenham ficado após todos os processos. Tão logo seque a parafina, as Ágatas são embaladas em pacotes plásticos de 5 kg e expedidas para os compradores.

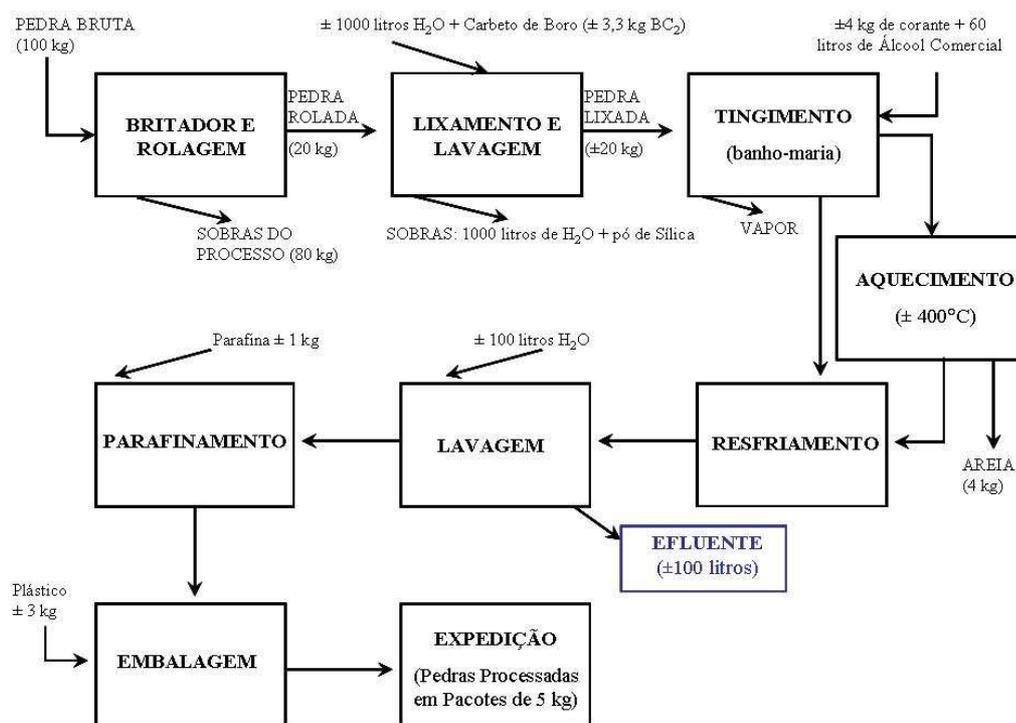


Figura 7. Fluxograma do Processamento de Ágatas na empresa estudada.

Nos últimos 10 anos o processamento das pedras preciosas na região do Planalto Médio sofreu mudanças envolvendo a terceirização de praticamente todo o processamento dos geodos, incluindo corte e acabamento dos minerais. Isto determinou repercussões econômicas, operacionais e ambientais que gerou demandas, necessitando apoio as empresas terceirizadas. Isso porque as novas unidades de processamento não apresentam organização compatível com a demanda de produção, especialmente nos aspectos de proteção ambiental. A Figura 8 mostra o conjunto de operações características dessas empresas terceirizadas e especificamente o *layout* da empresa estudada.

Na Figura 8 onde configura-se o *layout* da empresa estudada, percebe-se pouca preocupação no que diz respeito à organização de processos internos, já que os processos visualizados anteriormente na Figura 8, não seguem uma seqüência lógica de produção. Além disso, o depósito de insumos localiza-se ao lado da “sala” onde se faz o aquecimento e, portanto, alerta-se para o perigo do álcool próximo à principal fonte de calor da empresa.

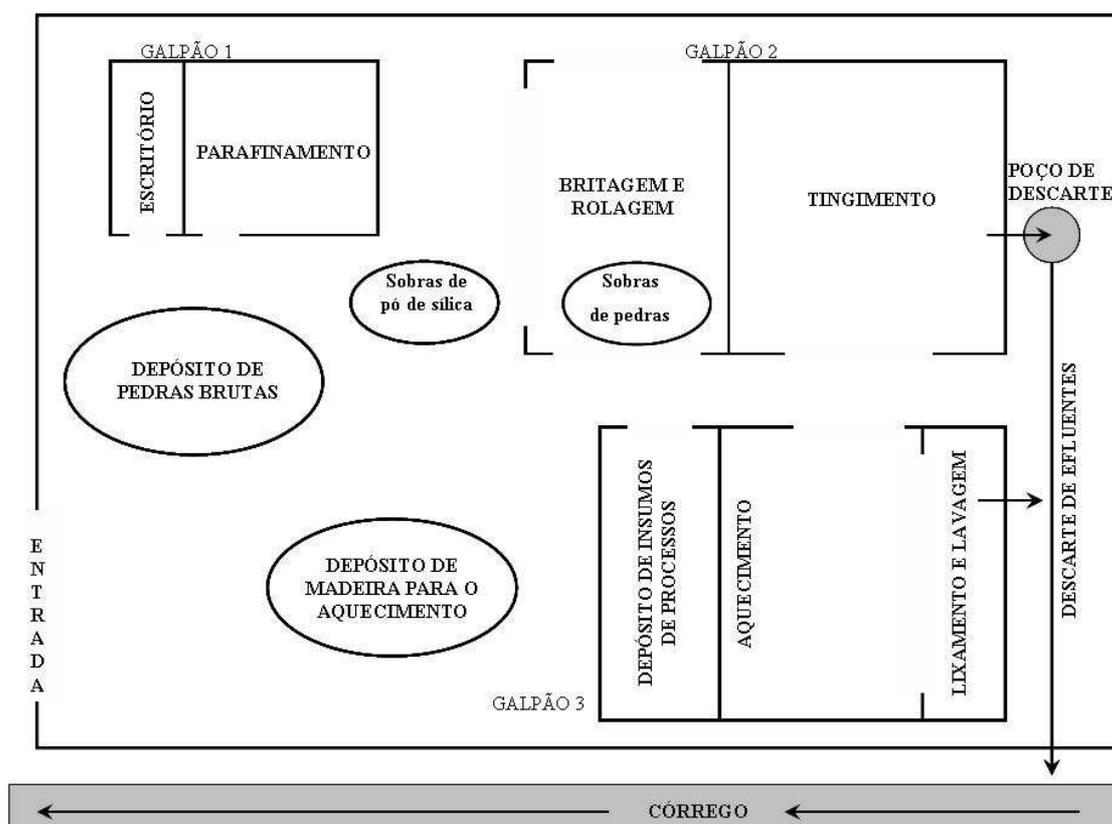


Figura 8. *Layout* da empresa estudada.

Pode-se inferir, ainda, que a forma como estão dispostos os depósitos de pedras brutas, madeira, sobras de pedras e pó de sílica, não favorecem os processos produtivos, bem como podem ser responsáveis por patologias graves e irreversíveis como a silicose.

Do conjunto de operações realizadas no processamento das pedras preciosas por essas empresas, pode-se afirmar que o tingimento representa um grande risco de danos ambientais (PIZZOLATO *et al.*, 2002). Na Figura 9 visualiza-se esquematicamente o processo de tingimento com corantes específicos.

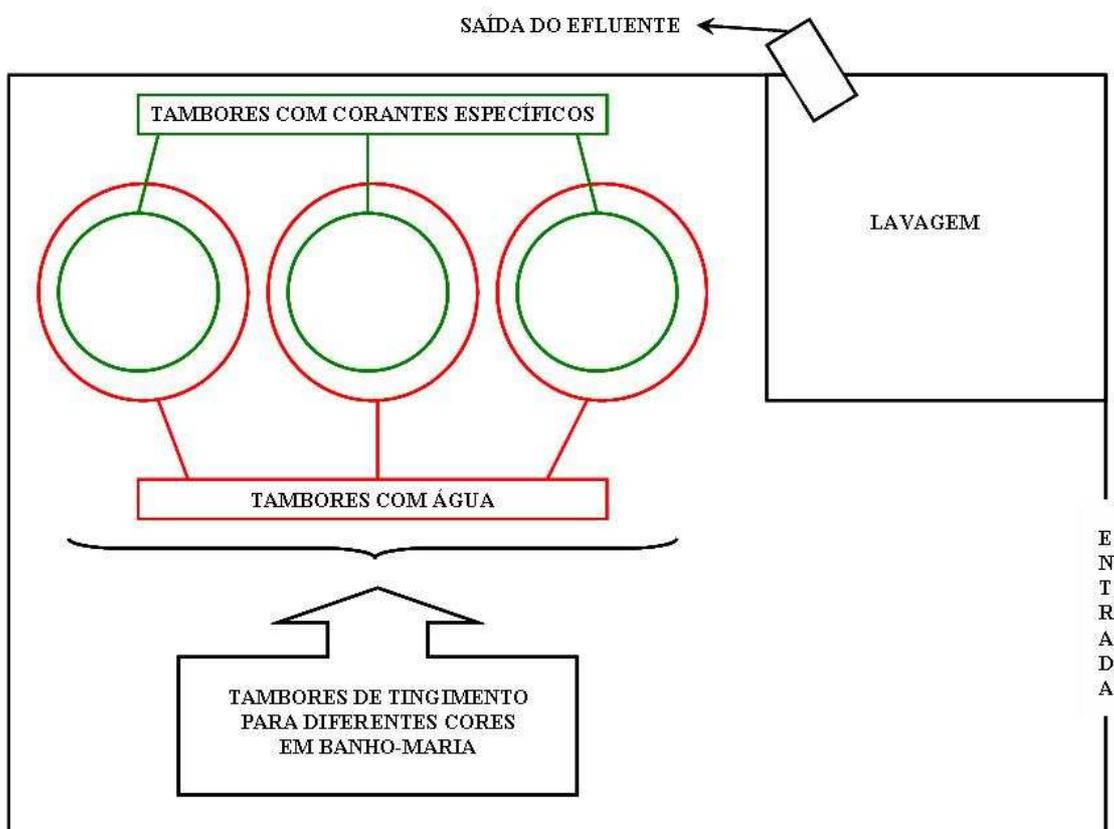


Figura 9. Processo de tingimento da empresa estudada.

Um detalhamento importante da Figura 9 inclui a utilização de corantes específicos nos tambores que ficam em banho-maria por 48 horas e logo após as pedras retiradas são lavadas para seguir para os processos de acabamento. Nesta seqüência de operações são gerados aproximadamente 5% do volume de efluentes da empresa, sendo, no entanto característico o aspecto de impacto ambiental associado a carga de corantes liberada. Também, é importante ressaltar, que os tambores ficam alinhados na direção da calha de lavagem das pedras e, assim, caem resíduos sobre os tambores que ficam abaixo com outras

cores. Nesse tipo de procedimento não há a preocupação na separação dos efluentes provenientes do tingimento orgânico ou inorgânico.

4.2 Caracterização analítica dos efluentes

O principal enfoque deste trabalho diz respeito a gestão do uso das águas. Assim sendo, apresenta-se na Tabela 5 a caracterização analítica dos efluentes gerados no tingimento dos geodos com solução alcoólica de Rodamina B.

Tabela 5. Caracterização do efluente frente aos limites do CONSEMA.

Parâmetro	Valores do Efluente Bruto	Limites Estabelecidos na Resolução CONSEMA 128/06
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	2600	400
DBO ₅ (mg L ⁻¹ O ₂)	≅ 0*	180
pH	5,6	9
Cor Real - Absorvância ($\lambda = 585$ nm)	0,26	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor.
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	5,8	20
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	470,00	4
Surfactantes (mg L ⁻¹)	0,06	2,0 mg MBAS/L
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	57,5	180
Sólidos Sedimentáveis (mg L ⁻¹)	< 0,1	≤ 1,0 ml/L em teste de 1 (uma) hora em Cone Imhoff
pH	5,6	entre 6,0 e 9,0
Turbidez (UT)	19,2	-
Condutividade (µScm ⁻¹)	0,363	-
Aberrações Cromossômicas %	27	-
EC ₅₀ (<i>Daphnia magna</i>)	26,794	-
Vazão (m ³ dia ⁻¹)	<20	-

* Valor abaixo do limite de determinação do método

Vários parâmetros podem ser considerados como críticos quanto ao impacto ambiental limitado pela resolução CONSEMA 128/06. Dentre estes aparecem a DQO, Fósforo Total e cor real. No entanto, aspectos associados a toxicidade e genotoxicidade, caracterizam adicionais analíticos importantes para configurar o efluente em estudo como perigoso, pois as classificações de genotóxico e altamente ecotóxico são demonstrada com o percentual de aberrações cromossômicas e pelo índice de inatividade percentual do microcrustáceo *Daphnia magna*.

O detalhamento das análises citogenéticas realizadas com o efluente bruto diluído pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6: Resultado comparativo do comportamento celular em água e no efluente.

Amostra	Número de células sem divisão	Número de células em divisão regular	Aberrações celulares	% de aberrações cromossômicas em relação ao número de células em divisão
Controle Negativo (água destilada)	3790	202	08	4
Efluente Diluído	3868	104	28	27

Através dos dados verificados de forma comparativa na Tabela 6, pode-se comprovar a real toxicidade do efluente. Isso é visualizado quando compara-se o número de células com aberrações e pelo número de células em divisão.

Outro aspecto relevante é de que a genotoxicidade e ecotoxicidade observadas podem explicar o comportamento refratário do efluente, pois os valores de DBO₅ estão abaixo do limite de determinação do método biológico.

Neste sentido, mesmo que possa ser atenuada a carga poluente dos efluentes do tingimento com medidas de P + L, parece ser adequado o estudo de método de tratamento dos efluentes que possam detoxificar a fração orgânica responsável por este comportamento.

4.3 Proposições de Produção Mais Limpa no Processo de Tingimento de Ágatas

O diagnóstico das atividades do processamento de Ágatas foi desenvolvido para estabelecer prognósticos visando proposições de P + L. No Quadro 1 (ANEXO II) estão

detalhadas as fases impactantes do processamento de Ágatas do estudo. Conseqüências aos meios físicos, biológicos e antrópicos evidenciam um grande número de ocorrências do tipo de ações ambientalmente comprometedoras nas etapas de tingimento e lavagem pós-tingimento. Na Figura 10 o resumo das características das ações impactantes são representadas a partir dos dados contidos no Quadro 1 (ANEXO II).

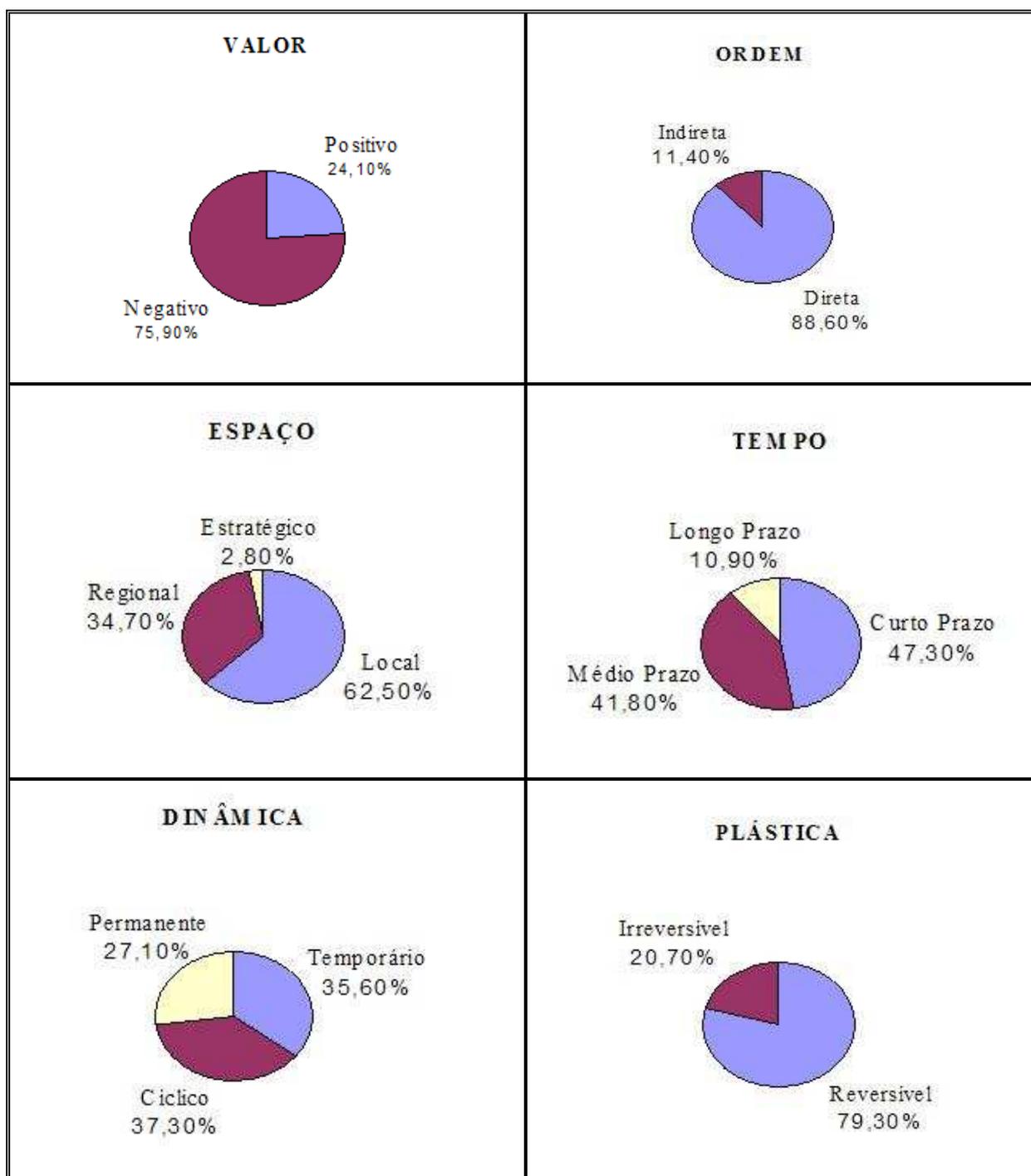


Figura 10 - Resumo das características das ações impactantes da empresa estudada.

A análise da matriz de interações representada no Quadro 1 (ANEXO II) permitiu perceber que em relação ao **Valor** (tipo de impactos), os impactos negativos (75,90%) causados pela empresa são muito maiores que os benefícios (24,10%). No parâmetro **Ordem**, os impactos diretos (88,60%) são maioria sobre os indiretos (11,40%). Em relação ao **Espaço**, o maior número de impactos é local (62,50%), seguido de impactos regional (37,40%) e estratégico (2,80%), respectivamente. Com relação ao **Tempo**, a maioria das ações são de curto prazo (47,30%), porém uma parcela considerável das ações é de médio prazo (41,80%) e a minoria das mesmas de longo prazo (10,90%). No que diz respeito à **Dinâmica** os processos, a maioria destes é cíclico (37,30%), mas todos são bem distribuídos, pois em 35,60% dos casos, são temporários e em 27,10% são permanentes. Em relação à **Plástica**, 79,30% são reversíveis e 20,70% são irreversíveis. Principalmente através desse último parâmetro, pode-se dizer que através de estudos mais específicos, a maioria das atividades impactantes pode ser ao menos reduzida.

Como medidas de proposição resultantes das fases caracterizadas como problemáticas no processamento das Ágatas podem ser recomendadas as seguintes ações:

- Modificação do *layout* geral da empresa através de uma reorganização de processos internos à empresa, não necessitando modificar os procedimentos. De acordo com essa proposição, o processo produtivo estaria disposto de uma forma mais organizada, favorecendo o transporte de matéria-prima para dentro da empresa, bem como para a sua expedição. Ainda, haveria uma maior disponibilidade de espaços de circulação e menor desgaste físico dos funcionários, assim como uma menor exposição dos operários ao material particulado em suspensão, devido à introdução de filtros-manga no processo de britagem e rolagem.
- Modificação do procedimento de tingimento criando duas correntes de tingimento, uma orgânica e uma inorgânica. Assim cada uma das correntes de tingimento teria um tratamento próprio e específico, sem haver a mistura de componentes químicos diferentes, facilitando a detoxificação dos efluentes provenientes da lavagem pós-tingimento.
- Investigação de processo de remediação com potencial detoxificante a fim de modificar todas as variáveis físicas e químicas do efluente para que fiquem adequadas às condições exigidas pelo CONSEMA (128/06) e um processo recuperador de insumos na cadeia produtiva, pela introdução de elementos como calhas, substâncias que possam adsorver os corantes e posteriormente devolvê-los, reusando-os no tingimento, por exemplo.

Inicialmente serão consideradas as proposições de modificação do layout e procedimento de tingimento conforme seqüência de descrições e ilustrações (Figuras 11 e 12).

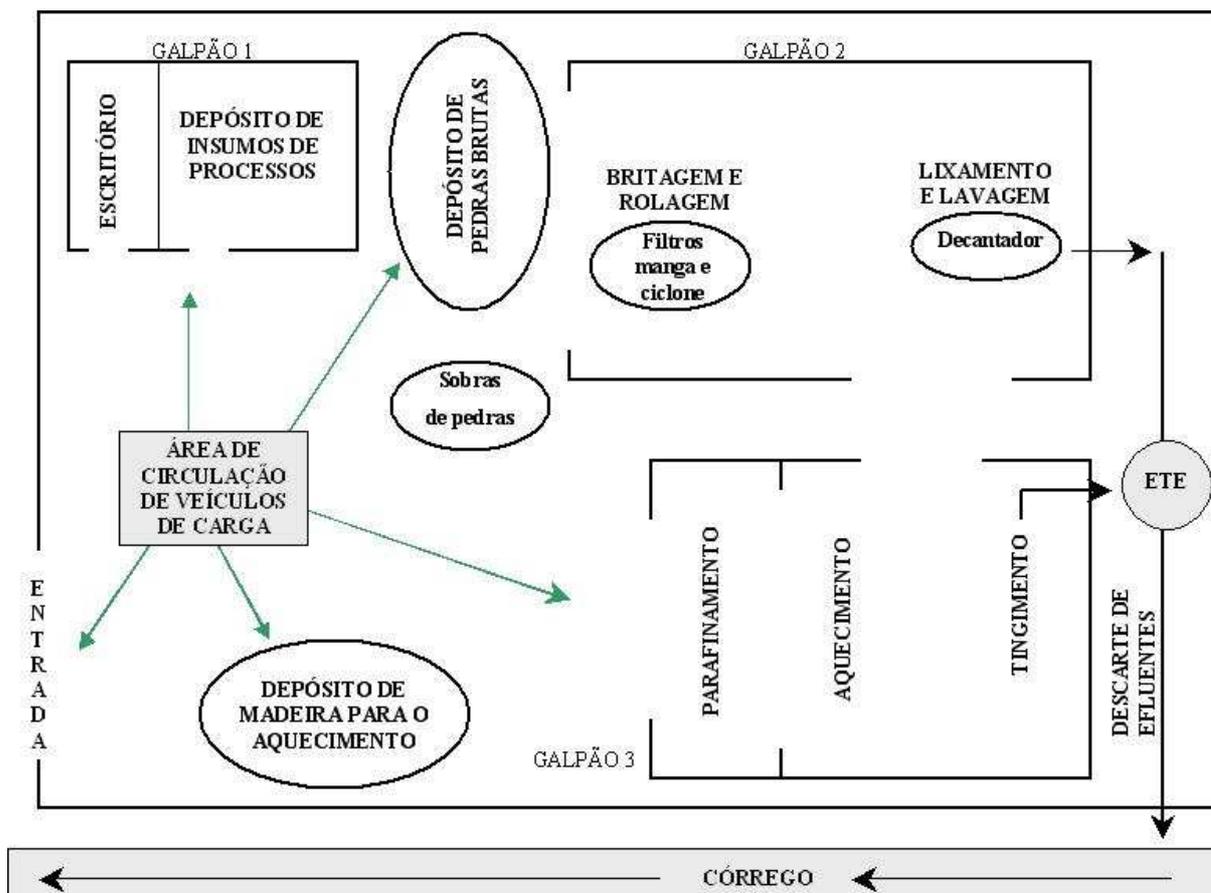


Figura 11. Sugestão de novo layout geral para a empresa.

A proposta de uma nova organização interna nos processos produtivos da empresa visa um melhor aproveitamento de espaços, de matéria-prima, de mão-de-obra, ganhos ergonômicos. A Figura 11 demonstra uma proposição de novo *layout* de produção para a empresa. De acordo com essa proposta, surgiria um espaço para a circulação de veículos, os processos ficariam dispostos de forma seqüencial, favorecendo a circulação da matéria-prima pelos procedimentos de beneficiamento. Além disso, poderia ser criada uma nova estação de tratamento de efluentes (ETE), que ficaria responsável por tratar os efluentes vindos dos processos de lixamento/lavagem e tingimento/lavagem. Aumentando, ainda, os ganhos ambientais propõem-se a instalação de filtros-manga e ciclone a fim de evitar-se os materiais particulados liberados na britagem e rolagem. Além disso, após o parafinamento a mercadoria já poderia ser carregada no transporte.

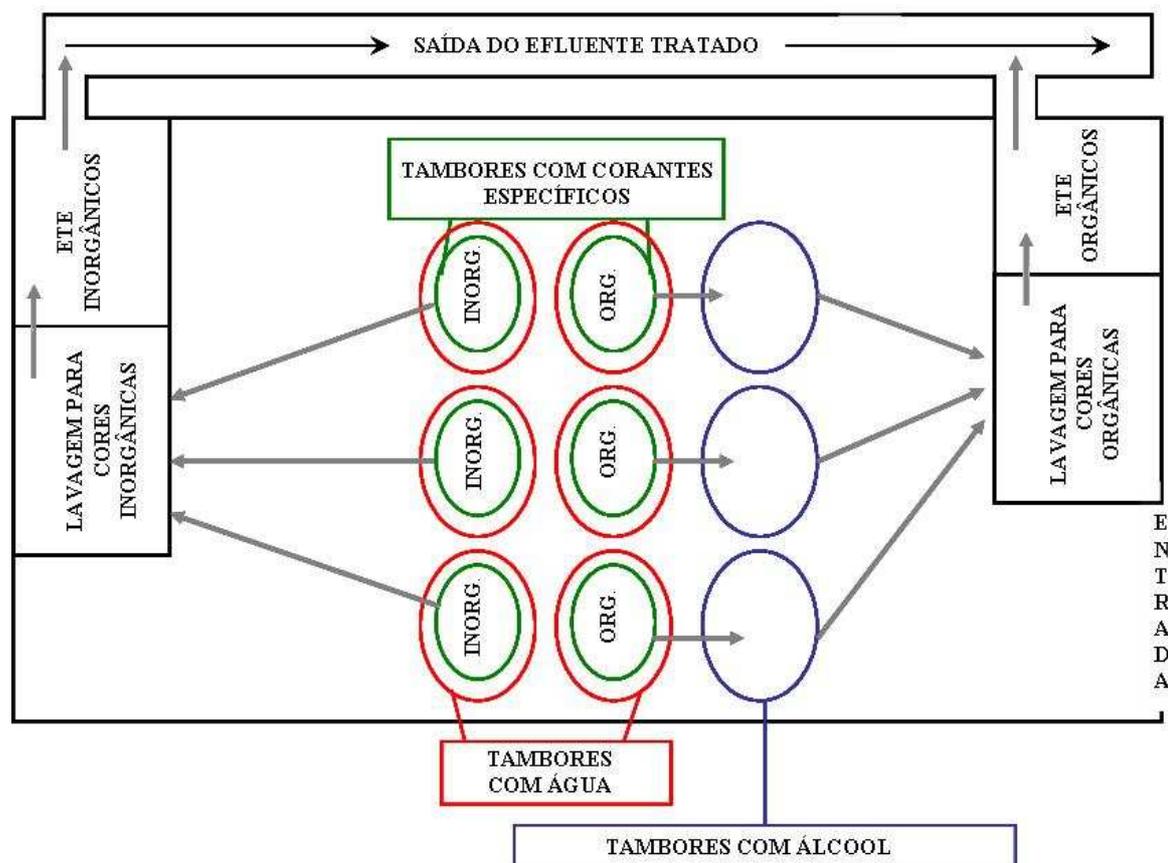


Figura 12. Sugestão de novo *layout* de tingimento.

As modificações propostas para a metodologia de tingimento, visam uma redução no gasto de corantes e reaproveitamento de uma parte maior dos mesmos. A separação dos processos de tingimento em duas correntes, uma orgânica e outra inorgânica, favorece a posterior etapa de tratamento dos efluentes que são produzidos no processo, uma vez que os efluentes provenientes da coloração por íons metálicos e por anilinas não serão misturados e poderão ser tratados de forma segregada e coerente com a sua composição química. Assim, cada estação de tratamento de efluentes (ETE), trataria apenas um grupo de águas de despejo específico como visto na Figura 12.

4.4 Tratamento dos Efluentes

O descolorimento dos efluentes do tingimento orgânico de pedras preciosas consistiu na última das três etapas de proposições de P + L neste estudo. Foram estabelecidos ensaios com fotodegradação, ozonização em meio alcalino e fotoozonização. O objetivo proposto dos dois últimos métodos foi considerando reação radicalar para o ozônio, o que

reconhecidamente é mais efetivo em presença do íon hidroxila. Desta forma, todos os ensaios foram diretamente conduzidos para avaliação das curvas de degradação da Rodamina B. Em um segundo momento foram investigadas as possibilidade de combinação da adsorção por parte do carvão ativado associada as propriedades da ozonização. A meta estabelecida foi o de proporcionar recuperação do corante via adsorção prévia a oxidação.

4.4.1 Ensaios de Descolorimento via UV, O₃ e O₃/UV.

A seqüência de Tabelas 7-10 apresenta os resultados dos ensaios comparativos dos métodos: Luz Ultravioleta (UV), Ozonização (O₃/HO⁻) e Ozonização associada à Luz Ultravioleta (O₃/UV) no tratamento dos efluentes contendo Rodamina B.

Tabela 7. Teste realizado com a lâmpada germicida (UV, $\lambda=254$ nm).

Tempo (minutos)	0	10	20	30	40	50	60
Absorvância	0,141	0,143	0,147	0,151	0,151	0,151	0,153
pH	9	9	9	9	9	9	9

A ineficiência de fotodegradação com radiação UV está associada com as características do espectro de absorção (UV-Vis) demonstradas nos Anexos III, IV e V. A fotodegradação mais intensa ocorreria nas regiões acima de 300 nm, especialmente no visível.

Tabela 8. Ozonização a 20% de capacidade do gerador de ozônio (228,16 mg O₃ h⁻¹).

Tempo (minutos)	0	10	20	30	40	50	60
Absorvância	0,140	0,121	0,114	0,098	0,081	0,069	0,055
pH	10	10	9	9	9	9	9

Tabela 9. Ozonização a 100% de gerador de ozônio (1.141,08 mg O₃ h⁻¹).

Tempo (minutos)	0	10	20	30	40	50	60
Absorvância	0,157	0,121	0,059	0,016	0,001	0,001	0,002
pH	9	8,5	7,5	7,5	7	6,5	6

Os ensaios de ozonização foram feitos com aplicação de equivalente de massa de 1,4 e 5,7 mg O₃ mg⁻¹ de Rodamina B. A transferência de ozônio para o reator tipo coluna foi total durante todo o período de tratamento. Quanto ao pH observou-se redução de 9-6,5 por consequência da geração de radical HO[•] produzido pela ação do O₃, uma vez que o sistema O₃/HO[•] atua com os íons hidroxila como agente redutor.

O aumento da taxa de degradação confirma que a reação apresenta características de pseudo-primeira ordem (neste caso considera-se apenas uma variante, no caso a cor), pois há relação direta do aumento da concentração de ozônio com a redução de cor.

Tabela 10. Ozonização a 100% de capacidade do gerador de ozônio associado ao UV ($\lambda=254$ nm).

Tempo (minutos)	0	10	20	30	40	50	60
Absorvância	0,151	0,151	0,139	0,120	0,103	0,082	0,063
pH	9,5	9,5	8,5	8,5	8	7,5	7

Quanto aos ensaios de fotoozonização não ocorreu a esperada ação coadjuvante da radiação UV, pois as reduções de absorvância foram menores na relação como, a redução de pH. A competição por sítios de ação entre os caminhos avançados de ozonização O₃/HO[•] e O₃/UV pode explicar este fato.

Considerando-se então as exposições com os testes comparativos, conclui-se que no meio alcalino o método O₃/HO[•] foi mais eficiente no descolorimento, sendo este selecionado para estudos de citotoxicidade, bem como para combinar a pré-recuperação de Rodamina B com carvão ativado e a pós-ozonização.

Desta forma, na Tabela 11 são demonstrados os dados de eficiência da ozonização em meio alcalino para o tratamento dos efluentes do processo de tingimento de Ágatas com o corante Rodamina B.

Tabela 11. Comparação do efluente bruto, tratado e comparativo com limites de emissão.

Parâmetro	Valores do Efluente Bruto	Valores do Efluente Tratado	Limites Estabelecidos na Resolução Consema 128/06
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	2600	2560	330
DBO ₅ (mg L ⁻¹ O ₂)	≅ 0*	≅ 0*	110
pH	5,6	7,8***	9
Cor Real - Absorvância (λ = 585 nm)	0,26	0,0	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor.
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	5,8	6,2	20
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	470,00	474,00	4
Surfactantes (mg L ⁻¹)	0,06	<LD**	2,0 mg MBAS/L
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	57,5	12,0	180
Sólidos Sedimentáveis (mg L ⁻¹)	< 0,1	<0,1	≤ 1,0 ml/L em teste de 1 (uma) hora em Cone Imhoff
Turbidez (UT)	19,2	8,0	-
Condutividade (µScm ⁻¹)	0,363	0,380	-
Aberrações Cromossômicas %	27	40	****
CE(I)50% (<i>Daphnia magna</i>) %	26,794	28,600	****
Vazão (m ³ dia ⁻¹)	<20	-	<20

* Valor abaixo do limite de determinação do método. ** LD = limite de determinação. ***Efluente alcalinizado para tratamento. **** Valores de comparação não existentes.

Após testados os diferentes tratamentos e definido o mais eficaz na remoção da cor, foi possível verificar que os valores de DQO mesmo após o tratamento permaneceram inalterados ficando aproximadamente oito vezes acima do limite estabelecido pela Resolução

128/06 DO CONSEMA. Outro fator relevante foi o valor de DBO_5 muito abaixo dos valores de determinação, indicando a refratariedade do efluente.

A redução de cor no efluente, apesar de efetiva em 40 minutos de O_3/HO^- , revela ineficiência para detoxificação, para o aumento da biodegradabilidade e para a diminuição do índice de eutrofização. O fato pode ser explicado devido à oxidação parcial que associa compostos mais tóxicos (especialmente genotóxicos) que a Rodamina B. Quanto aos valores de fósforo total a oxidação não potencializa sua remoção. A investigação de outros Processos Oxidativos Avançados (POA's) capazes de melhorar a extensão de oxidação tais como, reagente de Fenton, eletrooxidação, sistema foto/fenton, ente outros, deverão ser pesquisados.

4.4.2 Ensaios de Descolorimento via Adsorção com Carvão Ativado e O_3 /Carvão Ativado

O processo de recuperação prévia de Rodamina B (Tabelas 12 e 13) demonstra capacidade de adsorção na melhor condição dos testes de 50% em termos de concentração inicial (Ver dados adicionais no Anexo V).

Tabela 12. Solução de 20 mg L^{-1} filtrada e adsorvida com carvão a 20 g L^{-1} .

Tempo (minutos)	0	10	20	30	40	50	60
Absorvância	0,210	0,200	0,185	0,169	0,163	0,148	0,138
pH	7	7	7	7	7	7	7

Tabela 13. Ozonização a 100% da solução filtrada e adsorvida pelo CA a 20 g L^{-1} .

Tempo (min)	0	10	20	30	40	50	60
Absorvância	0,138	0,194	0,148	0,133	0,127	0,123	0,117
pH	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	8,5	7,5

A ozonização pós adsorção não mostrou a eficiência do método O_3/HO^- , porém permite um conceito mais limpo de tratamento quanto a recuperação de corante residual. Para regeneração do carvão saturado, poderia ser praticada a lavagem com solução alcoólica já empregada na dissolução de Rodamina B. A solução gerada seria adicionada ao banho de tingimento.

4.4.3 Avaliação da Genotoxicidade das Amostras Tratadas via O_3/HO^- e $O_3/Carvão$ Ativado.

Avaliou-se a citotoxicidade/genotoxicidade do efluente industrial contendo o corante Rodamina B diluído através do sistema teste de *Allium cepa*. Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que houve decréscimo do índice mitótico para ambas as amostras. Isto indica, qualitativamente, a presença no efluente de compostos com algum grau de citotoxicidade. As análises cromossômicas realizadas indicam ocorrência de alteração cromossômica evidenciando a presença de substâncias genotóxicas nos efluentes.

Em um ciclo de vida celular normal, a célula pode encontrar-se em Interfase, ou em Divisão celular. Durante a interfase, ocorrem as fases de duplicação do material genético (DNA), síntese de RNA e síntese de proteínas. Ao entrar em período de divisão celular, as células já com DNA duplicado começam a organizar os cromossomos a fim de dividi-los igualmente para as futuras duas células-filhas. O processo de divisão celular subdivide-se em quatro subfases:

- **Prófase:** nessa etapa da divisão celular, os cromossomos agrupam-se aos pares e a estrutura do núcleo desaparece. Nessa fase ainda há a formação de uma rede de fusos onde os cromossomos ficarão aderidos, essa placa chama-se placa equatorial ou fuso mitótico.
- **Metáfase:** nessa fase os cromossomos já devem encontrar-se no centro da placa equatorial com máxima espiralização, a fim de dividirem-se de forma equitativa na fase seguinte para ambos os pólos da célula.
- **Anáfase:** nesse período os cromossomos já divididos ao meio migram para os pólos da célula.
- **Telófase:** é a última etapa da divisão da célula. No momento em que começa a telófase, a célula começa a se dividir ao meio, num movimento chamado de citocinese, até que a célula original esteja completamente repartida ao meio.

Todas as fases da mitose podem ser visualizadas na Figura 13.

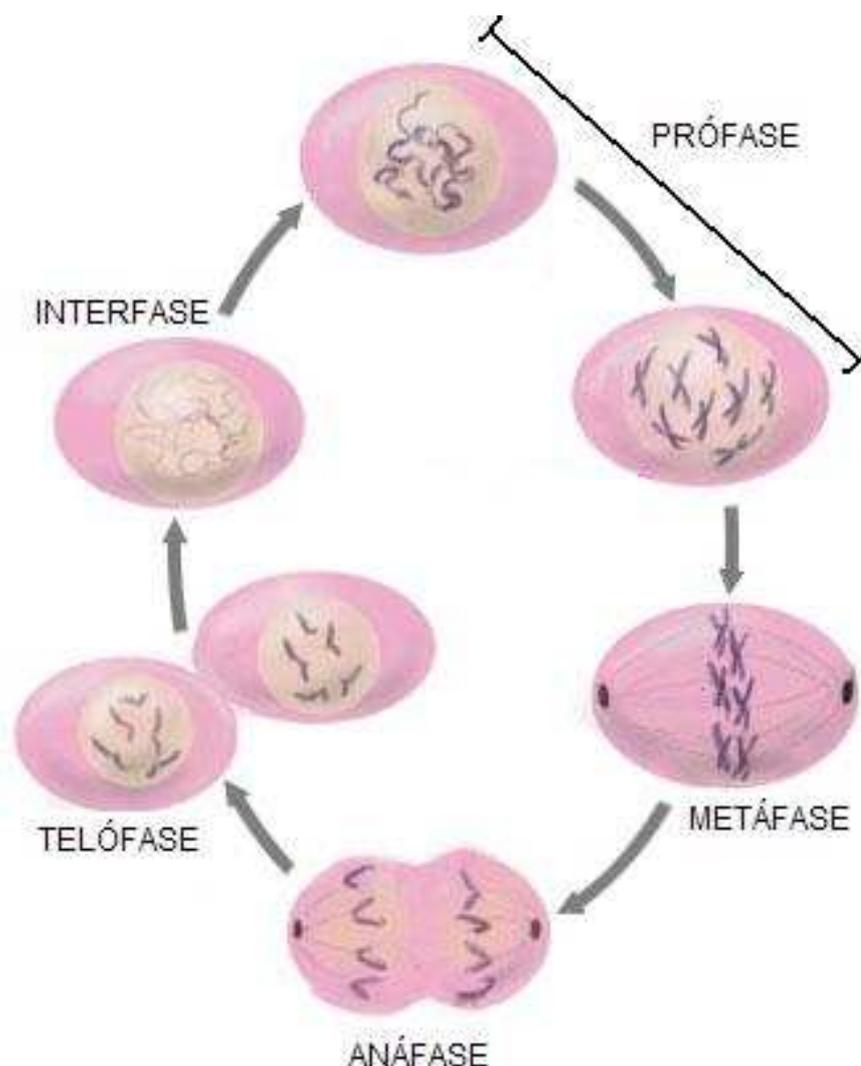


Figura 13. Esquema de um ciclo de vida celular. (Adaptado de <http://www.zytologie-online.net/images/mitose.jpg>)

No processo normal de divisão celular mitótica, os cromossomos na metáfase devem organizar-se na chamada placa metafásica, ou seja, no centro da célula e através dos seus centrômeros (constricção primária) ligarem-se às fibras da placa, o que permite que, na anáfase, fase subsequente do processo de divisão celular, as cromátides de cada cromossomo migrem para os pólos opostos da célula; na telófase, já estão nos pólos e chamam-se cromossomos filhos; ocorre então a citocinese (divisão citoplasmática) dividindo a célula original em duas outras células idênticas geneticamente. No entanto, quando isso não ocorre normalmente, podem ocorrer formações mutantes nos cromossomos como pode ser visto na Figura 14.

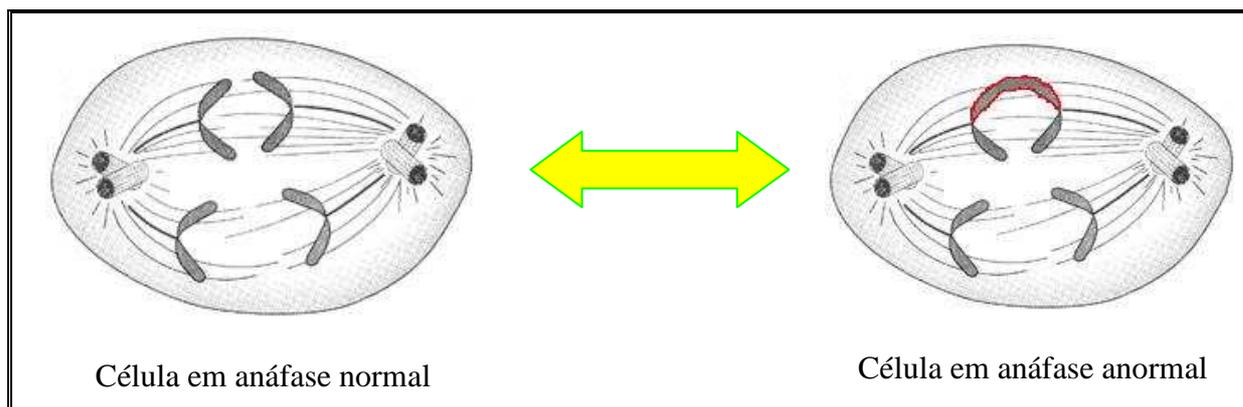


Figura 14. Ilustração de uma aberração cromossômica do tipo ponte anafásica. (Adaptado de www.colegioweb.uol.com.br/biologia/divisao-celular_2).

Tabela 14. Número de células de radículas de *Allium cepa* em diferentes fases do ciclo celular.

Tratamento	Interfase	Prófase	Metáfase	Anáfase	Telófase
Controle negativo (Água destilada)	3790	84	61	41	24
Efluente diluído	3868	70	22	29	11
Efluente tratado O ₃	3955	25	17	08	05
Efluente tratado com carvão	3894	46	23	16	21
Controle positivo (<i>Bacharis trimera</i> [75g/L])	4000	00	00	00	00

Na Tabela 15, estão apresentados os dados relativos ao número de células analisadas durante o ciclo celular de *Allium cepa*, mostrando os valores dos índices mitóticos (IM) obtidos a partir das células em divisão celular (prófase, metáfase, anáfase e telófase) propriamente dita. Ressalta-se que o IM do controle negativo diferiu significativamente dos demais tratamentos e apresentou o maior valor médio, 5,54%. Esse valor está abaixo de 10%, portanto, pode ser considerado baixo, mas está entre os valores comumente encontrados através do uso do teste de *Allium cepa* por vários pesquisadores como Knoll *et al.*, 2006; Fachinetto *et al.*, 2007; Bagatini, *et al.*, 2007; Bagatini *et al.* 2008; Lubini, *et al.*, 2008. Foi possível observar que após o tratamento do efluente diluído com O₃ houve um decréscimo no valor de IM significativo ($\chi^2=110,3$) de 5,54% (controle negativo) para 1,12%.

Após o tratamento do efluente com carvão, a redução nos valores do IM foi menor que com o tratamento com o O₃ (Tabela 15). O índice mitótico reduziu de 5,54% (controle negativo) para 2,65% nesse tratamento ($\chi^2=35,63$)

A comparação dos valores de IM do efluente tratado com O₃ daquele tratado com carvão mostrou que os mesmos diferiram entre si estatisticamente ($\chi^2=25,12$). A observação dos valores de IM em porcentagem mostraram que houve decréscimo da proliferação celular do efluente diluído, bem como do efluente após tratamentos com O₃ e com carvão. Isso pode ser devido ao fato de que os tratamentos aplicados ao efluente devem ser melhor ajustados até que os valores fiquem próximos daqueles encontrados para o controle negativo. O controle positivo (Tabela 15) inibiu completamente a divisão celular, e diferiu de todos os outros tratamentos, bem como do controle negativo.

Tabela 15. Número de células em interfase e em divisão, e índice mitótico de células de radículas de *Allium cepa*.

Tratamento	Total de células	Células em interfase	Células em divisão	Índice Mitótico (%)
Controle negativo (Água destilada)	4000	3790	210	5,54 a
Efluente diluído	4000	3868	132	3,30 b
Efluente tratado O ₃	4000	3955	45	1,12 c
Efluente tratado com carvão	4000	3894	106	2,65 d
Controle positivo (<i>Bacharis trimera</i> [75g/L])	4000	4000	00	0,00 e

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente ao nível de 5%, pelo teste χ^2 .

Aberrações cromossômicas foram encontradas e estão apresentadas numericamente na Tabela 16. Houve o aparecimento de células durante as fases metáfase, anáfase e telófase com aberrações cromossômicas, e também a ocorrência de células binucleadas. Observando-se os resultados obtidos na Tabela 16 tem-se que mesmo no controle negativo em água houve a ocorrência de 8 células com aberrações cromossômicas, no entanto, esse número deveria ter se mantido após os bulbos terem sido submetidos a outros tratamentos, indicando que apesar de valores não muito elevados, houve um acréscimo significativo das aberrações cromossômicas em relação ao efluente diluído, efluente tratado com O₃ e efluente tratado com carvão. Além disso, não ocorreu nenhuma aberração cromossômica nas células submetidas ao controle negativo, pois esse inibiu totalmente a divisão celular. Como parâmetro de

comparação, para os tipos de aberrações encontradas podem ser utilizados os trabalhos de Cuchiara (2007) e Souza (2005) e Lopes-Poleza (2004) que encontraram desde simples quebras até pontes anafásicas, bem como telofásicas.

Tabela 16. Número de células em interfase e em divisão, aberrações celulares e índice percentual de células de radículas de *A. cepa* aberrantes.

Tratamento	Número de células em interfase	Número de células em divisão regular	Aberrações celulares	% de aberrações cromossômicas em relação ao número de células em divisão
Controle Negativo (água destilada)	3790	202	08 a	4
Efluente Diluído	3868	104	28 b	27
Efluente tratado com O ₃	3955	32	13 c	40
Efluente tratado com Carvão/O ₃	3894	86	20 d	23
Controle Positivo (<i>Bacharis trimera</i> [75g/L])	4000	004	00 e	00

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente ao nível de 5%, pelo teste χ^2 .

Estão entre as alterações citogenéticas, mais comuns nas células em metáfase, os cromossomos em anel e disrupções cromossômicas que se referem aos cromossomos que se soltam, perdem partes, resultando em fragmentos de cromossomos ou então se mostram na forma de cromossomos desorganizados. Na anáfase, a ocorrência de disrupção e/ou desorganização do fuso mitótico, bem como pontes anafásicas e presença de micronúcleos na telófase (VICENTINI *et al.*, 2001; FACHINETTO e TEDESCO, 2007; FISKEJÖ, 1993). Nesse trabalho foram observadas disrupções cromossômicas na metáfase (Figura 15 e 16), formação de ponte anafásica e presença de micronúcleos na telófase, bem como alterações morfológicas (Figura 17 e 18). Essas alterações observadas indicam claramente a presença de substâncias tóxicas e mutagênicas e/ou genotóxicas nas amostras do efluente. Observou-se também, alterações na estrutura dos cromossomos, indicando genotoxicidade do efluente diluído e também do efluente após o tratamento com O₃ e com carvão/O₃. Comparativamente o tratamento com O₃ é mais nocivo que o tratamento com carvão/O₃ e que o efluente sem

tratamento, quando se trata do aparecimento de aberrações cromossômicas (Tabela 16) e ambos os tratamentos do efluente podem ser considerados ineficazes para diminuição do aparecimento de aberrações cromossômicas estruturais do tipo quebras e pontes anafásicas. Porém, o IM aumentou (Tabela 15), indicando que a proliferação celular aumentou após o tratamento do efluente com carvão quando comparado com o tratamento do mesmo efluente com O_3 .

Esses resultados mostram claramente a toxicidade e também genotoxicidade do efluente diluído em relação a água destilada, devido ao aparecimento significativo de células com aberrações cromossômicas. Ressalta-se que o efluente tratado com O_3 ou com carvão/ O_3 não tem a eficácia desejada – a detoxificação do efluente, porque reduz a proliferação celular, inibindo a vida aquática e prejudicando quaisquer formas de vida silvestre no local. Além disso, o tratamento com O_3 aumenta a porcentagem de aberrações cromossômicas durante a divisão celular. Mais estudos são necessários para ajustar o tratamento ideal que permita a adequação do tratamento desse efluente minimizando danos ao ambiente.

O potencial de genotoxicidade do efluente estudado pode ser verificado nas Figuras 15, 16, 17 e 18.

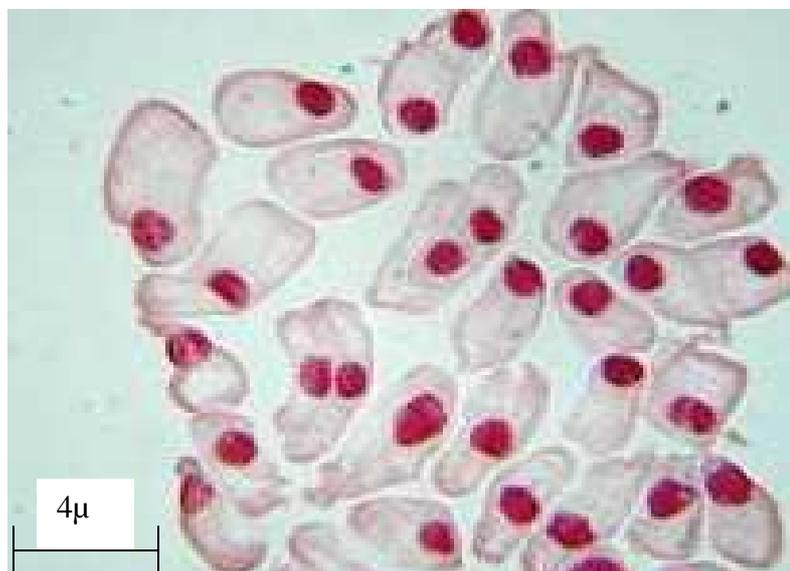


Figura 15. Células durante o ciclo celular de *Allium cepa*. Células de radículas de *Allium cepa* submetidas ao controle negativo mostrando somente células em interfase. Escala = 4μ



Figura 16. Células durante o ciclo celular de *Allium cepa*. Células de radículas de *Allium cepa* submetidas ao efluente diluído. Seta larga indicando células deterioradas e seta fina indicando ponte anafásica. Escala = 4 μ

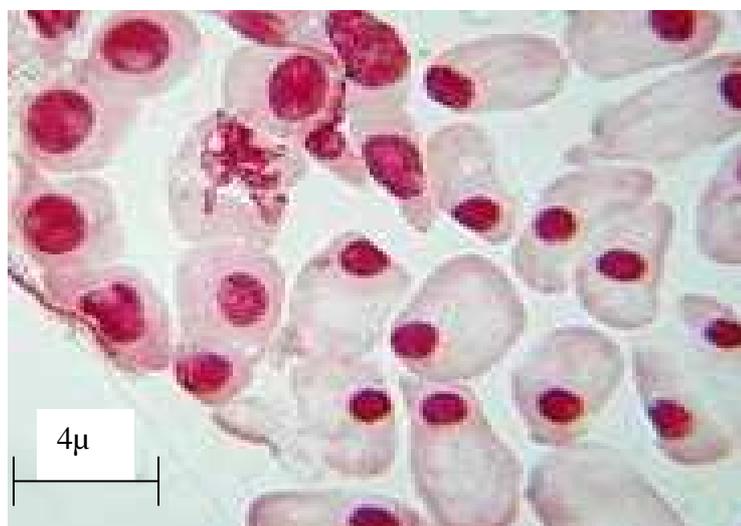


Figura 17. Células durante o ciclo celular de *Allium cepa*. Células de radículas de *Allium cepa* submetidas ao efluente tratado com O₃. Escala = 4 μ

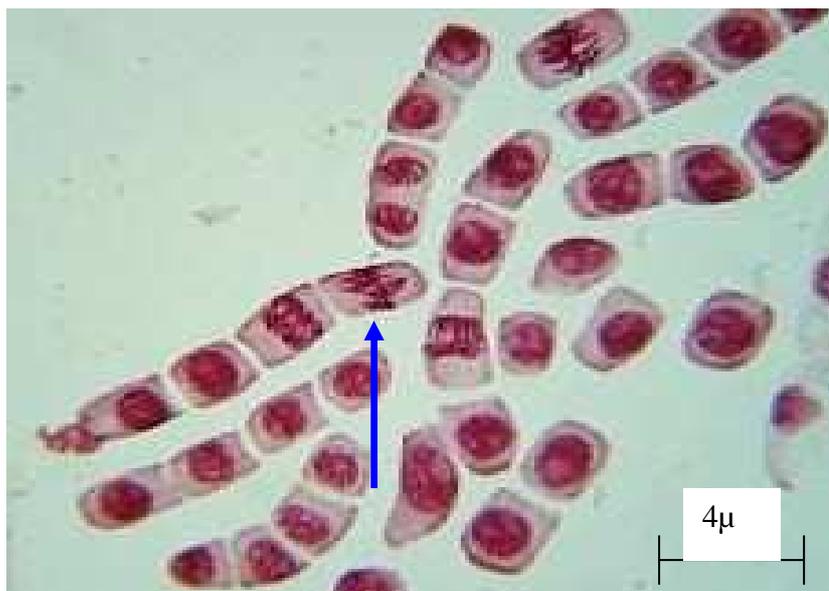


Figura 18. Células durante o ciclo celular de *Allium cepa*. Células de radículas de *Allium cepa* submetidas ao efluente tratado com carvão. Seta larga indicando uma das pontes anafásicas. Escala = 4μ

5- CONSIDERAÇÕES FINAIS

A redução dos impactos ambientais no processo de tingimento de Ágatas com corantes orgânicos pode ser alcançada com a adoção das sugestões operacionais de P + L definidas neste trabalho, pois a substituição da lavagem aquosa por meio alcoólico possibilita a menor geração de efluentes e recuperação de corante. Com o novo *layout* de disposição do processo também poderá ocorrer maior produtividade e segregação efetiva de efluentes contendo corantes orgânicos e inorgânicos, possibilitando recuperações e remediações mais efetivas.

O uso de adsorção com carvão ativado granulado também poderá proporcionar recuperação de 50% do corante residual em meio aquoso, diminuindo posteriores gastos de tratamento e ganhos de insumos. A regeneração com etanol comercial também incluiria uma rota de insumo já empregada no processo.

Quanto ao processo de remediação, a ozonização em meio alcalino foi o método mais efetivo para descolorimento dos efluentes do tingimento orgânico com Rodamina B, porém o aumento da genotoxicidade aparece como fator limitante já que houve um aumento considerável na proporção de células com aberrações cromossômicas como as pontes anafásicas. Com relação, ainda, aos efeitos genotóxicos, pôde-se perceber que houve uma inibição das mitoses nas extremidades radiculares das cebolas testes, indicando que o efluente tratado com ozônio reduz a capacidade de desenvolvimento dos vegetais. Também, o comportamento não-biodegradável e ecotoxicidade não foram atenuadas, pois a oxidação parcial, sem redução significativa de DQO, demonstra que a extensão de oxidação terá de ser aumentada. Pesquisas de aplicações em condições mais drásticas e outros POAs, poderão resolver este problema.

6- REFERÊNCIAS

- AL-SABTI, K.; KURELEC, B., Chromosomal aberrations in onion (*Allium cepa*) induced by water chlorination by-products, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer New York, v.34, n.1 / December, 1985.
- ARRIGONI, O., Ascorbate system in plant development. *Journal of Bioenergetics and Biomembranes*, Springer Netherlands, v.26, n.4 / August, 1994.
- AYRES, M.; AYRES JR., M., BioEstat 3.0: aplicações estatísticas nas áreas das ciências biológicas e médicas. Belém, Sociedade Civil Mamiraua; Brasília, CNPq, 2003. 291p.
- BAGATINI, M. D.; SILVA, A. C. F.; TEDESCO, S. B. Uso do sistema teste de *Allium cepa* como bioindicador de genotoxicidade de infusões de plantas medicinais. *Rev. bras. farmacogn.*, Set 2007, v.17, n.3, p.444-447.
- BAGATINI, M. D.; VASCONCELOS, T. G.; LAUGHINGHOUSE IV, H. D.; MARTINS, A. F.; TEDESCO, S. B., Biomonitoring Hospital Effluents By *Allium cepa* L. Test. *Bulletin of environmental toxicology and contamination*, 2008.
- BARROS, A. L.; PIZZOLATO, T. M.; CARISSIMI, E.; SCHNEIDER, I. A. H. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process, *Minerals Engineering*, v.19, n.1, January 2006, p.87-90.
- BRASIL, Resolução do CONSEMA Nº. 128/06, Secretaria de Saúde e Meio Ambiente/RS, Disponível em: <http://www.aquafлот.com.br/legislacao.html>. Acesso em 10/03/2008.
- CABRERA, G. L.; RODRIGUEZ, D. M. G., Genotoxicity of soil from farmland irrigated with wastewater using three plant bioassays. *Mutat Res*, 426: 211–214, 1999.
- COSTA, R. M. A.; MENK, C. F. M., Biomonitoramento de mutagênese ambiental. *Biotecnologia: Ciência & Desenvolvimento*, ano 2, n.12, p.24-26, 2000.

- CUCHIARA, C. C. *et al*, Efeito antiproliferativo dos extratos aquosos de Mamona (*Ricinus communis* L.), *Revista Brasileira de Biociências*, Porto Alegre, v.5, supl.2, p.639-641, jul. 2007.
- DA SILVA, L. G.; MARTINS, I. C. M. Avaliação de Impactos Ambientais decorrentes das atividades de empresa ceramista. In: 23º. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande/MS: ABES, 2005. p.1-8.
- DE SERRES, F. J., Higher plants as effective monitors of environmental mutagens. *Mutation Research* [MUTAT. RES.]. v. 270, n.1, p.1-2, 1992.
- DOS SANTOS, L. M., *Avaliação Ambiental dos Processos Industriais*, 1ª edição, editora ETEFOP, MG, Ouro Preto, 2002.
- ECKENFELDER JR, W. W. *Industrial Water Pollution Control*, 2ª ed, McGraw-Hill, (1989), 400 p.
- EL-SHAHABY, A. O.; ABDEL MIGID, H. M.; SOLIMAN, M. I.; MASHALY, I. A. 2003. Genotoxicity screening of industrial wastewater using the *Allium cepa* chromosome aberration assay. *Pakistan Journal of biological sciences* v.6, n.1, p.23-28.
- FACHINETTO, J. M.; TEDESCO, S. B., Estudo da genotoxicidade dos extratos de *Baccharis trimera* sobre o ciclo celular de *Allium cepa* (CEBOLA). *Jornada Acadêmica Integrada*, UFSM, SANTA MARIA, RS, 2007.
- FACHINETTO, J. M.; BAGATINI, M. D.; SILVA, A. C. F.; TEDESCO, S. B., Efeito antiproliferativo das infusões de *Achyrocline satureioides* DC (Asteraceae) sobre o ciclo celular de *Allium cepa*. *Rev. bras. farmacogn.*, Mar 2007, v.17, n.1, p.49-54.
- FERNANDES, S., Large AZFc Deletion Removes DAZ3/DAZ4 and Nearby Genes from Men in Y Haplogroup N. *The American Journal of Human Genetics*, Volume 74, Issue 1, p.180 - 187 S, 2003.
- FISKESJÖ, G., The *Allium* test as a standard in environmental monitoring. *Hereditas*, v.102, p.99-109, 1985.
- FISKESJÖ, G. The *Allium* test. In: wastewater monitoring. *Environmental Toxicology and Water Quality*, v.8, p.291-298, 1993.
- FLAMM, D. T., Analysis of ozone at low concentrations with boric acid buffered. *Environmental Science Technology* , v.11, p.978-983, 1977.
- GADANO, A.; GURNI, A.; LÓPEZ, P.; FERRARO, G.; CARBALLO, M., In vitro genotoxic evaluation of the medicinal plant *Chenopodium ambrosioides*. *L. J. Ethnopharmacol* v.81, p.11-16, 2002.

- GROVER, I. S.; KAUER, S., Genotoxicity of wastewater samples from sewage and industrial effluent detected micronucleus assays, *Mutation Res.*, v.426, p.183-188, 1999.
- GUERRA M.; LOPES M. J. S., Como observar cromossomos - *Um guia de técnicas em citogenética vegetal, animal e humana*. 1. Ed. FUNPEC, Ribeirão Preto, 2002, 131 p.
- HUBERMAN, L. *História da Riqueza do Homem*, 21ª ed., Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1986, p.313.
- KADIRVELU, K. *et al.* Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies, *Chemosphere*, 60 (2005) 1009-1017.
- KHANKHASAEVA, S. T. S.; BRYZGOLOVA, L. V.; DASHNANZILOVA, E. TS.; RYAZANTSEV, A. A., Fe-Montmorillonites in the Reaction of Organic Dyes Oxidation, *Chemistry for Sustainable Development*, 12 (2004), 713-717.
- KNOLL, M. F.; SILVA, A. C. F.; TEDESCO, S. B.; CANTO-DOROW, T. S., Effects of *Pterocaulon polystachyum* DC. (Asteraceae) on onion (*Allium cepa*) root-tip cells. *Genet. Mol. Biol.*, 2006, v.29, n.3, p.539-542.
- LEVAN, A., The effect of colchicine on root mitosis in *Allium*, *Hereditas* 24:471-486, 1938.
- LOBO, E. A.; RATHKE, F. B.; BRENTANO, D. M., Ecologia aplicada: O caso dos produtores de tabaco na Bacia Hidrográfica do Rio Pardinho, RS, Brasil, p.41-68 In Etges, V. E.; FERREIRA, A. F. (org). A produção de tabaco: Impacto no Ecossistema e na Saúde Humana na Região de Santa Cruz do Sul, RS, Brasil. Santa Cruz do Sul. EDUNISC, 2006.
- LOPES-POLEZA, S. C. G.; CESTARI, M. M.; FENOCCHIO, A. S., Avaliação do efeito do metilmercúrio (CH_3Hg^+) em *Hoplias malabaricus* através da frequência de Aberrações Cromossômicas e dos ensaios cometa e Micronúcleo, *Dissertação de Mestrado*, Pós-Graduação em Genética da Universidade Federal do Paraná, 2004.
- LUBINI, G.; FACHINETTO, J.; LAUNGHINGHOUSE IV, D.; PARANHOS, J.; SILVA, A. C. F.; TEDESCO, S. B. Extracts effected mitotic division in root-tip meristematic cells. *Biologia*, Brastilava, 2008.
- McDOUGALL, F.; WHITE, P.; FRANKE, M.; HINDLE, P., *Integrated solid Waste management: A Life Cycle Inventory*, Blackwell Publishing, 2001.
- METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4. ed. New York: McGraw Hill, 2003. 1819 p. ISBN 0-07-041878-0.

- 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.
- RANK, J.; NIELSEN, M. H., Evaluation of the *Allium cepa* anaphase-telophase test in relation to genotoxicity screening of industrial wastewater. *Mutation Research*. Amsterdam, v. 312, n.1, p. 17-24, Feb. 1994.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative *Bioresource Technology*, v.77, n.3, May/2001, p.247-255.
- SENGER, A. M. Tratamento de Efluente das Indústrias De Beneficiamento De Pedras Preciosas, *Trabalho de Conclusão de Curso*, UFRGS, 2005.
- SILVA, J.; FONSECA, M. B., Estudos Toxicológicos no Ambiente e na Saúde Humana. In: SILVA, J., ERDTMANN, B., HENRIQUES, J.A.P. (org.). *Genética Toxicológica*. Porto Alegre: Alcance, 2003, p.70-84.
- SILVA, J.; HEUSER, V.; ANDRADE, V., Biomonitoramento Ambiental. In: SILVA, J.; ERDTMANN, B.; HENRIQUES, J. A. P. (org.), *Genética Toxicológica*. Porto Alegre: Alcance, 2003, p.166-180.
- SILVA, J.; ERDTMANN, B.; HENRIQUES, J. A. P. (org.). *Genética Toxicológica*. Porto Alegre, ed. Alcance, 2003, p.70-74.
- SILVA, R. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H., Avaliação da perda da coloração artificial de Ágatas, *Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v.60,n.3, p.477-482, jul-set. 2007.
- SOUZA, S. A. M. et al, Atividade alelopática e citotóxica do extrato daquoso de Espinheira-Santa (*Maytenus ilicifolia* Mart. Ex Reiss.), *Publ. UEPG Ci. Biol. Saúde*, Ponta Grossa, 11 (3/4), p.7-14, set./dez. 2005.
- TEIXEIRA, R. O.; CAMPAROTO, M. L.; MANTOVANI, M. S.; VICENTINI, V. E. P., Assesment of two medicinal plants *Psidium guajava* L. and *Achillea millefolium* L., in *in vitro* and *in vivo* assays. *Genetics and Molecular Biology* v.26, n.4, p.551-555, Brasil, 2003.
- TOSIK, R.; JÓ WIAK, A.; MITROS, M., Application of oxidation process with the use of H₂O₂ and NaClO to dyes aqueous solutions, *Annales universitatis mariae curie - skłodowska kalublin – Polonia*, v.lix, 6 sectio aa, 2004.
- VICENTINI, V. E. P.; CAMPAROTO, M. L.; TEIXEIRA, R. O.; MANTOVANI, M. S., *Averrhoa carambola* L., *Syzygium cumini* (L.) Skeels and *Cissus sicyoides* L.: medicinal herbal tea effects on vegetal and test systems. *Acta Scientiarum*, v.23, n. 2, p.593-598,

www.zytologie-online.net/images/mitose.jpg, Acessado em 19/05/2008.

www.colegioweb.uol.com.br/biologia/divisao-celular_2 , Acessado em 19/05/2008.

www.feninjer.com.br/action/pt/imprensa/3_release38, Acessado em 04/05/2008, Nicole Amboni – Gerente de Informações.

www.museumin.ufrgs.br/minmercadodegemas.html, Acessado em 16/05/2007.

www.soledade.com.br, Acessado em 16/05/2007.

www.soledaders.com.br, Acessado em 16/05/2007.

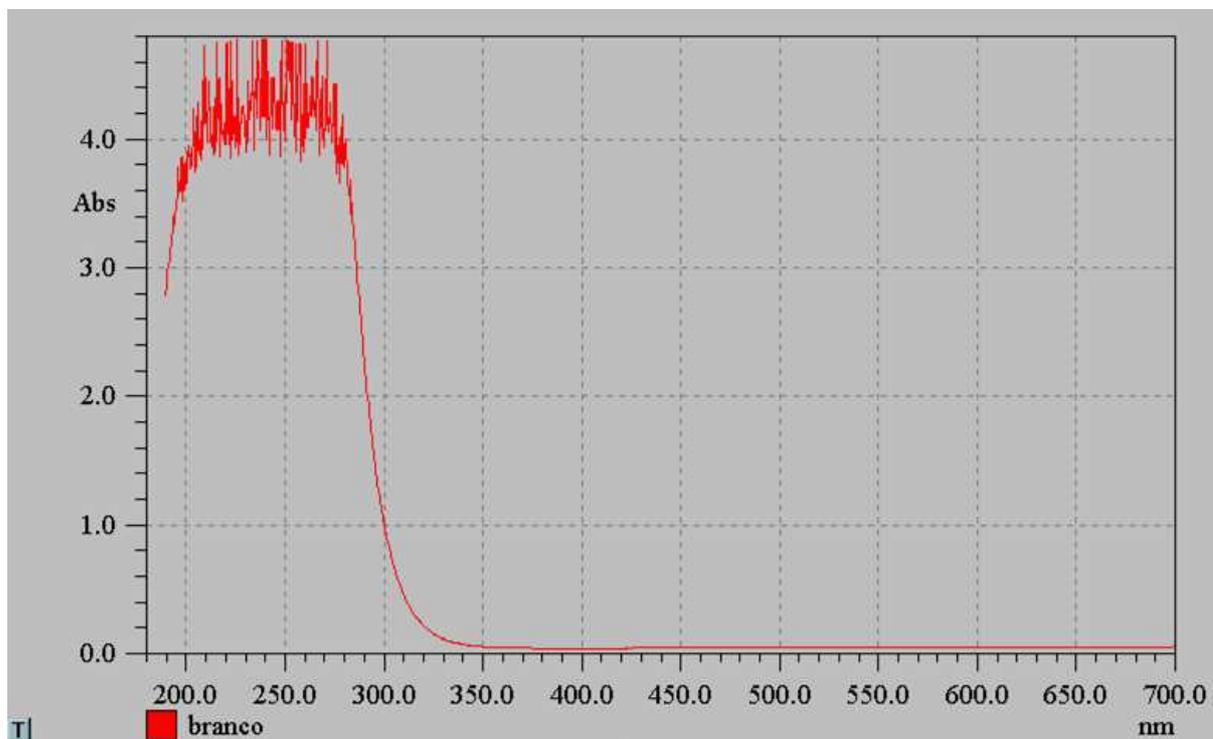
www.almg.gov.br/not/bancodenoticias/Not_684178.asp, Acessado em 25/04/2008 - Responsável pela informação: Assessoria de Comunicação – (31) 2108 7715.

www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/is_g3_29.pdf, Acessado em 25/04/2008. Editoriais: GESIS/AO2 - Maria Lúcia A. de Andrade. Fone: (21) 3277 7184. 2001.

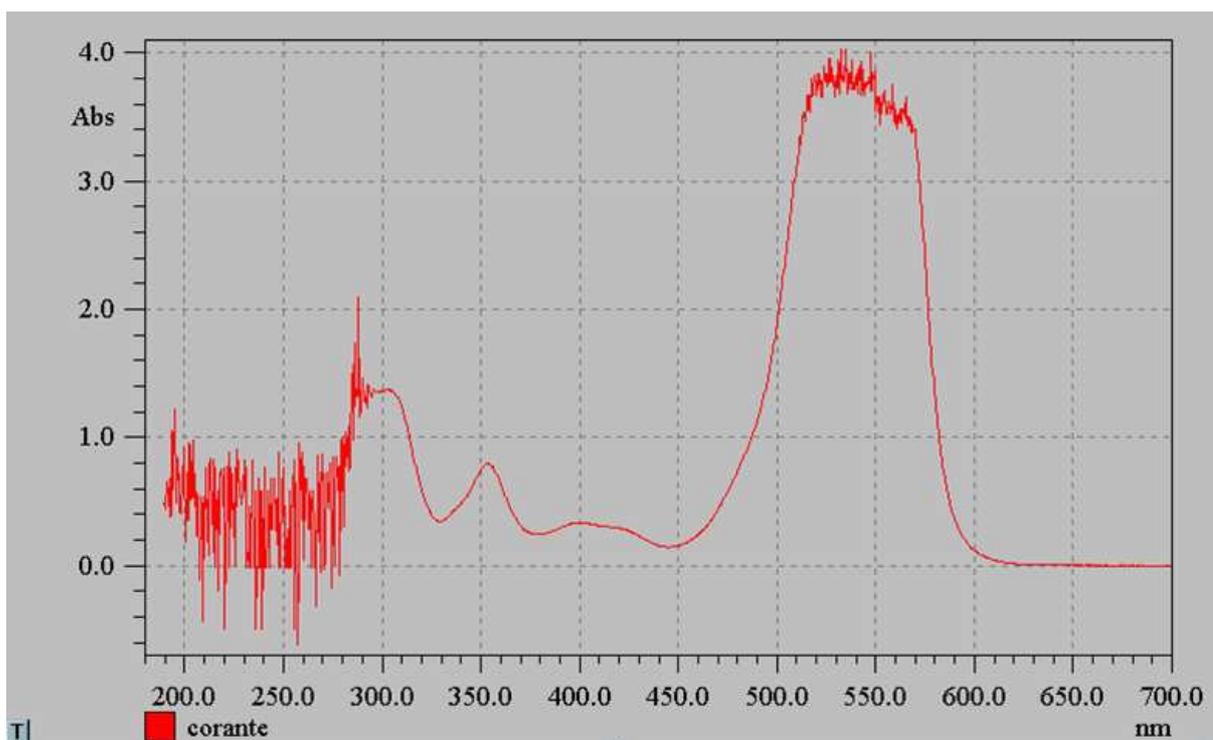
ZOLLINGER, H., *Color Chemistry Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH, Weinheim, Germany, 1987.

ANEXOS

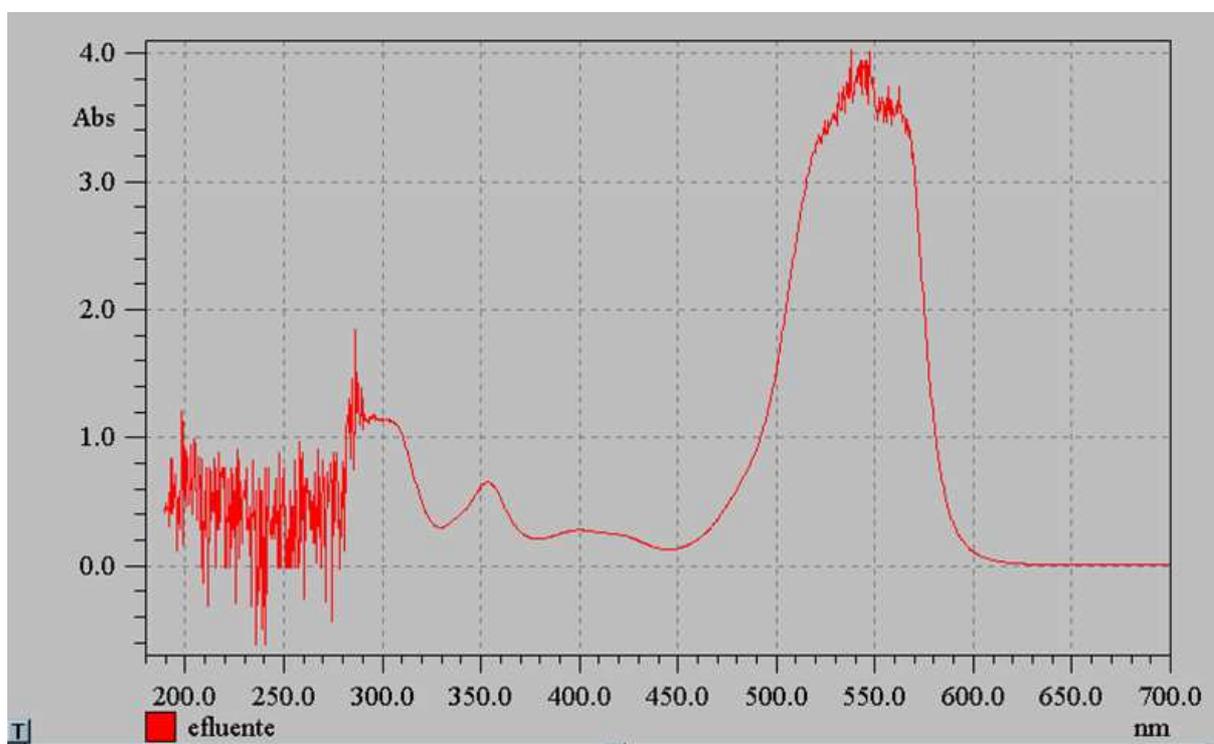
ANEXO III – ESPECTRO DE ULTRAVIOLETA NA REGIÃO UV/VISÍVEL DA ÁGUA



ANEXO IV – ESPECTRO DE ULTRAVIOLETA NA REGIÃO UV/VISÍVEL DO CORANTE RODAMINA B



ANEXO V – ESPECTRO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA DO EFLUENTE DE TINGIMENTO DAS ÁGATAS COM UV/VISÍVEL.



ANEXO VI – TESTES DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

Adsorção Com 5 g/L de Carvão Ativo Macerado

Tempo (min)	0	10	20	30	40	50	60
Absorvância	0,262	0,338	0,138	0,163	0,083	0,062	0,022
pH	10	10	10	10	10	10	10

Adsorção Com 10 g/L de Carvão Ativo Macerado

Tempo (min)	0	10	20	30	40	50	60
Absorvância	0,271	0,131	0,238	0,098	0,184	0,163	0,111
pH	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5

Adsorção Com 20 g/L de Carvão Ativo Macerado

Tempo (min)	0	10	20	30	40	50	60
Absorvância	0,259	0,081	0,044	0,065	0,065	0,111	0,047
pH	10	10	10	10	10	10	10

Experimento com 20g/L de CA em Efluente Real

Tempo (min)	0	20	40	60
Absorvância	0,005	0,004	0,004	0,004
pH	9,4	9,4	9,4	9,4

ANEXO II – Quadro 1 – MATRIZ DE INTERAÇÕES.

Fases	Atividades Impactantes	Meio Abiótico (Físico)										Meio Biótico				Meio Antrópico								
		Ar			Recursos Hídricos				Recurso Edáfico			Fauna		Flora		Econômico Local	Infra-estrutura	Tecnologia	Qualidade de Vida	Saúde	Desenvolvimento Regional	Paisagismo	Qualidade do Produto Final	
		Material Particulado	Ruído	Gases	Cor	Turbidez	Toxicidade	Assoreamento	pH	Compactação	Erosão	Fertilidade	Base Genética	Redução do habitat Natural	Composição Florística									Redução do Habitat Natural
Estoque de matéria-prima	Tráfego de veículos de carga de pedras e toras de madeira.	N, D, L, C, Y, S.	N, I, L, C, Y, S.	N, I, L, C, Y, S.	---	---	---	---	---	N, D, L, O, A, V.	---	---	---	---	N, I, L, M, T, V.	N, I, L, M, T, V.	P, I, R, O.	---	N, D, L, M, Y, V.	N, D, L, M, Y, V.	N, D, L, M.	---	N, D, L, T, V.	P, D, R.
Preparo da matéria-prima	Britagem – quebra dos geodos inteiros em fragmentos menores e pontiagudos.	N, D, L, C, A, V.	N, D, L, O, Y, S.	---	---	---	---	N, I, L, M, A, V.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	N, D, L, V.	N, D, L, O, A, S.	N, D, L, O, A, S.	---	---	P, D.
	Rolagem – quebra das pontas menores dos fragmentos resultantes da britagem, arredondando os fragmentos.	N, D, L, C, A, V.	N, D, L, C, Y, V.	---	---	---	---	N, I, L, M, A, V.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	N, D, L, M, A, V.	N, D, L, O, A, S.	---	---	P, D.
	Lixamento com substância abrasiva e posterior enxágüe com água.	---	N, D, L, Y, V.	---	N, D, L, C, Y, V.	N, D, L, C, Y, V.	---	N, D, L, M, A, V.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	N, D, L, M, A, V.	---	---	---	P, D.
Etapas da Manufatura	Tingimento com corantes específicos.	---	---	N, D, L, C, Y, V.	N, D, R, C, Y, V.	N, D, L, C, Y, V.	N, D, R, C, Y, V.	---	N, D, R, C, Y, V.	---	---	---	N, D, R, M, T, V.	N, D, L, M, T, V.	N, D, L, M, T, V.	N, D, L, M, T, V.	P, D, E, C, A.	---	P, D, R.	N, D, R, C, T, V.	N, I, L, M, T, S.	P, D, R, C.	N, D, R, C, Y, V.	P, D.

	Lavagem com água a fim de retirar as sobras de corantes na superfície das pedras.	---	---	---	N, D, R, C, Y, V.	N, D, L, C, Y, V.	N, D, L, C, V.	---	N, D, L, C, Y, V.	---	---	---	N, D, R, M, T, V.	---	---	---	N, D, L, C, Y, V.	N, D, L, M, A, S.	---	N, D, R, C, T, V.	P, D.			
	Aquecimento para ativar cores específicas.	N, D, L, A, V.	---	N, D, R, A, S.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	N, I, L, M, A, R.	N, D, L, C, T, V.	---	---	P, D, R.
	Parafinamento para dar acabamento e brilho.	---	---	N, D, L, Y, V.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	P, D, L.	---	---	N, D, L, Y, V.	N, D, L, T, V.	---	---	P, D.
Finalização dos Processos	Embalagem dos produtos.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	P, D, L.	---	---	---	---	---	---	P, D.
	Expedição e distribuição do produto pronto.	N, D, R, C, T, S.	N, D, R, C, T, S.	N, D, R, T, S.	---	---	---	---	---	N, D, L, M, T, V.	---	---	---	---	---	---	P, D, E.	---	---	P, D, R.	---	P, D, R, O, T.	---	P, D, R.

Legenda: P – positivo, N – negativo, D – direto, I – indireto, L – local, R – regional, E – estratégico, C – curto prazo, M – médio prazo, O – longo prazo, T – temporário, Y – cíclico, A – permanente, V – reversível, S – irreversível.

