



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Degradação do corante Vermelho Ácido 357 por ozonização

Autora: Mariane Goulart de Menezes

Orientadoras: Mariliz Gutterres Soares

Caroline Borges Agustini

Porto Alegre, novembro de 2021

Autora: Mariane Goulart de Menezes

Degradação do corante Vermelho Ácido 357 por ozonização

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Mariliz Gutterres Soares

Caroline Borges Agustini

Banca Examinadora:

Marla Azário Lansarin, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Bruna dos Santos Boll, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço às professoras Mariliz e Caroline pela oportunidade de realizar meu Trabalho de Conclusão no LACOURO. Obrigada pelas orientações, pela disponibilidade e pela cordialidade. Obrigada à Catarine pelos auxílios na realização dos experimentos.

Agradeço aos meus pais Vera e Valdir por todo o apoio de sempre. Obrigada por incentivarem meus estudos desde pequena, obrigada pelo apoio e pelo suporte em todas as minhas escolhas.

Agradeço aos amigos que fiz na UFRGS pela parceria dentro e fora da vida acadêmica, vocês fizeram estes anos mais leves e alegres.

Agradeço aos professores e servidores da UFRGS por todos os ensinamentos e dedicação, em especial aos do Departamento de Engenharia Química.

RESUMO

No processamento do couro a etapa de acabamento molhado visa dar características específicas a pele curtida, para isto, envolve o uso de água e produtos químicos, dentre eles os corantes, gerando efluentes complexos e com cor. A presença de corantes dificulta o tratamento do efluente de acabamento molhado por métodos convencionais. Desta forma, tem-se buscado desenvolver e aperfeiçoar métodos avançados de tratamento deste efluente. Neste trabalho foi estudada a degradação de um corante utilizado na indústria coureira, o Vermelho Ácido 357, por meio da ozonização. Foi verificada a influência de três fatores controláveis sobre a degradação do corante e sobre a redução do carbono orgânico total (COT) após a exposição de soluções aquosas do corante ao ozônio por 30 minutos. Os fatores controláveis, estudados em dois níveis cada, foram: concentração inicial de corante (167 mg/L e 333 mg/L), pH (ajustado para pH 4 e sem ajuste de pH) e presença de bicarbonato de sódio (ausência e 60 mg/L). Os níveis foram escolhidos observando características esperadas para efluentes da etapa de acabamento molhado do couro. Considerando um planejamento fatorial do tipo 2^k , foram realizados 8 experimentos em duplicata. A degradação do corante foi avaliada por análise espectrofotométrica e a redução de COT utilizando um analisador de carbono modelo TOC-L da marca Shimadzu. Através de uma análise de variância, os três fatores controláveis se mostraram estatisticamente influentes na degradação do corante, com confiança de 95%. Para a redução de COT apenas o fator pH se mostrou estatisticamente influente, com mesmo intervalo de confiança. Dentre os experimentos realizados, a maior degradação de corante após 30 minutos de ozonização foi de $91,17 \pm 1,99$ % para aquele que continha 167 mg/L de corante, pH neutro (ou sem ajuste) e na ausência de bicarbonato. Para a redução de COT, o melhor resultado foi de $4,06 \pm 1,69$ % para o experimento que continha inicialmente 167 mg/L de corante, pH neutro (sem ajuste) e presença de bicarbonato. Os resultados mostram que é possível degradar o corante Vermelho Ácido 357 através a ozonização. Embora tenha sido obtido um bom resultado para a degradação do corante, os resultados para a redução de COT mostram que nestas condições a mineralização do corante é pequena, ou seja, há a presença de subprodutos incolores da degradação da molécula do corante Vermelho Ácido 357.

Palavras-chave: corante, couro, descoloração, ozonização

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processamento do couro.	4
Figura 2: Estruturas ressonantes da molécula de ozônio.	8
Figura 3: Mecanismos de ação do ozônio.	8
Figura 4: Reação de cicloadição do ozônio.	9
Figura 5: Estrutura química do corante Vermelho Ácido 357.....	14
Figura 6: Montagem do experimento.	17
Figura 7: Experimentos 1 a 8 realizados, numerados na imagem. O primeiro tubo de cada imagem mostra a amostra inicial, seguido por amostras coletadas nos tempos de 2, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos.....	19
Figura 8: Espectrofotometria de varredura para o corante Vermelho Ácido 357.....	20
Figura 9: Degradação do corante em função do tempo para os 8 experimentos.	21
Figura 10: Efeito individual dos fatores controláveis sobre a degradação do corante.	23
Figura 11: Efeito das interações entre dois fatores sobre a degradação do corante.	24
Figura 12: Varredura de absorbância no espectro para a condição inicial e final do melhor experimento.	25
Figura 13: Efeito individual dos fatores controláveis sobre a redução de COT.	26
Figura 14: Efeito da interação AC sobre a redução de COT.	27
Figura A.1: Curva de calibração para o corante Vermelho Ácido 357	31
Figura B.1: Degradação do corante para o experimento 3 estendido no tempo.	32
Figura B.2: Degradação do corante para o experimento 4 estendido no tempo.	32
Figura B.3: Varredura de absorbância no espectro para o experimento 3 estendido.	33
Figura B.4: Varredura de absorbância no espectro para o experimento 4 estendido.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial de oxirredução de oxidantes.	11
Tabela 2: Trabalhos envolvendo ozonização de corantes.	12
Tabela 3: Trabalhos envolvendo o corante Vermelho Ácido 357 realizados no LACOURO. ...	13
Tabela 4: Experimentos realizados.	15
Tabela 5: Resultados para degradação de corante após 30 minutos.	21
Tabela 6: Teste de hipóteses para remoção de corante.....	22
Tabela 7: Resultados para redução de COT após 30 minutos.	25
Tabela 8: Teste de hipóteses para a redução de COT.....	26
Tabela B.1: Proposta de formulação para a etapa de acabamento molhado.	34

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Indústria coureira	3
2.2	Tingimento de couros	5
2.3	Remoção de cor de efluentes	6
2.4	Ozonização	7
2.4.1	Breve histórico do ozônio	7
2.4.2	Características do ozônio	7
2.4.3	Ozonização em meio aquoso	8
2.4.4	Fatores que influenciam na eficiência da ozonização	11
2.5	Ozonização de corantes	12
2.6	Trabalhos do LACOURO envolvendo o corante Vermelho Ácido 357	13
3	Materiais e Métodos	14
3.1	Corante Vermelho Ácido 357	14
3.2	Planejamento experimental	15
3.3	Escolha dos níveis dos fatores estudados	15
3.4	Aparato experimental	16
3.5	Espectrofotometria	17
3.6	Carbono orgânico total	18
4	Resultados e discussão	19
4.1	Degradação do corante	19
4.1.1	Espectrofotometria de varredura do corante Vermelho Ácido 357	20
4.1.2	Degradação do corante ao longo do tempo	20
4.1.3	Análise estatística da degradação de corante	21
4.1.4	Melhor condição para a degradação do corante	24
4.2	Remoção de carga orgânica	25
4.3	Limitações do trabalho	27
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	28
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	28
	REFERÊNCIAS	29
	APÊNDICE A	31
	APÊNDICE B	32
	ANEXO A	34

1 Introdução

A indústria coureira é responsável pela transformação de pele verde ou salgada em couro acabado. O processamento do couro possui diversas etapas e gera grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos. O efluente da etapa de acabamento molhado, em especial, caracteriza-se pela diversidade de substâncias presentes, tendo em vista a vasta gama de propriedades e acabamentos possíveis de serem dados à pele curtida. Na composição deste efluente estão presentes corantes, surfactantes, desacidulantes, óleos, taninos sintéticos e naturais, entre outras substâncias (Piccin, 2013).

Corantes sintéticos trazem um problema adicional aos efluentes, pois são de difícil degradação e mesmo traços destes compostos conferem cor. A presença de cor em efluentes despejados na natureza reduz a penetração de luz em rios e lagos e, desta forma, afeta as atividades fotossintéticas da flora aquática, interferindo também na disponibilidade alimentar para organismos aquáticos (Malik e Grohmann, 2012). Os corantes mais usados pela indústria coureira são os azóicos: estima-se que de 90 a 95% dos couros produzidos no mundo sejam tingidos com este tipo de corante (Ortiz-Monsalve, 2015). Os corantes azóicos são conhecidos por resistirem à biodegradação em condições aeróbias e a sua recalcitrância é atribuída à presença da ligação azo (-N=N-) e de grupos sulfonados, que são consideradas xenobióticos (Pinheiro et al., 2004; Bafana et al., 2011). Corantes azóicos são considerados tóxicos para organismos aquáticos como algas, peixes e crustáceos, principalmente devido à formação de aminas aromáticas em sua degradação. Diversas aminas aromáticas apresentam alto grau de toxicidade aguda e crônica (Bafana et al., 2011).

O tratamento de efluentes de curtume usualmente compreende as fases de pré-tratamentos com separação física, tratamentos físico-químicos, biológicos e sedimentação. No entanto, apesar de serem eficientes na remoção de carga orgânica estes tratamentos tendem a ser ineficientes na remoção de substâncias recalcitrantes, como é o caso dos corantes (Piccin, 2013). Desta forma, tem-se buscado desenvolver e aperfeiçoar métodos avançados de tratamento de efluentes como ozonização, membranas, fotocatalise e adsorção. Neste contexto, o grupo de pesquisas do LACOURO (Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente), do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, vem desenvolvendo pesquisas visando o tratamento de efluentes coureiros contendo corantes. Um destes corantes é o Vermelho Ácido 357, cuja remoção foi estudada por meio da adsorção

(Piccin, 2013; Gomes, 2014), por fungos de podridão branca (Ortiz-Monsalve, 2015) e por associação de processos de coagulação-floculação/adsorção e coagulação-floculação/ozonização (Mella et al., 2018).

A ozonização tem se revelado uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo corantes. Diversos estudos vêm sendo realizados utilizando o ozônio para degradar corantes têxteis e coureiros (Bonfante de Carvalho et al., 2018; Costa, 2019; Preethi et al., 2009; Silva, 2006; Tehrani-Bagha et al., 2010). Alguns estudos avaliaram a influência da presença de eletrólitos na degradação de corantes têxteis (Silva, 2006; Tehrani-Bagha et al., 2010), no entanto, não se observaram estudos que avaliassem a influência de eletrólitos presentes em efluentes de acabamento molhado da indústria coureira.

O objetivo deste trabalho é estudar a ozonização de soluções aquosas do corante Vermelho Ácido 357. Será verificado se os fatores variáveis concentração inicial de corante, pH inicial e presença de bicarbonato influenciam nas variáveis resposta degradação de corante e redução de carbono orgânico total (COT) após 30 minutos ozonização. O bicarbonato é um eletrólito usualmente presente no efluente de acabamento molhado, pois é utilizado na formulação do banho como desacidulante.

2 Revisão Bibliográfica

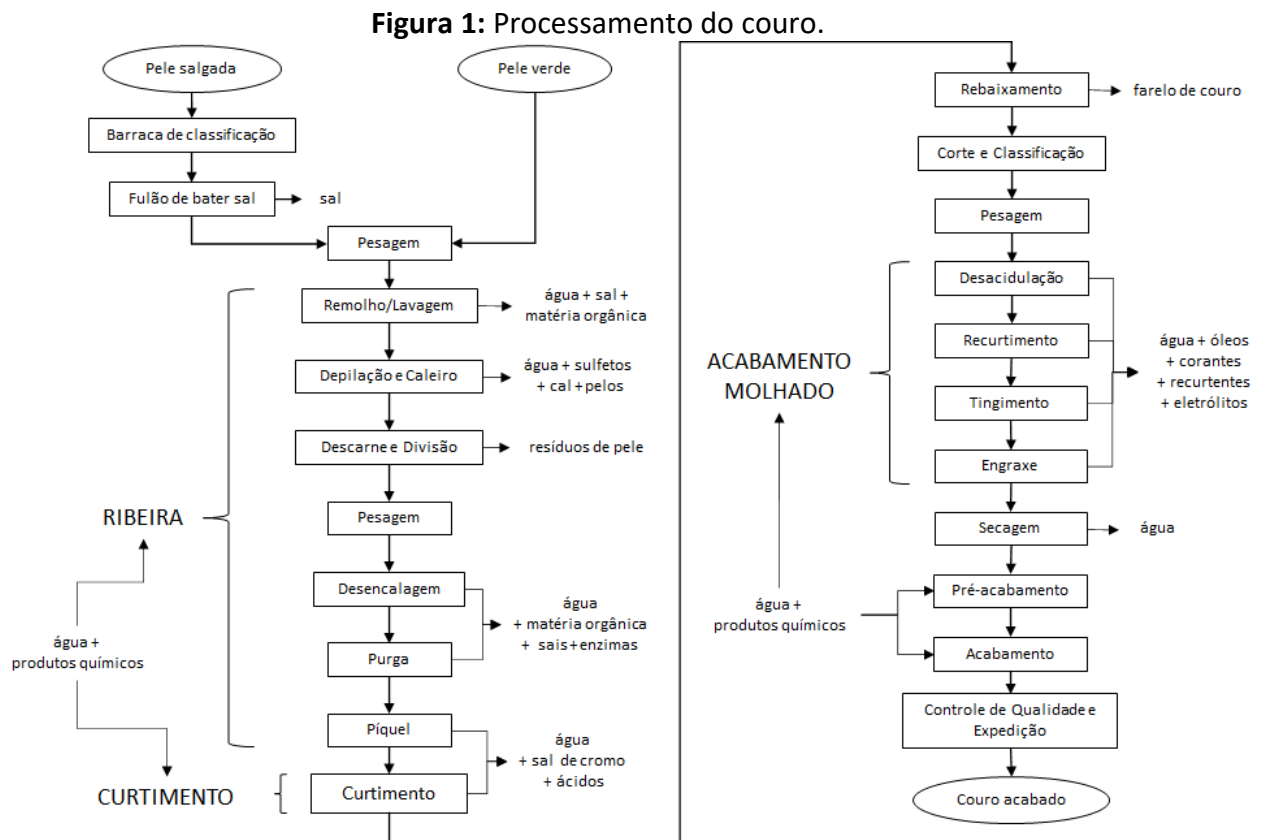
Este capítulo traz uma revisão bibliográfica a respeito dos temas envolvidos neste trabalho. Inicialmente é abordado o processamento do couro, com foco na fase de acabamento molhado. Dentro do acabamento molhado é dado enfoque ao tingimento de couros, abordando aspectos sobre o efluente gerado e seus possíveis tratamentos. Posteriormente, é apresentada a ozonização e suas vias reacionais, além da sua aplicação na degradação de corantes. Ao fim, são trazidas informações sobre pesquisas envolvendo o corante Vermelho Ácido 357 realizadas no LACOURO.

2.1 Indústria coureira

O couro é a pele animal transformada em um material estável e imputrescível. Atualmente, é considerado um material nobre e é utilizado para a confecção de diversos artefatos como calçados, acessórios, roupas e estofados. A utilização da pele animal pelo homem vem desde a pré-história (Gutterres, 2020a). Inicialmente, a transformação da pele se dava de forma rudimentar, ao longo da história foram desenvolvidas técnicas de transformação da pele animal que evoluíram para processos consolidados e eficientes, permitindo a obtenção de couros com diversas características e acabamentos.

Um levantamento publicado em 2017 mostrou que existiam naquele ano 260 curtumes em atividade no Brasil, distribuídos por todas as regiões do país, mas concentrados nas sul e sudeste, sendo o Rio Grande do Sul o Estado com o maior número. Este mesmo estudo mostrou que, do total de unidades produtivas do país, 51,2% eram produtoras de couro acabado, 30,4% de couro semiacabado e 18,5% de couro curtido, além disso, mostrou que o curtimento ao cromo ainda é o mais comum, sendo o processo utilizado por 95,4% dos curtumes brasileiros (CICB, 2017). O Brasil possui o maior rebanho bovino do mundo (Aragão e Contini, 2021) e é o terceiro maior exportador de couro. Os seus maiores compradores são a China, o México, a Itália e os Estados Unidos (Conseil National du Cuir - France, 2020). Em 2018, 79% da produção coureira do Brasil foi destinada à exportação, trazendo ao País cerca de 1,4 bilhão de dólares (CICB, 2019). O segmento coureiro é responsável por cerca de 30 mil empregos diretos no país (CICB, 2019), o que mostra sua relevância econômica e social.

O processamento do couro é dividido em três grandes fases conhecidas como ribeira, curtimento e acabamento (Gutterres, 2020b). A ribeira é a fase que compreende operações de limpeza e preparação da pele para o curtimento como o remolho, a depilação, o caleiro, o descarne, a desencalagem, a purga e o píquel. Já o curtimento envolve o uso de substâncias com poder curtente, ou seja, que têm capacidade de reagir com o colágeno da pele e transformá-la em couro, tornando a pele imputrescível e estabilizando química e hidrotermicamente a estrutura do colágeno (Piccin, 2013). A fase de acabamento molhado visa dar características específicas para o couro final e é composta por operações como a desacidulação, o recurtimento, o engraxe e o tingimento. A fase de acabamento final visa conferir ao couro características como maciez, toque, lisura e correção da flor, além de ser possível conferir brilho, efeitos de cor e texturas. A Figura 1 traz um esquema genérico da sequência de processos envolvidos no curtimento do couro, mostrando também os resíduos gerados.



Fonte: Elaborado pela autora a partir de Gutterres (2020a,b,c) e Piccin (2013).

A indústria coureira gera resíduos complexos e diversificados. Existem etapas mecânicas que geram resíduos sólidos e etapas em meio aquoso realizadas em fulões (reatores cilíndricos

com movimento de rotação) que produzem resíduos líquidos devido às várias trocas e descartes de banhos. A etapa de acabamento molhado, em especial, gera efluentes contendo corantes, surfactantes, óleos, taninos sintéticos e naturais, dentre outras substâncias. Esta composição interfere na eficiência de tratamentos convencionais de efluentes (Piccin, 2013).

2.2 Tingimento de couros

Um das operações da etapa de acabamento molhado é o tingimento. Esta operação visa conferir cor ao couro, uma característica estética importante do produto para o consumidor final. Para tanto são utilizados os corantes, substâncias capazes de conferir sua cor ao material sobre o qual se fixam, geralmente são solúveis em meio aquoso e possuem estrutura molecular não saturada, ou seja, são eletricamente instáveis (Gutterres, 2020c). A cor dos corantes depende da capacidade da molécula em absorver luz visível, na faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm, as radiações não absorvidas são refletidas, resultando em uma cor característica (Bafana et al., 2011). Os corantes podem ser classificados quanto à estrutura química ou de acordo com a aplicação. Quanto a estrutura química, são classificados de acordo com o grupo cromóforo (que confere cor), sendo os principais: azo, carbonila, ftalocianina, enxofre, etileno, nitro e nitroso. Já quanto a aplicação eles podem ser: ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos e de cuba (Gomes, 2014).

Os corantes mais usados pela indústria coureira são os que possuem o grupo cromóforo azo (-N=N-), chamados de azóicos (Ortiz-Monsalve, 2015). Os corantes azóicos possuem grupos funcionais azo em diversas proporções (monoazo, diazo, triazo, etc.) ligados usualmente a radicais fenil e naftil, que por sua vez podem estar ligados a diversos outros grupos funcionais, como amina, nitro, sulfonato, hidroxila e metila. Os corantes azo são conhecidos por resistirem à biodegradação em condições aeróbias e a sua recalcitrância é atribuída à presença da ligação azo e de grupos sulfonados que são considerados xenobióticos (Pinheiro et al., 2004; Bafana et al., 2011). Corantes azo são considerados tóxicos para organismos aquáticos como algas, peixes e crustáceos, principalmente devido à formação de aminas aromáticas em sua degradação. Diversas aminas aromáticas apresentam alto grau de toxicidade aguda e crônica (Bafana et al., 2011).

A escolha do corante a ser usado para tingir o couro deve considerar o tipo de curtimento empregado e as características finais desejadas. Couros curtidos ao cromo são catiônicos e

têm boa afinidade com a corantes ácidos, já couros atoados têm boa afinidade com corantes básicos (Gutterres, 2020c).

2.3 Remoção de cor de efluentes

Os efluentes de curtumes possuem composição bastante variada, devido às diferentes etapas do processo e à vasta gama de propriedades e acabamentos possíveis de serem dados à pele curtida. Os corantes sintéticos empregados na etapa de acabamento molhado da pele trazem um problema adicional aos efluentes, pois são de difícil degradação e mesmo traços destes compostos conferem cor. A presença de cor em efluentes despejados na natureza reduz a penetração de luz em rios e lagos e, desta forma, afetam as atividades fotossintéticas da flora aquática, interferindo também na disponibilidade alimentar para organismos aquáticos. Além disso, pode-se formar uma fina camada de corantes na superfície da água, o que reduz a disponibilidade de oxigênio dissolvido. Desta forma, métodos para a degradação de corantes e remoção de cor de efluentes têm sido cada vez mais explorados e desenvolvidos (Malik e Grohmann, 2012).

A remoção de cor de efluentes é necessária, porém, pode ter muitos impeditivos. Efluentes de curtume possuem composição complexa e os corantes usados possuem considerável estabilidade. Além disso, a remoção de cor de um corante se dá quando o grupo cromóforo é quebrado, no entanto, importantes fragmentos da molécula original podem se manter intactos, assim, a redução de carbono orgânico total pode não ser significativa mesmo em uma descoloração completa. A remoção de cor, portanto, é apenas um dos fatores que caracteriza um efluente como adequadamente tratado e seguro para descarte. Um importante parâmetro a ser controlado é a mineralização do efluente, ou seja, a transformação de carbono orgânico em gás carbônico (Hao et al., 2000).

Existem diversos processos capazes de remover ou reduzir a cor de efluentes, dentre eles tem-se os de natureza física, química e biológica. Os físicos incluem a filtração, o uso de membranas e a flotação. Já os químicos incluem a coagulação, a cloração e a eletroflotação. Dentre os biológicos pode-se citar a degradação aeróbia e anaeróbia feita por micro-organismos e o uso de enzimas. O tratamento físico-químico de coagulação/floculação remove parcialmente os corantes (Puchana-Rosero et al., 2018). Além destes, existem os processos químicos oxidativos através de tratamentos avançados, essencialmente baseados

na geração de espécies altamente reativas como o radical hidroxila (OH^\bullet). Como exemplos de processos oxidativos avançados tem-se a oxidação direta pelo uso do ozônio, processos fotocatalizados com radiação ultravioleta (como TiO_2/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$) e o uso do reagente Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) e Foto-fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{UV}$) (Piccin, 2013). Cada processo possui suas vantagens e desvantagens e, muitas vezes, o melhor tratamento se dá com a combinação de diferentes métodos.

2.4 Ozonização

2.4.1 Breve histórico do ozônio

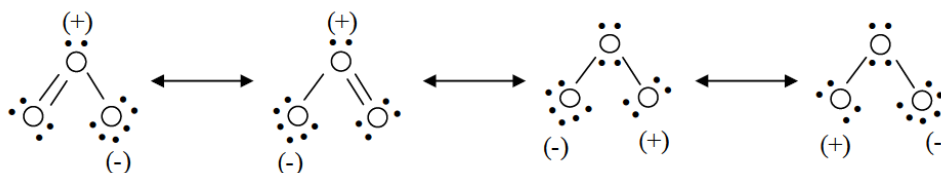
O alemão Christian Friedrich Schönbein (1799–1869) descobriu o ozônio em 1839 durante experimentos de eletrólise em ácido sulfúrico diluído, quando observou a presença de um cheiro vindo do eletrodo positivo. A primeira suposição a respeito da estrutura do novo composto era de que haveria um halogênio envolvido, devido ao cheiro similar a cloro e bromo, posteriormente, surgiu a hipótese de que a estrutura envolveria oxigênio e hidrogênio. Já em 1846, Jacob Berzelius (1779–1848) descreveu o ozônio como uma forma ativa do gás oxigênio (Von Sonntag e Von Gunten, 2012). Apenas em 1865 a fórmula molecular do ozônio foi confirmada por Jacques-Louis Soret (1827–1890) (Rubin e Friedrich, 2001). No fim do século XIX, após a descoberta dos agentes patogênicos do antraz (1876) e da cólera (1884), o poder desinfetante do ozônio e do cloro foram reportados quase ao mesmo tempo. No início do século XX, foram implantadas na Europa algumas estações de tratamento de água que utilizavam o ozônio para desinfecção (Mochi, 2010). No entanto, o uso de cloro para a desinfecção de água foi dominante até a década de 1970, quando se observaram deficiências no seu uso, devido a formação de subprodutos e a não-inativação de cistos de *Giardia* e de oocistos de *Cryptosporidium*. Mais tarde, a oxidação de micropoluentes também se tornou um importante campo de aplicação de ozônio (Von Sonntag e Von Gunten, 2012).

2.4.2 Características do ozônio

O ozônio é uma molécula formada por três átomos de oxigênio que formam um ângulo obtuso de $116^\circ 45'$, cujas ligações possuem comprimento de ligação de $1,278 \text{ \AA}$. Esta estrutura

possui um fraco momento dipolar e quatro formas ressonantes, como pode ser observado na Figura 2 (Silva, 2006).

Figura 2: Estruturas ressonantes da molécula de ozônio.



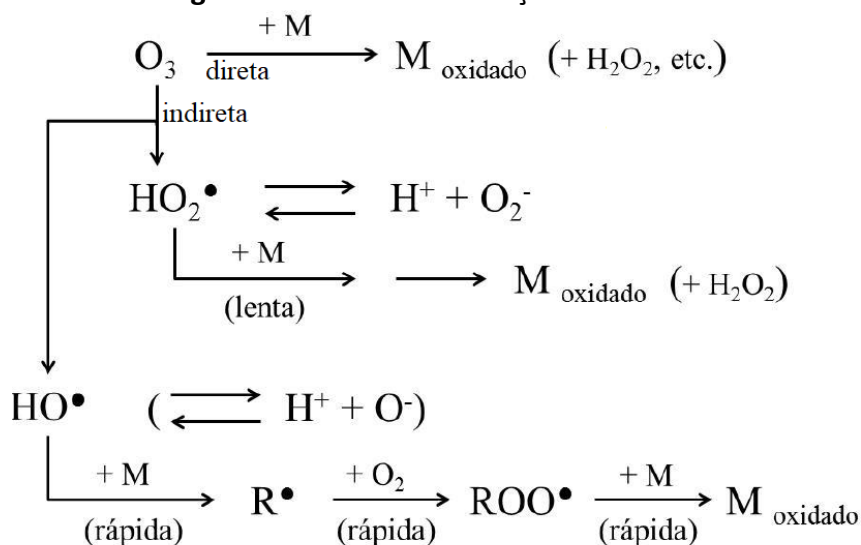
Fonte: Silva (2006).

Esta molécula é instável e possui alto potencial de oxidação. Além disso, é tóxica para o ser humano tanto por inalação quanto por contato com a pele ou com os olhos. Concentrações de ozônio de alguns décimos de ppm em curta exposição causam desconforto por dor de cabeça, tosse e secura nas mucosas. Já sintomas de exposição crônica incluem asma, alergia e outros distúrbios respiratórios. Estima-se que uma exposição de 50 ppm de ozônio por 30 minutos seja fatal para o ser humano (Gottschalk et al., 2010).

2.4.3 Ozonização em meio aquoso

Em meio aquoso, o ozônio pode reagir de forma direta ou indireta, conforme mostra a Figura 3. Essas duas vias de reação são controladas por diferentes cinéticas e levam a diferentes produtos de oxidação: o ozônio pode reagir diretamente com um composto ou pode produzir radicais que então reagem com este composto (Gottschalk et al., 2010).

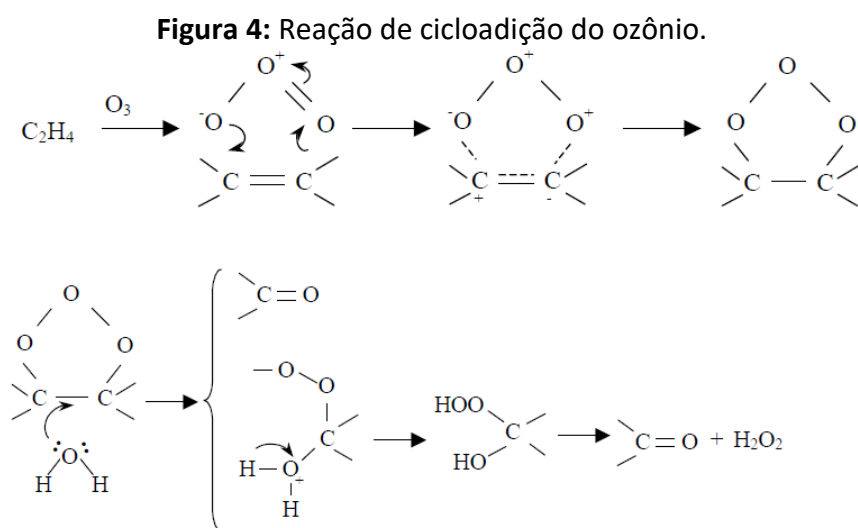
Figura 3: Mecanismos de ação do ozônio.



Fonte: Adaptado de Rice, 1996 (apud Costa, 2019).

A forma de reação que se estabelece na ozonização está relacionada ao pH do meio aquoso e à natureza dos compostos presentes. Em pH ácido a reação se dá predominantemente pelo ozônio molecular, já em pH alcalino ocorre a rápida decomposição do ozônio e os radicais formados reagem com os compostos presentes no meio (Costa, 2019).

A oxidação direta de compostos pelo ozônio se caracteriza por ser uma reação seletiva e lenta, que pode ocorrer por meio de reação de cicloadição, reação eletrofílica ou reação nucleofílica do ozônio (Gottschalk et al., 2010; Costa, 2019). As estruturas ressonantes do ozônio, apresentadas na Figura 2, permitem esta molécula agir como um dipolo, sendo um agente eletrofílico ou um agente nucleofílico (Silva, 2006). Na reação de cicloadição em meio aquoso a molécula de ozônio reage com ligações insaturadas devido a esta estrutura dipolar e ocorre a quebra da ligação, formando-se aldeídos, cetonas e peróxido de hidrogênio, como pode ser observado na Figura 4 (Gottschalk et al., 2010).



Fonte: Silva (2006).

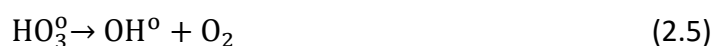
Nas reações eletrofílicas o ozônio reage com compostos de elevada densidade eletrônica. A reação ocorre de forma mais rápida em compostos orgânicos aromáticos ou alifáticos que carregam substituintes doadores de elétrons (grupos $-OH$, $-NH$, por exemplo) (Castro, 2010). Já nas reações nucleofílicas o ozônio mostra sua capacidade de reagir também com moléculas com baixa densidade eletrônica, como é o caso de compostos orgânicos que possuem substituintes retiradores de densidade eletrônica (grupos $-COOH$ e $-NO_2$, por exemplo).

A via de reação indireta na ozonização envolve a geração de radicais, que são moléculas que possuem um elétron desemparelhado, logo, são altamente reativas e pouco seletivas,

reagindo com a molécula alvo na posição com a maior densidade de elétrons devido às suas propriedades eletrofílicas (Gottschalk et al., 2010). O mecanismo da reação é complexo e influenciado por diversos fatores, mas mais bem compreendido quando dividido em três etapas: a iniciação, a propagação e a finalização. A etapa de iniciação é a decomposição do ozônio para gerar oxidantes secundários, como o radical hidroxila (OH^\bullet). Esta etapa é acelerada por iniciadores como o grupo hidroxila (OH^-), alguns cátions metálicos, ácido fórmico, peróxido de hidrogênio e a luz ultravioleta (UV) (Costa, 2019). A ozonização cujo iniciador é o grupo hidroxila, ou seja, a reação favorecida em meio básico, foi descrita por Gottschalk et al. (2010). A equação 2.1 mostra que os produtos da reação do ozônio com a hidroxila são o ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet). Conforme mostra a equação 2.2, os dois produtos da equação 2.1 estão em um equilíbrio mútuo ácido-base.



Na etapa de propagação os radicais reagem com o ozônio para gerar mais radicais. A equação 2.3 mostra que o ozônio reage com o ânion superóxido para formar o ânion ozonídeo ($\text{O}_3^{\bullet-}$) e oxigênio. As equações 2.4 e 2.5 mostram a decomposição do ânion ozonídeo no radical OH^\bullet via trióxido de hidrogênio (HO_3^\bullet).



O radical hidroxila (OH^\bullet) pode reagir com o próprio ozônio gerando o HO_4^\bullet , como se observa na reação 2.6. O HO_4^\bullet , por sua vez, se decompõe no radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) e a reação em cadeia pode reiniciar nas equações 2.2 e 2.3. Outras substâncias, como algumas moléculas orgânicas, podem atuar como promotoras da reação em cadeia ao reagir com o radical hidroxila e gerar superóxidos $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$.





A etapa final que termina a reação se dá quando moléculas orgânicas ou inorgânicas reagem com o radical hidroxila formando outros radicais secundários que não são os superóxidos $\text{O}_2^{\circ}/\text{HO}_2^{\circ}$. Desta forma a reação em cadeia é interrompida.

2.4.4 Fatores que influenciam na eficiência da ozonização

Os principais fatores que podem influenciar a eficiência do processo de degradação de compostos por ozonização são a concentração de ozônio e do composto a ser degradado no efluente, a temperatura, o pH e a presença de outros compostos no meio reacional.

O pH do meio influencia na predominância da rota de reação: meios ácidos favorecem a reação direta pelo ozônio molecular e meios alcalinos favorecem a reação indireta via radical hidroxila. A Tabela 1 traz um comparativo entre os potenciais de oxirredução de algumas espécies envolvidas no processo de ozonização. Pode-se observar que os radicais hidroxila (OH°) são mais reativos que o ozônio molecular, portanto, em meio básico a reação se torna mais rápida e menos seletiva.

Tabela 1: Potencial de oxirredução de oxidantes.

Oxidante	Potencial de oxirredução (V)
HO°	2,80
O_3	2,07
HO_2°	1,70
O_2	1,23

Fonte: Adaptado de Costa (2019).

A presença de carbono inorgânico (carbonato e bicarbonato) no meio reacional pode retardar a degradação de poluentes, pois estes compostos atuam como inibidores nas reações em cadeia ao reagirem com o radical OH° (Costa, 2019). Por outro lado, íons como o carbonato e o bicarbonato não reagem diretamente com a molécula de ozônio, portanto, sua presença não influencia a reação direta do ozônio, apenas a indireta (Gottschalk et al., 2010).

A presença de sais inorgânicos no meio pode influenciar na ozonização de duas formas: atuando como finalizadores da reação em cadeia ou influenciando na taxa de transferência de massa. O aumento da força iônica no meio pela presença de sais diminui a coalescência das

bolhas, o que aumenta a área de interface líquido-gás e favorece a transferência de massa, se a reação for limitada pela transferência de massa a taxa de reação pode aumentar (Gottschalk et al., 2010).

Quanto à temperatura, sabe-se que temperaturas mais altas levam à diminuição da solubilidade de gases em líquidos, logo, temperaturas mais baixas favorecem a ozonização.

2.5 Ozonização de corantes

A ozonização tem se revelado uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo corantes. Além do ozônio ser uma substância altamente oxidante, este processo não aumenta o volume do efluente, não há a geração de lodo residual e o ozônio não consumido é facilmente degradado a oxigênio (Tehrani-Bagha et al., 2010).

O ataque do ozônio ocorre em pontos da molécula onde se concentram altas densidades eletrônicas, como ligações duplas entre átomos carbonos ou entre átomos nitrogênicos e em alguns grupos funcionais (Preethi et al., 2009). Durante a ozonização de corantes a perda da cor característica ocorre devido à clivagem oxidativa dos grupos cromóforos.

Diversos estudos já relataram a degradação de corantes por ozonização, a Tabela 2 traz alguns exemplos envolvendo corantes têxteis e coureiros. Pode-se observar que embora tenha sido atingida a completa remoção de cor, a redução de carbono orgânico total (COT) foi parcial, o que representa a mineralização incompleta, pois fragmentos da molécula permaneceram íntegros.

Tabela 2: Trabalhos envolvendo ozonização de corantes.

Autor	Corante	Fatores estudados	Concentração inicial (mg/L)	Tempo para degradação completa (minutos)	Redução de COT (%)
Silva (2006)	Orange II (têxtil)	pH, presença de terc-butanol, presença de NaCl	350	15	20
Preethi et al. (2009)	Direct Brown Diazo (couro)	Concentração inicial, pH, vazão de ozônio	300	20	-
Tehrani-Bagha et al. (2010)	Reactive Blue 19 (têxtil)	Concentração inicial, pH vazão de ozônio, presença de eletrólitos	800	45	8,50
Bonfante de Carvalho et al. (2018)	Acid Black 210 (couro)	pH, associação com UV	50	15	50
Costa (2019)	Vermelho Reativo 239 (têxtil)	pH; vazão de ozônio	50	12	35

2.6 Trabalhos do LACOURO envolvendo o corante Vermelho Ácido 357

O grupo de pesquisas do LACOURO da UFRGS vem realizando pesquisas envolvendo o tratamento de efluentes da indústria coureira contendo corantes. Os trabalhos envolvendo o corante Vermelho Ácido 357 são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Trabalhos envolvendo o corante Vermelho Ácido 357 realizados no LACOURO.

Autor	Metodologia	Concentração inicial de corante (mg/L)	Melhor condição	Redução na concentração (%)
Piccin (2013)	Adsorção	440	6 g/L de adsorvente, pH 3, 35°C, 120 minutos	75
Gomes (2014)	Otimização da adsorção	121,25	12,34 g/L de adsorvente, pH 2,3, 27,5 rpm e 60 minutos	87
Ortiz-Monsalve (2015)	Descoloração pelo isolado nativo de <i>Trametes villosa SC10</i>	100	pH 4,5, 200 rpm e 240h	97
Mella et al. (2018)	Associação dos processos de coagulação-floculação/adsorção e coagulação-floculação/ozonização	258	- Coagulação-Floculação: 4000 ppm de tanino de acácia, 1 minuto de agitação a 100 rpm, 5 minutos de agitação a 20 rpm, 2 horas de sedimentação. - Adsorção: 150 rpm, 25°C, 24h. - Ozonização: 4L/min; 1,0g/L de ozônio.	Coagulação-Floculação/ Adsorção: 61,13 Coagulação-Floculação/ Ozonização: 85,34

Piccin (2013) e Gomes (2014) estudaram a adsorção deste corante utilizando como adsorvente o farelo de rebaixamento, um resíduo da indústria coureira. Piccin (2013) produziu um efluente da etapa de acabamento molhado do couro em escala de bancada para o estudo. Gomes (2014) otimizou esta adsorção e produziu o mesmo efluente em escala piloto, obtendo melhores resultados para remoção de corante.

Ortiz-Monsalve (2015) estudou a degradação de corantes em solução aquosa, dentre eles o Vermelho Ácido 357, por fungos de podridão branca. Foi identificado o melhor potencial de descoloração no nativo de *Trametes villosa SC10*, atingindo 97% de descoloração.

Mella et al. (2018) estudaram a associação de processos para o tratamento de um efluente da etapa de acabamento molhado gerado em escala de bancada.

Uma das associações de processos foi a de coagulação-floculação com a adsorção, utilizando como adsorvente pelos residuais da depilação da pele. A outra foi a associação de coagulação-floculação com a ozonização.

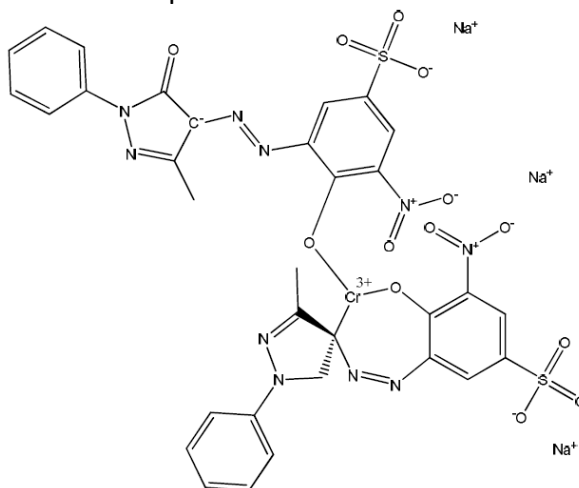
3 Materiais e Métodos

Neste trabalho foi estudada a capacidade do ozônio em degradar o corante Vermelho Ácido 357 em solução aquosa. Para isto, inicialmente foram estimadas concentrações residuais deste corante em efluentes de curtumes da etapa de acabamento molhado. Considerando que este efluente tem composição complexa, além da concentração de corante foram escolhidos outros dois fatores para verificar suas influências na degradação do corante: o pH do meio e a presença de bicarbonato. O termo degradação se refere a modificações na estrutura da molécula. Quando o ozônio quebra o grupo cromóforo da molécula, ocorre a redução de cor do meio. A quantificação desta degradação do corante Vermelho Ácido 357 foi realizada por análise espectrofotométrica através da redução da absorbância das amostras no comprimento de onda característico para este corante. Além disso, a mineralização foi avaliada através da redução de carbono orgânico total (COT). Todos os experimentos e análises foram realizadas no LACOURO (Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.1 Corante Vermelho Ácido 357

O corante usado neste trabalho foi o Vermelho Ácido 357, que possui o nome comercial *Baygenal Red GT* e número CAS 57674-14-3. Este é um corante diazo-dissulfonado com cromo complexado, cuja estrutura química, de fórmula $C_{32}H_{20}CrN_{10}O_{14}S_2 \cdot 3Na$, pode ser observada na Figura 5.

Figura 5: Estrutura química do corante Vermelho Ácido 357.



Fonte: Piccin (2013).

3.2 Planejamento experimental

Foram realizados experimento de ozonização seguindo um planejamento experimental do tipo 2^k , variando três fatores em dois níveis: nível baixo (-1) e nível alto (+1). Estes três fatores foram: concentração inicial de corante (A), pH (B) e presença do íon bicarbonato (C). Desta forma, foram realizados 8 experimentos, cuja composição pode ser verificada na Tabela 4. O objetivo principal foi verificar se os fatores estudados influem na degradação de corante e na redução de COT das soluções, adotando-se 30 minutos de exposição ao ozônio. Além disso, foi verificado em qual condição estudada houve maior degradação de corante e maior redução de COT.

Tabela 4: Experimentos realizados.

Experimento	Tratamento	Concentração inicial de corante (mg/L) A	pH B	Concentração inicial de bicarbonato (mg/L) C
1	1	167	4	0
2	A	333	4	0
3	B	167	sem ajuste	0
4	AB	333	sem ajuste	0
5	C	167	4	60
6	AC	333	4	60
7	BC	167	sem ajuste	60
8	ABC	333	sem ajuste	60

O volume inicial de cada solução no experimento foi de 200 mL contendo corante em concentração específica em água deionizada. Quando estipulado, foi feita a adição do íon bicarbonato na forma do sal bicarbonato de sódio e feito o ajuste de pH com solução de ácido clorídrico a 0,1 M. A medição de pH foi feita utilizando-se tira universal da marca Kavis. O tempo de 30 minutos foi escolhido baseando-se nos trabalhos de Bonfante de Carvalho et al. (2018) e de Preethi et al. (2009) que também estudaram a ozonização de corantes utilizados pela indústria coureira.

3.3 Escolha dos níveis dos fatores estudados

Para estimar a concentração de corante em efluentes da etapa de acabamento molhado, foi considerada a proposta de formulação para esta etapa do processamento do couro

apresentada no Anexo A. Estimando-se que 5% e 10% da massa do corante empregado permanecem neste banho residual, tem-se 167 mg/L e 333 mg/L de corante, respectivamente. Além disso, trabalhos realizados no LACOURO, apresentados na Tabela 2, envolveram a produção de efluentes da etapa de acabamento molhado do couro em escala de bancada e em escala piloto. Em escala de bancada, chegou-se a uma concentração residual de corante de 218 mg/L (Piccin, 2013), já em escala de piloto chegou-se a 150 mg/L (Gomes, 2014), valores estes que estão em uma faixa de concentração compatível aos valores calculados neste trabalho.

O bicarbonato é um desacidulante usualmente empregado em banhos de acabamento molhado (Gutterres, 2020c). A influência do bicarbonato para a degradação do corante foi verificada através da sua presença ou ausência no meio. A concentração utilizada nas soluções com presença de bicarbonato foi de 60 mg/L, valor obtido calculando-se para a formulação apresentada no Anexo A um residual de 10% da massa inicial empregada no banho.

Para escolha dos dois níveis de pH estudados, foi considerado que o pH esperado para efluentes de acabamento molhado é ácido: o efluente de acabamento molhado gerado por Piccin (2013) em escala de bancada possuía um pH de 3,8. No entanto, o efluente tratado deve estar neutralizado. Logo, foi estudada a influência do pH considerando meio ácido, com pH 4, e neutro, com o pH natural da solução aquosa do corante.

3.4 Aparato experimental

Para a realização dos experimentos foi utilizado o gerador de ozônio Ozonic C-10, da Ozonic Brasil. Este equipamento utiliza ar atmosférico, na vazão de 5 L/min, para gerar 10 g/h de ozônio. A montagem do experimento pode ser observada na Figura 6. Para cada experimento foi utilizado um volume de 200 mL de solução de corante contido em um frasco com capacidade de 500 mL com tampa adaptada com mangueiras para a entrada e saída de gás e para a coleta de amostras líquidas. Duas destas mangueiras estavam submersas no líquido, uma permitindo a entrada de ozônio e a outra a coleta de amostras. Já a mangueira para a saída de gás após a reação estava acima do líquido, permitindo que o gás fosse encaminhado para frascos contendo uma solução aquosa de iodeto de potássio, a 30 g/L, que reagia com o ozônio residual antes de liberá-lo ao ambiente externo na forma de oxigênio.

Figura 6: Montagem do experimento.

3.5 Espectrofotometria

Para a determinação da degradação do corante através da remoção de cor das soluções após a exposição ao ozônio, foi utilizado o espectrofotômetro visível *Genesys 30* da *Thermo Scientific*, cuja análise permite investigar comprimentos de onda de 325 nm a 1100 nm. Inicialmente foi feita uma varredura em uma solução padrão para verificar o pico máximo de absorbância do corante. Utilizando este comprimento de onda foram feitas leituras de absorbância para seis diferentes concentrações conhecidas. Desta forma, foi feita uma regressão linear que forneceu uma equação, permitindo, então, determinar a concentração de corante nas amostras. Para acompanhar a redução da concentração do corante no meio reacional, foram coletadas amostras de 5 mL nos tempos: 2, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos em cada experimento realizado. Para os experimentos cuja concentração inicial era de 333 mg/L foi necessário diluir em água deionizada as amostras iniciais quando a absorbância ultrapassava a faixa de leitura do equipamento. Nestes casos, a diluição utilizada foi de 2:5.

Conhecendo-se a concentração inicial (C_0) e a concentração final (C) de corante, pode-se calcular a degradação de corante pela Equação 3.1.

$$\text{Degradação do corante (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

3.6 Carbono orgânico total

As análises de COT foram realizadas no tempo inicial e final dos experimentos. Para determinar a redução de COT foi utilizado um analisador de carbono modelo TOC-L da marca Shimadzu equipado com um amostrador automático (OCT-L). A oxidação da amostra ocorre através da sua combustão catalítica a 680 °C e a detecção é realizada por infravermelho não dispersivo (NDIR). Ar sintético 4.7 (marca White Martins) a 150 mL/min foi utilizado como gás de arraste. Foi utilizada a diluição 1:20 para todas as amostras, devido a limitações do equipamento.

Conhecendo-se a concentração inicial (C_0) e a concentração final (C) de COT, pode-se calcular a redução de COT Equação 3.2.

$$\text{Redução de COT (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

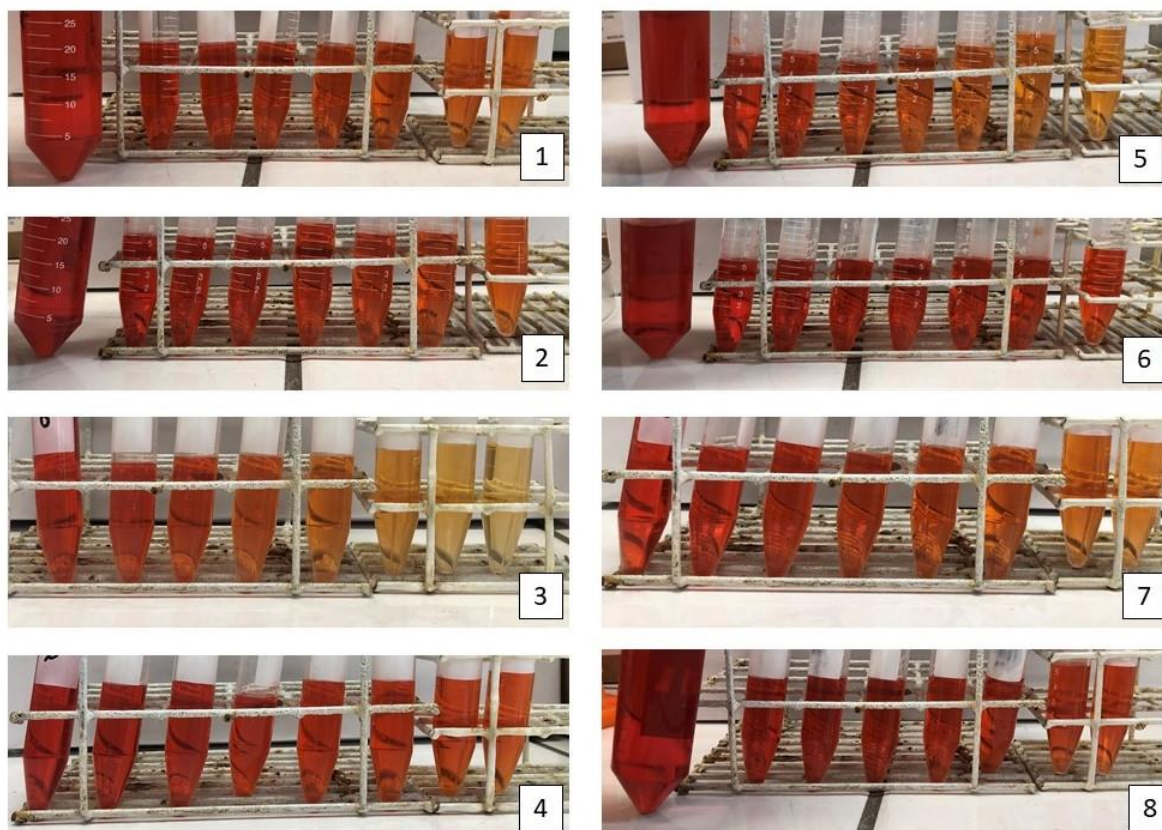
4 Resultados e discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos para os experimentos de ozonização realizados. Será feita uma análise de variância dos resultados para verificar a influência dos três fatores controláveis sobre a degradação do corante e sobre a redução de COT.

4.1 Degradação do corante

A degradação do corante Vermelho Ácido 357 pelo ozônio pode ser visualmente analisada através da modificação da cor do meio. A Figura 7 mostra o andamento dos 8 experimentos realizados.

Figura 7: Experimentos 1 a 8 realizados, numerados na imagem. O primeiro tubo de cada imagem mostra a amostra inicial, seguido por amostras coletadas nos tempos de 2, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos.



4.1.1 Espectrofotometria de varredura do corante Vermelho Ácido 357

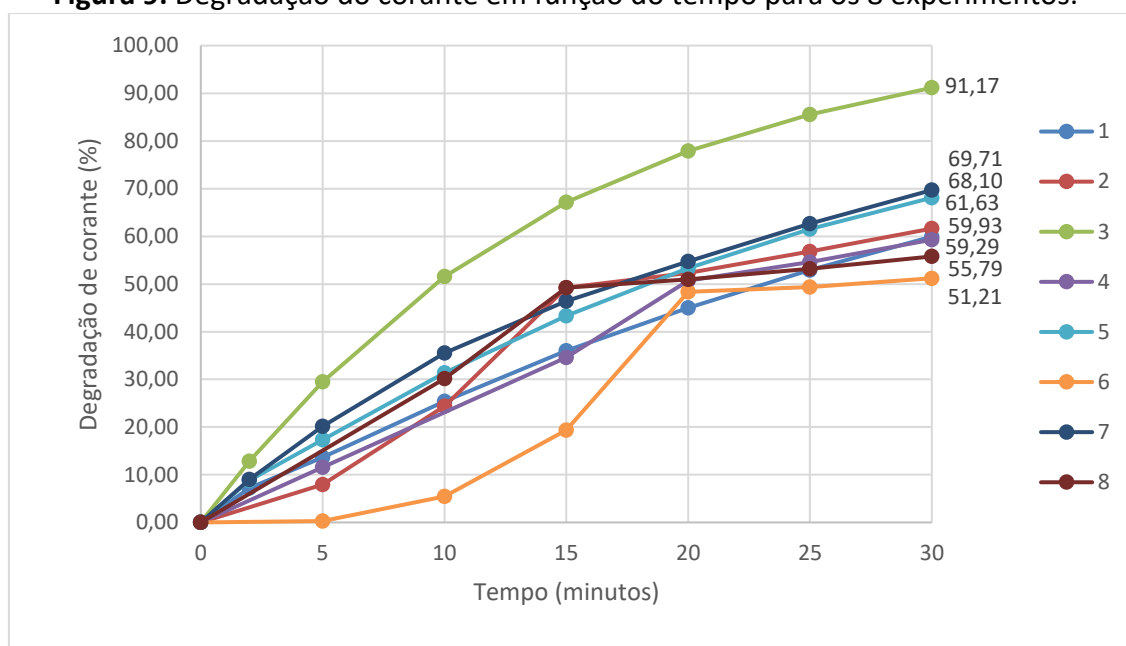
A variação de absorbância em função do comprimento de onda obtida para uma solução aquosa de corante Vermelho Ácido 357 pode ser observada na Figura 8. O pico de maior absorbância se deu no comprimento de onda de 500 nm. Este comprimento de onda foi o utilizado para correlacionar absorbância e concentração do corante a partir de uma curva de calibração que consta no Apêndice A.

Figura 8: Espectrofotometria de varredura para o corante Vermelho Ácido 357.



4.1.2 Degradação do corante ao longo do tempo

A degradação do corante foi quantificada através de análise espectrofotométrica nos tempos de 2, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, como pode ser observado na Figura 9. Pode se observar que o experimento 3 se destacou entre os demais, atingindo maior degradação em todos os tempos. No experimento 6 se observa uma curva diferente, possivelmente devido a erros nas diluições iniciais, feitas para permitir a leitura da absorbância no espectrofotômetro. Os demais experimentos têm resultados mais próximos entre si ao longo do tempo.

Figura 9: Degradação do corante em função do tempo para os 8 experimentos.

4.1.3 Análise estatística da degradação de corante

Os resultados de degradação do corante após 30 minutos de ozonização para os 8 experimentos, realizados em duplicata, constam na Tabela 5. Estes dados foram utilizados para uma Análise de Variância (ANOVA) para verificar se os fatores controláveis concentração inicial de corante, pH e presença de bicarbonato estatisticamente influem na variável resposta degradação de corante pelo ozônio.

Tabela 5: Resultados para degradação de corante após 30 minutos.

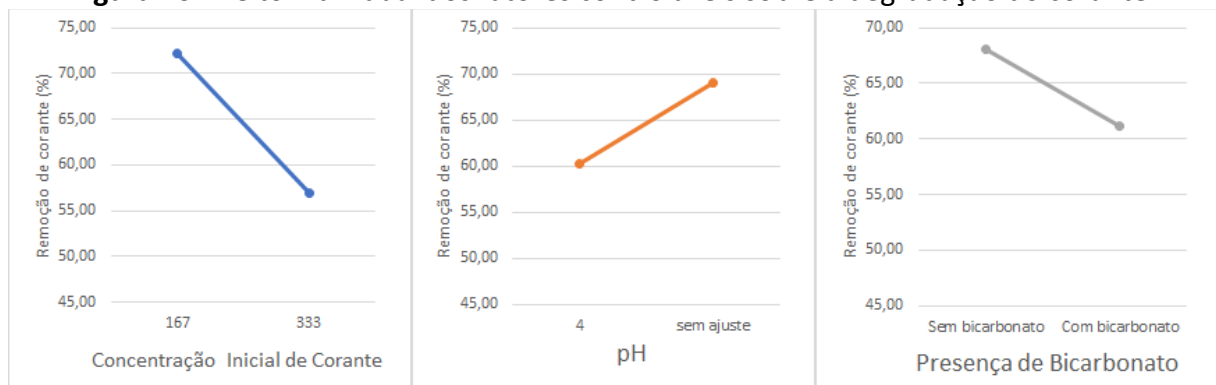
Experimentos	Degradação de corante (%)
1	59,93 ± 3,58
2	61,63 ± 2,06
3	91,17 ± 1,99
4	59,29 ± 1,15
5	68,10 ± 1,62
6	51,20 ± 0,26
7	69,71 ± 0,23
8	55,79 ± 0,87

O efeito dos fatores controláveis e de suas interações sobre a variável resposta são verificadas pela ANOVA através de um teste de hipóteses e as conclusões são obtidas com um intervalo de confiança (Caten, 2020). O teste de hipóteses é chamado de teste F e é feito através do cálculo do fator F. Este fator é a razão entre a variância provocada pelo fator controlado estudado com a variância provocada pelos fatores de ruído (erro). É considerada a hipótese nula (H_0) de que as médias do fator resposta não diferem entre os níveis dos fatores controlados. Esta hipótese é rejeitada quando o fator F calculado é maior que o fator F tabelado, ou seja, quando o efeito do fator, ou interação de fatores, é dito significativo e pode ser extrapolado para eventos futuros. O fator F tabelado está relacionado com o intervalo de confiança e com os graus de liberdade do sistema. No caso desta ANOVA, considerando resultados com 95% de confiança, tem-se o valor de 5,32 para o fator F tabelado. A Tabela 6 traz os resultados para o teste de hipóteses.

Tabela 6: Teste de hipóteses para remoção de corante.

Fator/Interação de fatores	F _{calculado}	Valor-p
A (concentração de corante)	143,83	2,153E-06
B (pH)	47,60	1,246E-04
C (presença de bicarbonato)	28,64	6,843E-04
AB	36,17	3,182E-04
AC	0,016	0,0902
BC	19,92	2,101E-03
ABC	51,66	9,361E-05

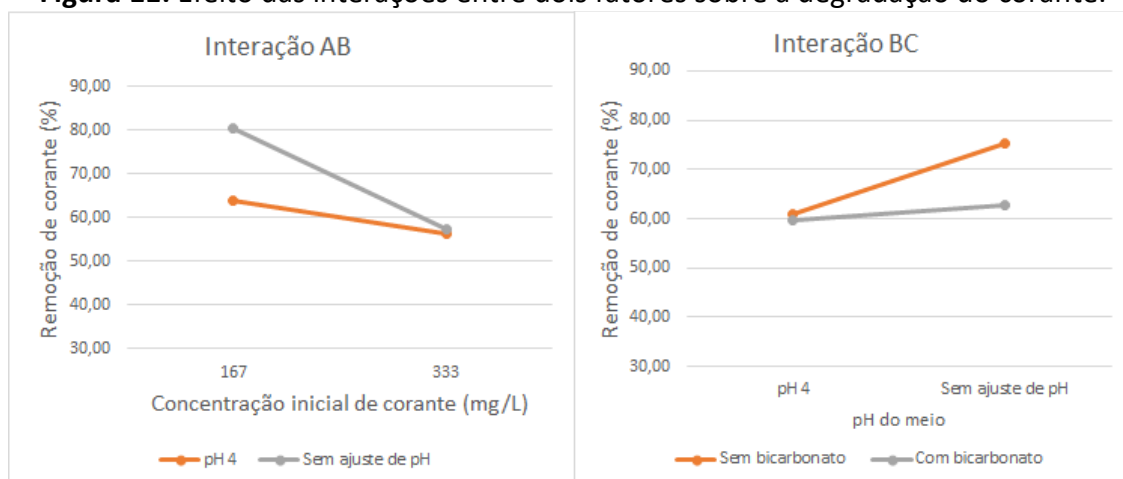
Como mostra a Tabela 6, todos os fatores individuais se mostraram significativos para a degradação de corante. Além disso, todas as interações duplas entre fatores também foram significativas, exceto a interação AC. Os efeitos individuais dos fatores são mostrados na Figura 10. Já os efeitos das significativas das interações entre os fatores são mostrados na Figura 11.

Figura 10: Efeito individual dos fatores controláveis sobre a degradação do corante.

Para o efeito concentração inicial de corante, a maior degradação se deu na concentração de 167 mg/L. Este efeito mostra que o aumento da concentração inicial de corante reduz a taxa de remoção de cor do meio. O mesmo foi observado em outros trabalhos que estudaram este efeito (Preethi et al., 2009; Tehrani-Bagha et al., 2010).

Para o fator pH, a melhor condição ocorreu em meio neutro (sem ajuste de pH). Em pH ácido predomina a reação direta e mais lenta do ozônio molecular, em pH básico predomina a reação indireta e mais rápida via radical hidroxila, já em pH neutro ocorrem as duas vias reacionais (Gottschalk et al., 2010; Costa, 2019). De forma coerente com a teoria, ao analisar o efeito individual do pH, observa-se que em meio ácido houve menor remoção de corante se comparado ao meio neutro (ou sem ajuste). Outros trabalhos também observaram este efeito na remoção de cor, embora de forma menos pronunciada naqueles que envolveram concentrações mais altas de corante (Tehrani-Bagha et al., 2010; Bonfante de Carvalho et al., 2018; Costa, 2019).

Para o fator bicarbonato, a melhor condição se deu na sua ausência. A presença de bicarbonato no meio diminuiu a remoção de corante, o que pode ser justificado ao considerar a atuação do bicarbonato como inibidor nas reações em cadeia da via de ozonização indireta (Gottschalk et al., 2010 ; Costa, 2019). No entanto, Tehrani-Bagha et al. (2010) observaram o efeito contrário ao estudarem o efeito individual da presença de diversos eletrólitos na remoção de cor pelo ozônio de uma solução aquosa contendo 200mg/L do corante têxtil Azul Reativo 19. Embora tenha sido observado o efeito negativo da presença de cloreto de sódio, sulfato de sódio e acetato de sódio, foi constatado um aumento da remoção de cor na presença de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio. Cabe ressaltar que aquele estudo foi realizado apenas em meio neutro e com uma concentração superior de sal (5 g/L).

Figura 11: Efeito das interações entre dois fatores sobre a degradação do corante.

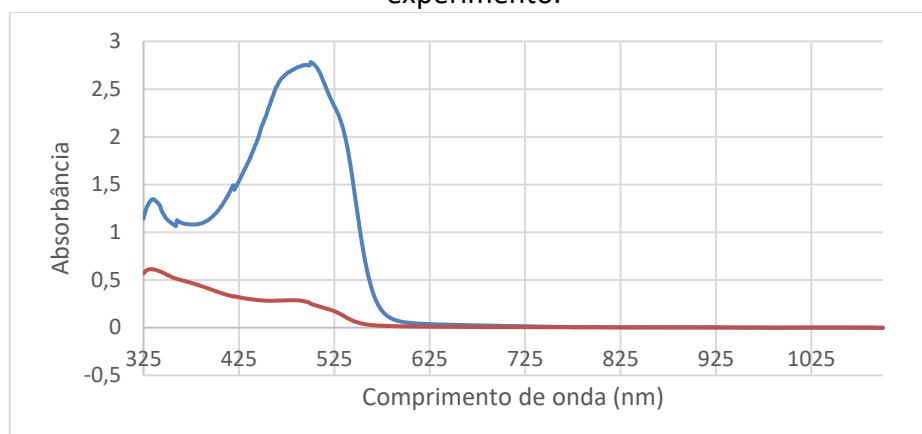
O efeito da interação AB (concentração de corante e pH) se mostrou significativo, no entanto, para a menor concentração inicial de corante o pH foi influente no fator resposta, em concentração alta não.

O efeito da interação BC (pH e presença de bicarbonato) também se mostrou significativo, no entanto, para o pH 4 a presença de bicarbonato não foi influente no fator resposta. O ozônio molecular não reage com o bicarbonato presente no meio (Gottschalk et al., 2010). Considerando que em meio ácido predomina a reação direta do ozônio molecular, a presença de bicarbonato em pH 4,0 não altera a degradação de corante. No entanto, em meio neutro ocorre também a reação indireta via radical hidroxila. Como o íon bicarbonato atua sequestrando radicais hidroxila, em pH neutro há a diminuição de degradação de corante. Isto justifica a interação entre o fator pH e o fator presença de bicarbonato.

4.1.4 Melhor condição para a degradação do corante

Considerando que os três fatores controláveis estudados foram significativos para a degradação do corante, pode-se encontrar um ponto ótimo dentre os estudados. A melhor condição para a remoção do corante Vermelho Ácido 357 foi aquela empregada no experimento 3, atingindo-se uma remoção de $91,17 \pm 1,99$ %. O experimento 3 apresentava nível baixo para a concentração inicial de corante (167 mg/L), nível alto para o pH (sem ajuste) e nível baixo para o bicarbonato (ausência de bicarbonato). A Figura 12 traz uma comparação entre a condição inicial e final (30 minutos), mostrando a variação de absorvância em função do comprimento de onda.

Figura 12: Varredura de absorvância no espectro para a condição inicial e final do melhor experimento.



De forma adicional, foram repetidos os experimentos 3 e 4 (ambos sem ajuste de pH e sem presença de bicarbonato) estendendo o tempo final até se atingir maiores valores para degradação de corante. Estes experimentos adicionais encontram-se no Apêndice B.

4.2 Remoção de carga orgânica

Além da avaliação da degradação do corante por análise espectrofotométrica, foi realizada a análise de COT para os 8 experimentos. Os resultados para a redução de COT após 30 minutos de ozonização para os 8 experimentos, realizados em duplicata, constam na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados para redução de COT após 30 minutos.

Experimentos	Redução de COT (%)
1	1,13 ± 0,86
2	-10,00 ± 2,69
3	2,43 ± 3,52
4	- 0,57 ± 1,64
5	-10,76 ± 2,25
6	- 0,04 ± 0,41
7	4,06 ± 1,70
8	0,09 ± 0,19

Os resultados obtidos mostram que a redução de COT foi baixa para todos os experimentos, sendo em alguns deles obtidos valores negativos. Além disso, houve variação

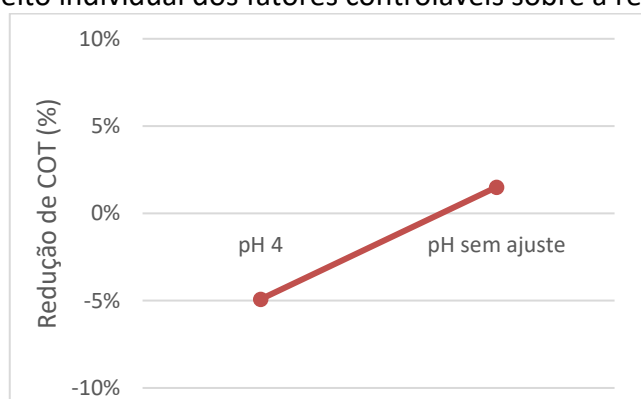
considerável entre os resultados em duplicata de um mesmo experimento. Estas variações podem ter ocorrido devido a erros experimentais durante as diluições das amostras. No entanto, estes dados também foram utilizados para uma Análise de Variância (ANOVA) para verificar se os fatores controláveis (concentração inicial de corante, pH e presença de bicarbonato) influem na variável resposta redução de COT. A ANOVA forneceu os resultados presentes da Tabela 8, com 95% de confiança.

Tabela 8: Teste de hipóteses para a redução de COT.

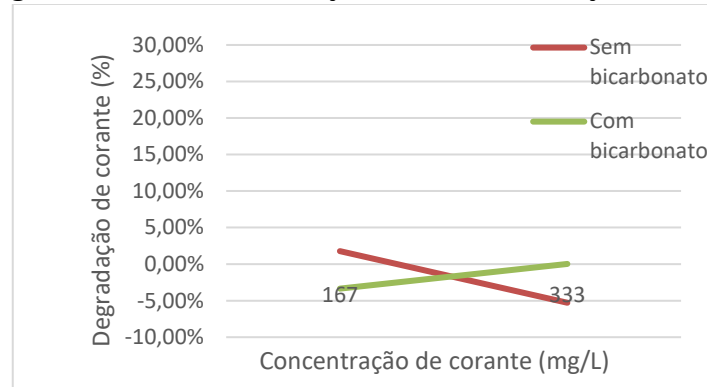
Fator	F _{calculado}	Valor – p
A (concentração de corante)	1,75	0,223
B (pH)	21,17	0,002
C (presença de bicarbonato)	0,004	0,950
AB	1,38	0,273
AC	13,99	0,006
BC	0,568	0,472
ABC	16,72	0,003

O único fator individual que se mostrou significativo foi o pH, cujo efeito individual na redução de COT pode ser observado na Figura 13. Em pH inicial neutro (sem ajuste) foram observadas as maiores reduções de COT.

Figura 13: Efeito individual dos fatores controláveis sobre a redução de COT.



Entre as interações de dois fatores, a única que se mostrou significativa foi aquela entre a concentração inicial de corante e a presença de bicarbonato, que pode ser observada na Figura 14.

Figura 14: Efeito da interação AC sobre a redução de COT.

Os fatores concentração inicial e presença de bicarbonato apresentaram uma interação cruzada, ou seja, é uma interação de efeito muito forte. Para a concentração baixa de corante, a melhor condição para redução de COT se dá na ausência de bicarbonato. Já para a concentração alta de corante, a melhor condição se dá na presença de bicarbonato.

4.3 Limitações do trabalho

É necessário pontuar-se as limitações deste trabalho quanto a quantificação do consumo de ozônio e a dispersão de gás no reator de ozonização. Não foi quantificada a concentração de ozônio nas correntes gasosas inicial e final, desta forma, não foi possível quantificar o consumo de ozônio durante os experimentos. Além disso, não foi utilizado nenhum aparato para auxiliar a dispersão de gás no líquido, o que possivelmente favoreceria a transferência de massa ao aumentar a superfície de contato gás-líquido. No entanto, todos os experimentos foram realizados nas mesmas condições, o que permitiu as análises estatísticas quanto a influência dos fatores estudados na degradação de corante e na redução de COT. Desta forma, para otimizar os resultados obtidos seria necessário incluir em estudos futuros a análise de consumo de ozônio e modificações na configuração do reator de ozonização.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Os resultados mostram que é possível degradar o corante Vermelho Ácido 357 através da ozonização. Foram estudados três fatores controláveis: concentração inicial de corante (A), pH (B) e presença de bicarbonato (C). Variando-se em dois níveis cada um destes fatores, foram verificadas suas influências sobre a degradação de corante e sobre a redução de COT através de análises de variância (ANOVA). Para a degradação de corante, com 95% de confiança, os três fatores controláveis se mostraram significativos, bem como as interações AB e BC. Para a redução de COT, também com 95% de confiança, apenas o fator controlável pH e a interação AC se mostraram significativos.

Dentre os experimentos realizados, aquele que continha inicialmente 167 mg/L de corante, pH neutro (sem ajuste) e ausência de bicarbonato levou ao melhor resultado para a degradação de corante: $91,17 \pm 1,99$ %.

Dentre os experimentos realizados, aquele que continha inicialmente 167 mg/L de corante, pH neutro (sem ajuste) e presença de bicarbonato levou ao melhor resultado para a redução de COT: $4,06 \pm 1,69$ %.

Embora tenha sido obtido um bom resultado para a degradação do corante, os resultados para a redução de COT mostram que nestas condições a mineralização do corante é pequena, ou seja, há a presença de subprodutos incolores da degradação da molécula do corante Vermelho Ácido 357.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Quantificar o consumo de ozônio e modificar o sistema de ozonização visando promover melhoria na dispersão de gás no líquido.
- Estudar outros efeitos controláveis como a temperatura, a agitação, a vazão de ozônio e a presença de outros componentes do efluente real.
- Testar a ozonização em efluentes reais contendo o corante Vermelho Ácido 357.
- Estudar a natureza e a toxicidade dos compostos gerados pela degradação do corante.
- Estudar a ozonização associada a sistemas de tratamentos de efluentes convencionais, verificando qual a melhor sequência de operações de tratamentos para a degradação e mineralização do corante.

REFERÊNCIAS

- ARAGÃO, A.; CONTINI, E. **O Agro No Brasil E No Mundo: Uma Síntese Do Período De 2000 a 2020**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data>>.
- BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: Past, present and the future. **Environmental Reviews**, v. 19, n. 1, p. 350–370, 2011.
- BONFANTE DE CARVALHO, C.; ESPINA DE FRANCO, M.; SOUZA, F. S.; et al. Degradation of Acid Black 210 by advanced oxidative processes: O₃ and O₃/UV. **Ozone: Science and Engineering**, v. 40, n. 5, p. 372–376, 2018.
- CASTRO, F. D. DE. **Degradação do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D) com Ozônio eletrogerado**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- CATEN, C. S. TEN. **OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL E EXPERIMENTO DE UM FATOR**. Porto Alegre. UFRGS - Engenharia de Produção - Disciplina de Engenharia da Qualidade, 2020.
- CICB, C. DA I. DE C. DO B.-. **Estudo do Setor de Curtumes no Brasil - Relatório Setorial 2017**. [s.l.: s.n.].
- CICB, C. DA I. DE C. DO B.-. **Estudo do Setor de Curtumes no Brasil - Relatório Setorial 2019**. [s.l.: s.n.].
- COSTA, N. D. **Degradação do corante Vermelho Reativo 239 por ozonização e avaliação do efeito dos subprodutos no desempenho e comunidade microbiana de sistema MBBR**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.
- GOMES, C. S. **Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento de couro**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- GOTTSCHALK, C.; SAUPE, A.; ANN LIBRA, J. **Ozonation of Water and Waste Water**. 2. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- GUTTERRES, M. Indústria do couro e estudo da pele. In: GUTTERRES, M. (Ed.). . **Tecnologia do couro para a Engenharia Química**. Porto Alegre: Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente - LACOURO, 2020a.
- GUTTERRES, M. Processamento do Couro - Etapa de Ribeira. In: GUTTERRES, M. (Ed.). . **Tecnologia do couro para a Engenharia Química**. Porto Alegre: Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente - LACOURO, 2020b.
- GUTTERRES, M. Acabamento Molhado a Acabamento Final do Couro. In: **Tecnologia do couro para a Engenharia Química**. [s.l.] Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente - LACOURO, 2020c. p. 1–101.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 449–505, 2000.

Les Echanges Mondiaux De La Filiere Cuir 2020. . França: [s.n.]. Disponível em: <https://conseilnationalducuir.org/sites/default/files/medias-cnc/observatoire_economique/brochure_echanges_mondiaux_filiere_cuir_en_2019.pdf>.

MALIK, A.; GROHMANN, E. **Environmental protection strategies for sustainable development**. [s.l.] Springer, 2012.

MELLA, B.; BARCELLOS, B. S. DE C.; DA SILVA COSTA, D. E.; et al. Treatment of Leather Dyeing Wastewater with Associated Process of Coagulation-Flocculation/Adsorption/Ozonation. **Ozone: Science and Engineering**, v. 40, n. 2, p. 133–140, 2018.

MOCHI, V. T. **Montagem e desenvolvimento experimental de uma unidade de ozonização**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2010.

ORTIZ-MONSALVE, S. **Estudos de descoloração de corantes para couro pelo isolado nativo *Trametes villosa* SC10**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

PICCIN, J. S. **Resíduo Sólido Da Indústria Coureira Como Adsorvente Alternativo De Corantes**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121–139, 2004.

PREETHI, V.; PARAMA KALYANI, K. S.; IYAPPAN, K.; et al. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 150–154, 2009.

PUCHANA-ROSEIRO, M. J.; LIMA, E. C.; MELLA, B.; et al. A coagulation-flocculation process combined with adsorption using activated carbon obtained from sludge for dye removal from tannery wastewater. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 63, n. 1, p. 3867–3874, 2018.

RUBIN, M. B.; FRIEDRICH, C. THE HISTORY OF OZONE . THE SCHÖNBEIN PERIOD , 1839-1868. **Bulletin for the History of Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 40–56, 2001.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

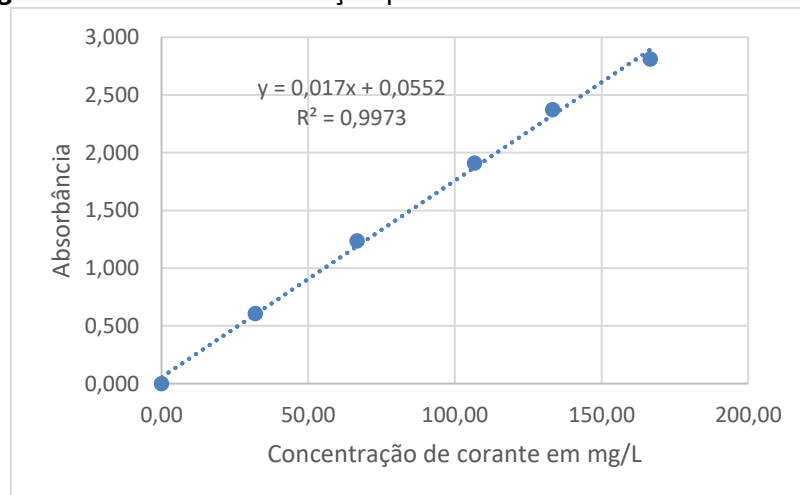
TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M.; MENGER, F. M. **Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation** Desalination, 2010.

VON SONNTAG, C.; VON GUNTEN, U. **Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications**. London: IWA Publishing, 2012.

APÊNDICE A

A Figura A.1 traz a curva de calibração utilizada para correlacionar absorvância e concentração do corante Vermelho Ácido 357 neste trabalho.

Figura A.1: Curva de calibração para o corante Vermelho Ácido 357



APÊNDICE B

Os resultados dos experimentos adicionais para as composições iniciais 3 e 4, realizados com o tempo estendido, podem ser observados nas Figuras B.1 e B.2. Estes dados mostram que em ambas as situações pode-se obter uma degradação completa do corante, no entanto, são necessários tempos prolongados para maiores concentrações iniciais.

Figura B.1: Degradação do corante para o experimento 3 estendido no tempo.

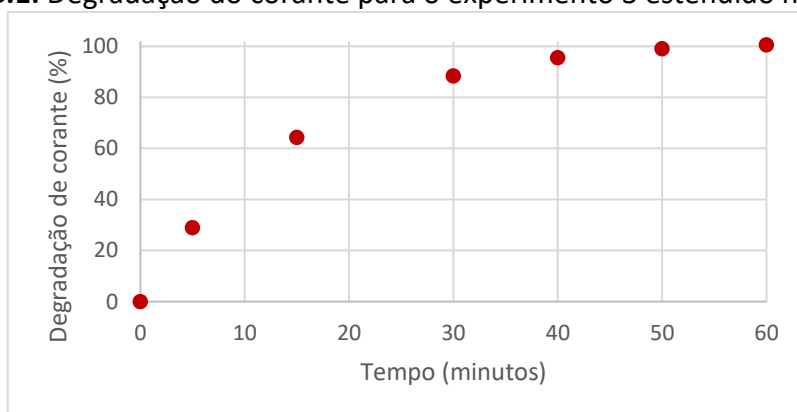
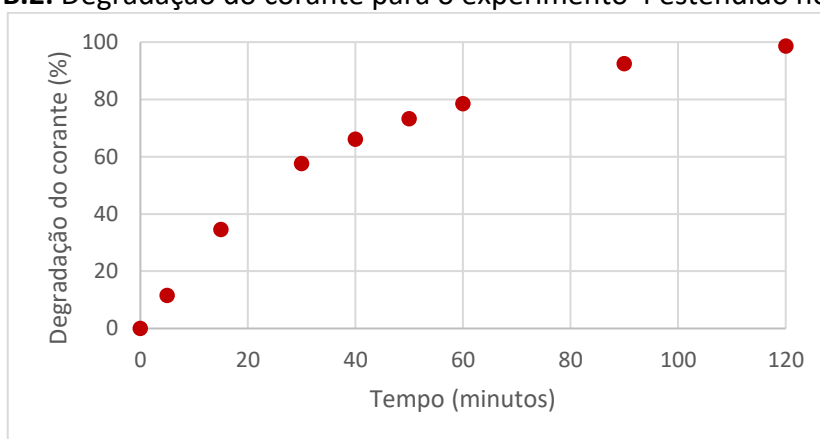
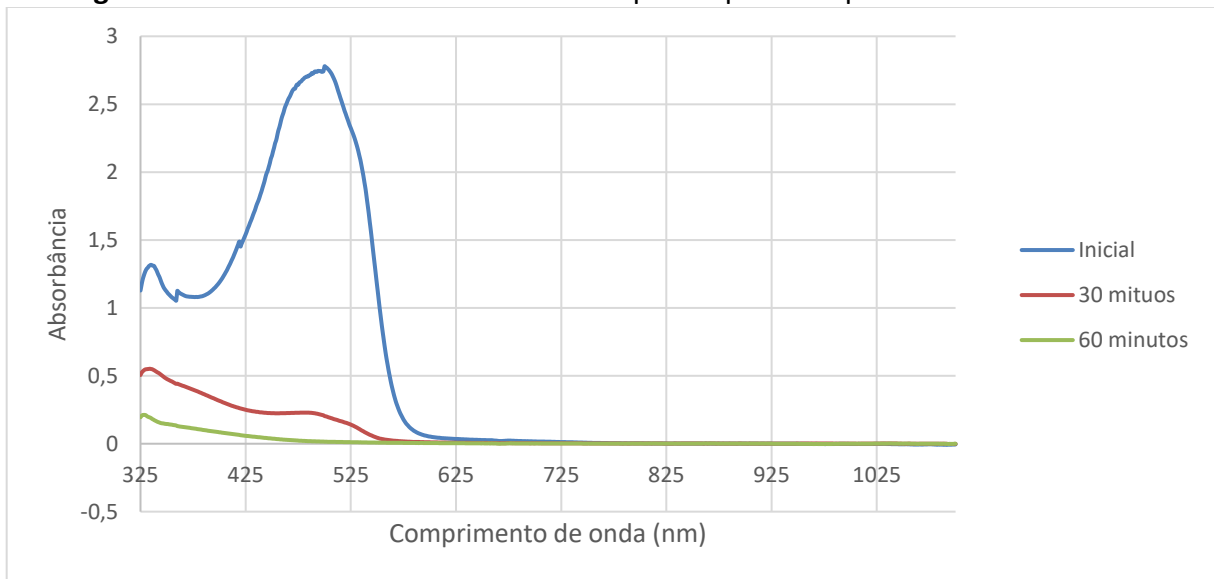


Figura B.2: Degradação do corante para o experimento 4 estendido no tempo.



Também foram obtidas no espectrofotômetro curvas da variação da absorbância em relação ao comprimento de onda (varreduras) para diversos tempos ao longo dos experimentos, estas podem ser observadas nas figuras B.3 e B.4.

Figura B.3: Varredura de absorvância no espectro para o experimento 3 estendido.**Figura B.4:** Varredura de absorvância no espectro para o experimento 4 estendido.

ANEXO A

Tabela B.1: Proposta de formulação para a etapa de acabamento molhado.

Etapa	Componente	Adição percentual (%) sobre a massa de pele
Lavagem	Água	200,0
	Ácido Fórmico (1:10)	0,2
	Surfactante (Borron)	0,2
Desacidulação	Água	200,0
	Formiato de Sódio	1,0
	Bicarbonato de Sódio	0,5
	Agente Neutralizante (Neutrigan MOS)	1,0
Lavagem	Água	200,0
Recurtimento, Engraxe e Tingimento I	Água	100,0
	Tanino Sintético	6,0
	Tanino vegetal	6,0
	Agente Dispersante (Tamol M)	1,0
	Óleo Sintético	8,0
	Ácido Fórmico (1:10)	2,0
	Corante	2,0
Lavagem	Água	200,0
Tingimento II	Água	100,0
	Ácido Fórmico (1:10)	1,0
	Corante	2,0
Lavagem Final	Água	200,0

Fonte: Gutterres, 2020c.