

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Ozonização de taninos vegetais, corantes azo e
efluente de acabamento molhado de couro**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jessica Taísa Zanetti

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ozonização de taninos vegetais, corantes azo e efluente de acabamento molhado de couro

Jessica Taísa Zanetti

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Área de concentração: pesquisa e desenvolvimento de processos

Orientadora:

Prof^a. Dra. Mariliz Gutterres

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação Ozonização de taninos vegetais, corantes azo e efluente de acabamento molhado de couro, elaborada por Jessica Taísa Zanetti, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Dra. Caroline Borges Agustini

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – DEQUI

Dr. Henri Stephan Schrekker

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – IQ

Dra. Liliana Amaral Feris

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – DEQUI

Agradecimentos

A Deus pela saúde e disposição indispensáveis para a realização deste trabalho e por ter me dado forças para encarar e superar os obstáculos que surgiram no seu decorrer.

A minha família, especialmente meus pais Rosilei e Dorval e meu irmão Daniel pelo incentivo, apoio e compreensão.

Ao Willian pelo apoio e incentivo durante esta jornada.

A minha orientadora Mariliz, que soube ser paciente e compassiva, guiando-me durante esse percurso, contribuindo de forma construtiva em minha formação acadêmica.

À UFRGS, pelo ensino, pesquisa e apoio técnico, bem como ao programa de Pós-Graduação em engenharia Química, em especial o LACOURO, pela oportunidade confiada a mim e toda contribuição em minha formação acadêmica, por proporcionar um espaço rico em conhecimento e experiências e que oportunizaram a realização desse trabalho.

Aos colegas e amigos que se disponibilizaram em me ajudar nas atividades do laboratório e a todos que direta e indiretamente contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa.

E a todos os amigos que me acompanham e torcem pela minha felicidade e sucesso.

Muito Obrigada!

Resumo

A indústria do couro gera efluentes contendo contaminantes, tais como taninos vegetais e corantes, que se não receberem tratamento adequado, podem dificultar a penetração da luz solar, ou causar outros problemas como toxicidade ao serem lançados em corpos hídricos. Em geral, os processos para remoção de corantes e taninos estão sendo estudados, destacando-se a técnica de ozonização, devido à sua alta eficiência, possibilidade de degradar vários contaminantes, além de apresentar vantagens operacionais e não gerar lodo, beneficiando o meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi estudar a técnica de ozonização para tratar contaminantes presentes no efluente do processamento do couro (taninos vegetais e corantes) de forma isolada e para efluente de acabamento molhado do couro. O processo de ozonização foi utilizado para degradar separadamente os taninos vegetais condensáveis, acácia negra (*Acacia mearnsii*) e quebracho (*Schinopsis lorentzii*) e os taninos hidrolisáveis, castanheiro (*Castanea sativa*) e tara (*Caesalpinia spinosa*) e dois corantes, azul ácido 161 e preto ácido 210. Na sequência, o processo de ozonização foi aplicado em um efluente de acabamento molhado de couro, contendo o corante azul ácido 161 e o tanino de tara. A ozonização dos compostos foi acompanhada por 30 minutos, nos quais se analisou a redução de absorvância no decorrer do tempo por espectroscopia UV-vis. A ozonização dos quatro taninos foi testada na concentração inicial de 250 mg L⁻¹ e pH inicial 4. Para o tanino de tara, duas concentrações foram testadas (250 mg L⁻¹ e 750 mg L⁻¹) e dois valores de pH (4,0 e 7,0). Para os corantes, duas concentrações foram testadas (167 mg L⁻¹ e 500 mg L⁻¹) e dois valores de pH (4,0 e 7,0). O efluente composto da etapa de acabamento molhado foi analisado por espectroscopia UV-vis, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). Como resultados verificou-se que a ozonização degradou as moléculas dos taninos vegetais, porém a quantificação da degradação dos taninos através da redução da absorvância em espectro UV só foi possível para os taninos hidrolisáveis. Após 30 minutos, a ozonização das soluções de tanino de tara com concentração inicial de 250 mg L⁻¹ apresentou degradação em torno de 94% e a ozonização das soluções de corante com concentração inicial de 167 mg L⁻¹ mostrou redução de cor superior a 98%. Na ozonização do efluente composto da etapa de acabamento molhado, houve reduções de cor de 92,37%, DQO de 32,22% e COT de 8,44%. A presente investigação mostrou que o processo de ozonização pode ser um método eficaz para degradação de taninos hidrolisáveis e remoção de cor, além de auxiliar na degradação do efluente de acabamento molhado.

Palavras-chave: ozonização, taninos vegetais, *Caesalpinia spinosa*, efluente de acabamento molhado, couro.

Abstract

The leather industry generates effluents containing contaminants, such as vegetable tannins and dyes, that, if not properly treated, can make it difficult the penetration of sunlight, or cause other problems such as toxicity when released into water bodies. In general, the processes for removing tannins and dyes are being extensively studied, highlighting the ozonation technique, due to its high efficiency, possibility of degrading several contaminants, in addition to presenting operational advantages and not generating sludge, benefiting the environment. The objective of this work was to study the ozonation technique to treat contaminants present in effluent from leather processing (vegetable tannins and dyes) isolated and for wet finishing effluent of leather. The ozonation process was used to separately degrade the condensable vegetable tannins, black wattle (*Acacia mearnsii*) and quebracho (*Schinopsis lorentzii*) and the hydrolyzable tannins, chestnut (*Castanea sativa*) and tara (*Caesalpinia spinosa*) and two dyes, acid blue 161 and acid black 210. Then the ozonation process was applied to a leather wet finishing effluent, containing the dye acid blue 161 and tara tannin. The ozonation of the compounds was followed for 30 minutes, in which the reduction in absorbance over time was analyzed by UV-vis spectroscopy. The ozonation of the four tannins was tested at the initial concentration of 250 mg L⁻¹ and initial pH 4. For the tara tannin, two concentrations were tested (250 mg L⁻¹ and 750 mg L⁻¹) and two pH values (4.0 and 7.0). For dyes, two concentrations were tested (167 mg L⁻¹ and 500 mg L⁻¹) and two pH values (4.0 and 7.0). The composite effluent from the wet finishing step was analyzed by UV-vis spectroscopy, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC). As a result, it was found that ozonation degraded the molecules of vegetable tannins, but the quantification of the degradation of tannins through the reduction of absorbance in the UV spectrum was only possible for the hydrolysable tannins. After 30 minutes, the ozonation of tara tannin solutions with an initial concentration of 250 mg L⁻¹ showed degradation around 94% and the ozonation of the dye solutions with an initial concentration of 167 mg L⁻¹ showed color reduction greater than 98%. In the ozonation of the compound effluent from the wet finishing step, there were color reductions of 92.37%, COD of 32.22% and TOC of 8.44%. The present investigation showed that the ozonation process can be an effective method for degrading hydrolyzable tannins and removing color, as well as helping to degrade the wet finishing effluent.

Keywords: ozonation, vegetable tannins, *Caesalpinia spinosa*, wet finishing effluent, leather.

Sumário

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introdução..... | 12 |
| 2 | Revisão Bibliográfica | 15 |
| 2.1 | Processamento do Couro..... | 15 |
| 2.2 | Acabamento Molhado..... | 18 |
| 2.3 | Recurtimento e Taninos Vegetais | 19 |
| 2.4 | Tingimento e Corantes..... | 22 |
| 2.5 | Efluente da Indústria do Couro | 23 |
| 2.6 | Tratamento de Efluentes de Curtume | 25 |
| 2.7 | Ozonização..... | 26 |
| 2.7.1 | Geração de Ozônio | 28 |
| 2.7.2 | Tratamento de Efluentes por Ozonização..... | 29 |
| 2.8 | Tratamento de Efluentes Contendo Taninos e/ou Corantes | 32 |
| 3 | Materiais e Métodos | 37 |
| 3.1 | Produtos Químicos e Reagentes | 37 |
| 3.2 | Ensaio de Ozonização em Soluções..... | 39 |
| 3.2.1 | Ozonização de Taninos Vegetais em Solução..... | 39 |
| 3.2.2 | Ozonização de Corantes em Solução..... | 40 |
| 3.3 | Ozonização do Corante no Efluente Composto..... | 41 |
| 3.4 | Aparato de Ozonização..... | 43 |
| 3.5 | Métodos Analíticos..... | 43 |
| 3.5.1 | Espectroscopia UV-Vis | 44 |
| 3.5.2 | Análises do Efluente Composto | 45 |
| 4 | Resultados e Discussão..... | 46 |
| 4.1 | Testes com Catalisador..... | 46 |
| 4.2 | Ozonização dos Taninos..... | 47 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.2.1 | Experimentos de Ozonização do Tanino de Tara..... | 50 |
| 4.3 | Ozonização do Corante Preto Ácido 210 | 52 |
| 4.4 | Ozonização do Corante Azul Ácido 161 | 54 |
| 4.5 | Experimentos com Efluente Composto | 57 |
| 5. | Conclusões..... | 62 |
| 6. | Referências | 64 |
| 7. | Apêndice..... | 75 |
| A. | Curvas de Calibração..... | 75 |
| B. | Espectros de Absorbância | 77 |
| C. | Cromo hexavalente | 79 |
| D. | Amostras antes e após a ozonização..... | 81 |
| E. | Degradação dos contaminantes | 83 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. (a) Espécies químicas características de taninos hidrolisáveis. (b) Tanino hidrolisável de tara. | 20 |
| Figura 2. Estruturas genéricas dos taninos condensados. | 21 |
| Figura 3. Desenho esquemático do funcionamento de uma célula corona para geração de ozônio. | 29 |
| Figura 4. Estrutura química do corante preto ácido 210. | 32 |
| Figura 5. Estrutura química do corante azul ácido 161. | 33 |
| Figura 6. Configuração experimental. | 43 |
| Figura 7. Remoção de cor para o corante azul ácido 161 utilizando ozonização catalisada com alumina ou zeólita. | 46 |
| Figura 8. Absorbância inicial e no decorrer da ozonização para o tanino de acácia negra (250 mg L ⁻¹ e pH 4). | 47 |
| Figura 9. Absorbância inicial e no decorrer da ozonização para o tanino de quebracho (250 mg L ⁻¹ e pH 4). | 48 |
| Figura 10. Absorbância inicial e no decorrer da ozonização para o tanino de castanheiro (250 mg L ⁻¹ e pH 4). | 49 |
| Figura 11. Absorbância inicial e no decorrer da ozonização para o tanino de tara (250 mg L ⁻¹ e pH 4). | 50 |
| Figura 12. Degradação ao longo do tempo de ozonização para duas concentrações de tanino de tara em dois valores de pH. | 51 |
| Figura 13. Degradação por tempo de ozonização para duas concentrações iniciais de corante preto ácido 210 em dois valores de pH. | 53 |
| Figura 14. pH inicial da solução do corante preto ácido 210 e após 30 minutos de ozonização. | 54 |
| Figura 15. Degradação por tempo de ozonização para duas concentrações iniciais de corante azul ácido 161 em dois valores de pH. | 55 |
| Figura 16. Degradação por tempo de ozonização para as duas concentrações do efluente composto, $\lambda = 578\text{nm}$ | 58 |
| Figura 17. Solução aquosa de azul ácido 161 $C_0=167\text{ mg L}^{-1}$ antes e após 25 minutos de ozonização. | 81 |
| Figura 18. Solução aquosa de azul ácido 161 $C_0=500\text{ mg L}^{-1}$ antes e após a ozonização. | 81 |

| | |
|--|----|
| Figura 19. Solução aquosa de corante preto ácido 210 antes e durante a ozonização. Concentração inicial 167 mg L ⁻¹ e pH 4..... | 81 |
| Figura 20. Efluente composto E1. Antes e após a ozonização. | 82 |
| Figura 21. Efluente composto E2. Antes e após a ozonização. | 82 |
| Figura 22. Diminuição de concentração por tempo de ozonização para diferentes concentrações iniciais de tanino de tara, $\lambda=270\text{nm}$ | 83 |
| Figura 23. Diminuição de concentração por tempo de ozonização para diferentes concentrações iniciais de corante preto ácido 210, $\lambda=479\text{nm}$ | 83 |
| Figura 24. Diminuição de concentração por tempo de ozonização para diferentes concentrações iniciais de corante azul ácido 161, $\lambda=578\text{nm}$ | 84 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Principais grupos cromóforos e auxocromos presentes em moléculas de corante. ... | 23 |
| Tabela 2. Compilação dos trabalhos sobre degradação dos corantes azul ácido 161 e preto ácido 210. | 33 |
| Tabela 3. Produtos químicos adicionados no acabamento molhado do couro para servir como base para cálculo das concentrações iniciais nos banhos. | 37 |
| Tabela 4. Concentração dos produtos químicos adicionados nos efluentes compostos E1 e E2 para os ensaios de ozonização. | 41 |
| Tabela 5. Valores da constante k para 15 minutos de ozonização do tanino vegetal de tara. ... | 51 |
| Tabela 6. Valores da constante k para ozonização do corante preto ácido 210. | 54 |
| Tabela 7. Valores da constante k para os primeiros 5 minutos de ozonização para o corante azul ácido 161..... | 57 |
| Tabela 8. Redução de absorvância dos efluentes E1 e E2 após 30 e 60 minutos de ozonização. | 59 |
| Tabela 9. Valores da constante k para os primeiros 5 minutos de ozonização para os efluentes compostos. | 59 |
| Tabela 10. DQO e COT dos efluentes compostos antes e após 30 minutos de ozonização..... | 59 |

Lista de Abreviaturas e Símbolos

λ : Comprimento de onda;

C_0 : Concentração inicial;

C_t : Concentração em determinado tempo t;

t: Tempo;

T: Temperatura;

pH: Potencial Hidrogeniônico;

UV: Ultravioleta;

UV-vis: Ultravioleta-visível;

DQO: Demanda Química de Oxigênio;

DBO: Demanda Biológica de Oxigênio;

COT: Carbono Orgânico Total;

σ : Desvio Padrão;

$1 \text{ mg L}^{-1} = 1 \text{ ppm}$

Capítulo I

1 Introdução

Embora a indústria de curtumes seja conhecida por ser um dos principais setores econômicos em muitos países, há uma crescente preocupação ambiental voltada ao descarte de vários poluentes recalcitrantes nas suas águas residuais (ROMERO-DONDIZ *et al.*, 2015; BRAUN *et al.*, 2016; TASCA; PUCCINI, 2019; HANSEN *et al.*, 2020).

Na maioria das etapas de produção de couro e, em especial nas etapas de acabamento, água limpa é utilizada como veículo de difusão de produtos químicos, gerando altos volumes de efluentes líquidos. Os efluentes gerados nas etapas de acabamento molhado são caracterizados pela presença de corantes, surfactantes, óleos, taninos sintéticos, taninos vegetais, dentre outras substâncias, que elevam o nível de toxicidade e interferem na eficiência dos sistemas convencionais de tratamento de águas residuais (PICCIN, 2013; HANSEN, 2021). Assim, são necessários tratamentos adequados para que esses efluentes não sejam descartados de maneira indevida no meio ambiente, prejudicando os corpos d'água receptores, impedindo a penetração da luz e, conseqüentemente, inibindo a atividade fotossintética em caso de presença de cor e turbidez (HOUSHYAR; KHOSHFETRAT; FATEHIFAR, 2012; GUTTERRES *et al.*, 2015; ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2017; SARANYA; SHANTHAKUMAR, 2020).

Em torno de 130 tipos diferentes de produtos químicos podem ser utilizados pela indústria do couro durante o processamento das peles/couros (SAWALHA *et al.*, 2019). Entre as etapas de produção do couro destacam-se as de acabamento molhado que possuem a finalidade de conferir ao produto final as propriedades específicas desejadas, utilizando para tanto diversos produtos químicos, sendo que ao atingir o equilíbrio de processo entre o couro e o banho, parte permanece nestes banhos ou águas residuais. Compostos químicos como desacidulantes, agentes de recurtimento sintético e natural, óleos sintéticos e naturais, surfactantes, corantes, auxiliares químicos e ácidos são adicionados durante o processo de pós-curtimento para garantir as propriedades desejadas ao couro (HANSEN *et al.*, 2020).

A remoção de cor ou degradação de corantes presentes no efluente da indústria do couro tem sido objeto de estudo do LACOURO – Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente. As técnicas estudadas incluem adsorção (PUCHANA-ROSETO *et al.*, 2016; GOMES;

PICCIN; GUTTERRES, 2016; MELLA, 2019; MELLA *et al.*, 2017; BENVENUTI *et al.*, 2019; PINHEIRO; PEREZ-LOPEZ; GUTTERRES, 2020; BENVENUTI *et al.*, 2020; SULKOVSKI; PEREZ-LOPEZ; GUTTERRES, 2021), biodegradação (ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2017; ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2018; ORTIZ-MONSALVE, S. *et al.*, 2020) e coagulação-floculação (PUCHANA-ROSETO *et al.*, 2018; MELLA *et al.*, 2018), esses processos buscam alternativas sustentáveis para o tratamento de efluentes contendo corantes.

Diversas pesquisas têm sido realizadas para o tratamento de efluentes gerados nas etapas de acabamento final da indústria do couro, envolvendo a área de processos oxidativos (DI IACONI; RAMADORI; LOPEZ, 2009; RAMESHRAJA; SURESH, 2011; KANAGARAJ; MANDAL, 2012; IACONI, 2012; HASEGAWA *et al.*, 2014; BRAUN *et al.*, 2016; MELLA *et al.*, 2017; GHUGE; SAROHA, 2018a; SARANYA; SHANTHAKUMAR, 2020), que se mostram vantajosos principalmente por sua inespecificidade, podendo ser utilizados para degradar uma grande gama de substratos e pela possibilidade de emprego para degradar poluentes em baixas concentrações (HANSEN, 2021). Estes estudos baseiam-se na utilização de processos químicos, fotoquímicos, eletroquímicos, sonoquímicos e processos baseados em ozônio. Entre esses processos a ozonização é caracterizada pelo seu alto poder oxidativo, sendo utilizada para tratar efluentes contendo compostos de difícil degradação.

O **objetivo geral** da pesquisa é testar a utilização da ozonização para tratar dois dos principais contaminantes utilizados no processamento do couro (taninos vegetais e corantes) de forma isolada e em efluentes de acabamento molhado do couro.

Os **objetivos específicos** são:

1. Avaliar a degradação por ozonização de soluções de taninos vegetais de duas classes distintas, taninos condensáveis: acácia negra (*Acacia mearnsii*) e quebracho (*Schinopsis lorentzii*) e taninos hidrolisáveis: castanheiro (*Castanea sativa*) e tara (*Caesalpinia spinosa*);
2. Avaliar a influência da concentração inicial e do pH inicial na degradação por ozonização para o tanino vegetal de tara;
3. Avaliar a influência da concentração inicial e do pH inicial de soluções de dois corantes azo utilizados no tingimento de couro, corante azul ácido 161 e corante preto ácido 210, na degradação por ozonização;
4. Testar a ozonização como tratamento auxiliar de efluente composto de acabamento molhado do couro, contendo o corante azul ácido 161 e o tanino vegetal de tara.

A presente dissertação encontra-se estruturada da seguinte forma: após essa breve introdução, segue o Capítulo II de revisão bibliográfica que discorre sobre o processamento do couro e a problemática em torno dos efluentes gerados, seguido da descrição dos produtos químicos utilizados no processo de acabamento molhado, especificamente os corantes e taninos vegetais, e por fim, tem-se o conceito de ozonização, sua geração, bem como sua aplicação no tratamento de efluentes. O Capítulo III descreve a parte experimental, os materiais utilizados e as análises realizadas. O Capítulo IV apresenta e discute os resultados obtidos a partir das análises realizadas em termos do desempenho da técnica na degradação dos compostos. Finalmente, o Capítulo V apresenta as principais conclusões extraídas da presente dissertação.

Capítulo II

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo trata da indústria do couro e da problemática em torno dos efluentes gerados no processamento das peles, seguido da revisão sobre os produtos químicos utilizados na etapa de acabamento molhado e o tratamento dos efluentes gerados nessa etapa. Após, é explicado o conceito de ozonização, a geração do ozônio e sua utilização.

2.1 Processamento do Couro

A indústria coureira transforma peles, subprodutos da indústria frigorífica, em couro e produtos de valor agregado, sendo um setor econômico importante em muitos países em desenvolvimento. O Brasil possui o maior rebanho bovino comercial do mundo, destacando-se globalmente como um dos principais produtores e exportadores de couro (ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2017; ABQTIC, 2018; HANSEN *et al.*, 2020).

O processo de transformação de peles em couro envolve uma série de operações que empregam compostos orgânicos e inorgânicos, como sais de cromo, taninos, ácidos, álcalis, sulfuretos, óleos, corantes e surfactantes (ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2017). As finalidades das etapas do processamento do couro são brevemente descritas a seguir.

- Recepção: recebimento da pele natural ou salgada (conservada para evitar sua decomposição);
- Batedor de sal: trata-se de uma etapa realizada nas peles conservadas com sal com a finalidade de remover mecanicamente o sal depositado sobre a pele;
- Pré-remolho: é a etapa onde a pele é colocada em um fulão com água, para retirar as sujidades, o restante do sal e repor às peles parte do teor de água da pele que foi desidratada durante a conservação;
- Pré-descarne: realizado em uma máquina de descarnar que remove o tecido subcutâneo da pele, retirando resíduos de gordura, restos de carne ou fibras não aproveitáveis no curtume e remanescentes da esfolia do animal em frigoríficos;
- Remolho: limpa e reidrata as peles com o objetivo de interromper a conservação da pele com sal e retorná-la o máximo possível ao estado de pele fresca;

- Depilação e caleiro: esta etapa tem o objetivo de remover os pelos e o sistema epidérmico, além de realizar o inchamento e abertura da estrutura fibrosa;
- Descarne: a pele passa por um cilindro com lâminas helicoidais com o objetivo de eliminar resíduos subcutâneos restantes, para facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores;
- Divisão: a pele é dividida em duas camadas: a parte superior composta pela camada flor (considerada a parte mais nobre e que contém parte da camada reticular) e a parte inferior, denominada crosta ou raspa (apenas camada reticular), a qual gera o couro tipo camurça;
- Desencalagem: remove as substâncias alcalinas depositadas na pele nos processos anteriores proporcionando o desinchamento, além de ajustar o pH para a purga;
- Purga: são adicionadas enzimas proteolíticas para limpar profundamente a pele e remover restos de queratina e epiderme, deixando a flor fina e sedosa;
- Píquel: interrompe a atividade enzimática, as fibras colágenas são preparadas para fácil penetração dos agentes curtentes através da acidificação da pele em meio salino, a fim de evitar um curtimento superficial;
- Curtimento: nesta etapa, as peles adquirem estabilidade, recebendo o nome de couro. Essa estabilidade consiste na resistência à putrefação e à ação de microrganismos e enzimas, além de conferir estabilidade química, térmica e física. Durante o estágio de curtimento, as peles são tratadas com substâncias curtentes, que podem ser de origem vegetal como o tanino (couro atanado), ou de procedência mineral como o cromo (couro *wet-blue*), de modo a preservá-las da deterioração natural (FUCK, 2018). O curtimento vegetal proporciona, em geral, um material mais firme e com coloração marrom, característica do tanino, sendo destinado a alguns mercados específicos. Enquanto que o curtimento ao cromo é mais versátil em termos de propriedades dos artigos produzidos;
- Rebaixamento: o couro passa por uma máquina que ajusta e uniformiza a espessura da peça;
- Desacidulação: a finalidade desta etapa é ajustar o pH do couro, visando possibilitar uma penetração regular dos recurtos, óleos e corantes e evitar uma sobrecarga na flor o que teria consequências negativas (como poro fechado) e tensionamento da flor;
- Recurtimento: etapa que confere as características físico-mecânicas do couro (maciez, elasticidade, resistência, enchimento) e as relacionadas à flor (tamanho do poro, tato);

- Tingimento: tem por objetivo conferir uma determinada coloração ao couro;
- Engraxe: sua finalidade é proporcionar maciez, resistência à tração, impermeabilidade, flexibilidade, toque, elasticidade e possibilitar a secagem do couro sem danos ao material;
- Secagem: eliminar a água;
- Pré-acabamento: compreende as operações em cavaletes, estiramento e secagem até a impregnação. Estas operações têm a finalidade de dar algumas das propriedades físicas finais ao couro;
- Acabamento: confere ao couro apresentação e aspecto definitivo, através da aplicação de camadas de produtos pigmentados e filmogênicos sobre sua superfície (GUTTERRES, 2008; GUTTERRES; MELLA, 2015).

Os curtumes podem processar a pele/couro em todas as etapas da produção de couro ou em parte delas, sendo classificados, de acordo com as etapas da produção, nas seguintes categorias:

a) Curtumes completos, que partem da pele bruta (verde ou conservada) para produzir couro acabado.

b) Curtumes de ribeira, aqueles que iniciam com a pele bruta e operam até a etapa do curtimento.

c) Curtumes de acabamento molhado e de acabamento, que partem do couro *wet-blue* para produzir *crust* (couro semi acabado) ou couro acabado (GUTTERRES *et al.*, 2015).

d) Curtumes de couro atanado, curtumes que realizam curtimento com taninos vegetais, os quais recebem couros pré-curtidos quando não realizam o pré-curtimento, e fazem curtimento, recurtimento e etapas de secagem e pré-acabamento do couro, uma vez que este tipo de couro não pode ser armazenado em condições úmidas como ocorre com o couro curtido com cromo (*wet-blue*) devido a sua origem orgânica e propensão ao desenvolvimento de fungos na presença de água.

e) Curtume de acabamento final, compreende as etapas que conferem ao couro apresentação e aspecto definitivo, por meio de aplicações de camadas de composições de produtos formadores de filme sobre a superfície do couro, prensagens e estampagens.

2.2 Acabamento Molhado

As etapas de acabamento molhado do processamento do couro definem as características finais do produto, como maciez, elasticidade, enchimento, bem como propriedades físico-mecânicas de resistência à tração e impermeabilidade. Essas operações são essenciais, pois os requisitos de aparência são uns dos primeiros a serem julgados visualmente pelo consumidor dos produtos feitos em couro (PICCIN *et al.*, 2016). O acabamento molhado compreende as operações de desacidulação, recurtimento, tingimento e engraxe e pode ser realizado em etapas separadas ou de forma compacta, com adição dos produtos nos mesmos banhos.

O couro é submetido ao processo de desacidulação antes do recurtimento para que recurtes e corantes penetrem o couro de forma regular e para compensar diferenças de pH entre diferentes couros. Nesta etapa, o excesso de ácidos de etapas de curtimento é eliminado. Os principais desacidulantes utilizados na indústria são o carbonato de sódio, o bicarbonato de sódio, formiato de sódio e óxido de magnésio. Eles têm a função de neutralizar o excesso de ácido sulfúrico nas peles. Uma neutralização insuficiente pode causar manchas e corrosão onde forem inseridas partes metálicas (fivelas, botões, etc) no produto final (JOHN, 1998).

Na etapa de recurtimento, defeitos presentes nos couros podem ser corrigidos e se alcança a resistência necessária para seu posterior uso. Entre as finalidades do recurtimento têm-se conferir enchimento às partes flácidas do couro, favorecer o tingimento, melhorar a aderência na superfície superior, permitir a eliminação de poros maiores para melhorar o aspecto, favorecer o lixamento para facilitar a eliminação de defeitos, favorecer a colagem em placas de secagem, favorecer a posterior estampagem e favorecer um bom acabamento. Os recurtes minerais mais usados são sais de cromo, alumínio e zircônio. Recurtes de extratos vegetais são conhecidos como taninos e são os mais antigos aplicados no recurtimento, podem ser citados os de mimosa, quebracho, acácia e tara. Taninos sintéticos podem ser aplicados e são basicamente naftalenos condensados com formol e sulfonados, além de resinas e glutaraldeído (SENAI, 1989).

No tingimento, os corantes são adicionados para transmitir as características estéticas do produto final, como tonalidade, uniformidade e intensidade da cor e estabilidade física e química (AQUIM, 2009; ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2017). O tingimento é feito de acordo com a cor que se quer para o produto final. Nesta etapa agentes surfactantes são utilizados para auxiliar e controlar a penetração dos corantes. Outras substâncias, tais como sintanos, que são

agentes de curtimento sintético, são usados como auxiliares de tingimento. Após o atravessamento do corante ácido fórmico é adicionado ao banho para fixação do corante (BASF, 2007)

Para que o couro não fique rígido e suscetível a fissuras após a sua secagem é necessário realizar o engraxe. Nesta etapa, a água que separava as fibras do couro úmido é substituída por materiais de engraxe evitando o enrijecimento do material, conferindo maciez ao couro e melhorando suas características físico-mecânicas como a resistência à tração, flexibilidade e elasticidade, além de conferir impermeabilidade. Os principais produtos utilizados no engraxe são os óleos naturais de origem vegetal (óleo de linhaça, de rícino, de madeira, de girassol, de soja) ou animal (óleo de baleia, de sardinha, de fígado de tubarão, banha suína) e óleos modificados (sulfatados, sulfonados, sulfitados) (SANTOS, 2006; BASF, 2007).

2.3 Recurtimento e Taninos Vegetais

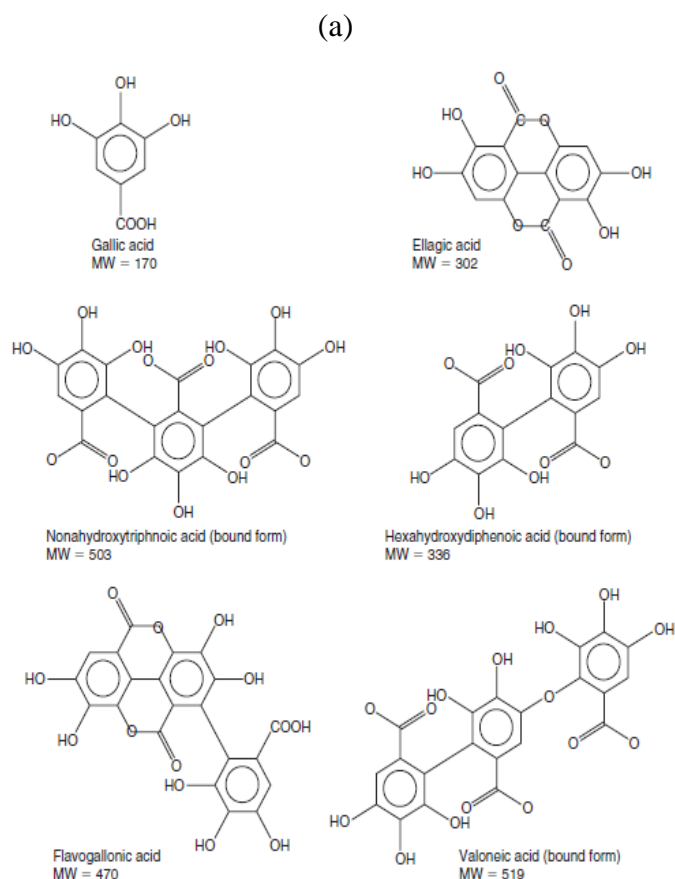
Durante o acabamento molhado, na etapa de recurtimento, agentes recurtentes são adicionados com a finalidade de equalizar diferenças de espessura da pele, fornecer maior espessura após a secagem do couro, diminuir a soltura da flor, favorecer o tingimento, lixamento e estampagem, entre outras. Por este processo, as características finais desejadas de aparência e toque do couro tornam-se mais uniformes, de forma a prover uma base para as operações de tingimento e engraxe. As formulações de recurtimento são baseadas na combinação de taninos sintéticos, taninos vegetais, aldeídos e polímeros (GUTTERRES, 2007).

Os taninos vegetais são polifenóis com peso molecular variável, que diferem da maioria dos outros compostos fenólicos naturais em sua capacidade de precipitar proteínas a partir de soluções (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998). Esta propriedade é a base para o seu uso na indústria de curtumes. Taninos são comuns no reino vegetal, são encontrados em folhas, frutas, cascas e madeira, podendo se acumular em grandes quantidades em órgãos ou tecidos específicos da planta (HASLAM, 1988; HE *et al.*, 2007).

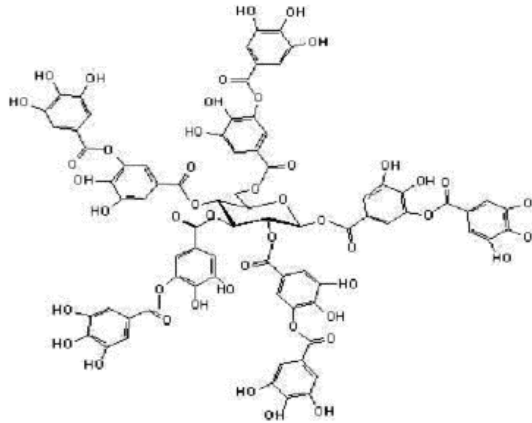
Com base em suas estruturas e propriedades, eles são distribuídos em dois grandes grupos: taninos hidrolisáveis e condensados. Taninos hidrolisáveis são compostos de ésteres de ácido gálico (galotaninos) ou ácido elágico (elagitaninos) com um núcleo de açúcar que geralmente é glicose e são facilmente hidrolisados por ácidos ou enzimas. Exemplos de taninos hidrolisáveis incluem: castanheiro (*Castanea sativa*), tara (*Caesalpinia spinosa*), mirabolano (*Terminalia chebula*), valonea (*Quercus aegilops*). A Figura 1(a) mostra a estrutura

das moléculas formadoras dos taninos hidrolisáveis e a Figura 1(b), a estrutura do tanino hidrolisável de tara (*Caesalpinia spp*), que é obtido a partir das vagens da planta, uma leguminosa de porte arbustivo, originária do Peru (SPENNATI *et al.*, 2019). Taninos condensados, também conhecidos como proantocianidinas, são compostos por unidades flavonóides e geralmente são mais abundantes em cascas de árvores e madeiras do que seus equivalentes hidrolisáveis. Exemplos de taninos condensáveis são: acácia (*Acacia mearnsii*), quebracho (*Schinopsis balansae* e *Schinopsis lorentzii*), eucalipto (*Eucalyptos globulus*). A Figura 2 apresenta as estruturas genéricas dos taninos condensados (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998; KALYANARAMAN; KAMESWARI; RAO, 2015).

Figura 1. (a) Espécies químicas características de taninos hidrolisáveis. (b) Tanino hidrolisável de tara.

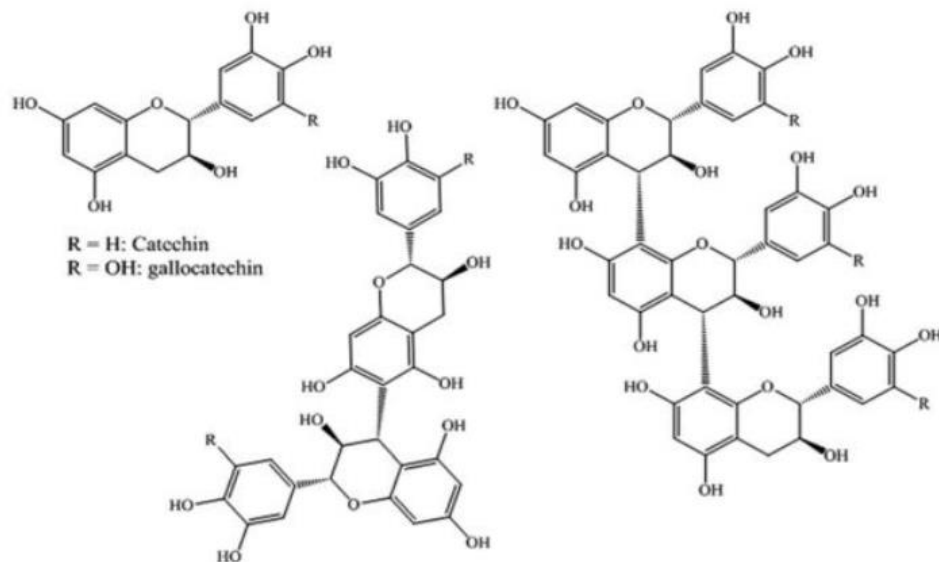


(b)



Fonte: PIZZI, 2008; BENVENUTI, 2015.

Figura 2. Estruturas genéricas dos taninos condensados.



Fonte: AUAD, 2018.

A ação curtente dos taninos está relacionada com as ligações de hidrogênio que se estabelecem entre os taninos e os grupos funcionais das proteínas, que estabilizam a pele convertendo-a em couro (PINTO *et al.*, 2013). Os taninos ligam-se às proteínas de colágeno da pele dos animais tornando-a couro, que é mais durável e não putrescível (LORENZ *et al.*, 2014; SPENNATI *et al.*, 2019).

Durante o processamento do couro, após atingido o equilíbrio couro e banho, parte dos taninos adicionados permanecem no banho, conseqüentemente nas águas residuais. De acordo com Kalyanaraman, Kameswari e Rao (2015) durante o processo de recurtimento, houve cerca de 85% de exaustão dos taninos o que resultou em cerca de 15% de taninos não utilizados nas

águas residuais. Nos sistemas de tratamento de efluentes os taninos podem inibir o crescimento de microrganismos e devido à baixa biodegradabilidade podem persistir mesmo após o processo convencional de tratamento (coagulação/floculação e lodo ativado) (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998; HE *et al.*, 2007; ALIZADEH; RASOUL, 2015; KALYANARAMAN; KAMESWARI; RAO, 2015).

No recurtimento empregam-se também os taninos sintéticos aromáticos que são produtos aniônicos e diferenciam-se em fenólicos e naftalênicos. São produzidos a partir da reação de sulfonação do produto de partida, como ácidos sulfônicos aromáticos, seguido de condensação com aldeídos; são destinados a desempenhar diversas funções, dependendo da estrutura, inclusive auxiliando os processos químicos. São modificados quimicamente para reduzir ou aumentar a adstringência, dar velocidade de penetração, distribuição e igualização tanto no recurtimento quanto no tingimento (COVINGTON, 2009; HEIDEMANN, 1993). Durante o recurtimento substâncias auxiliares e agentes dispersantes são ainda utilizados (BASF, 2007).

2.4 Tingimento e Corantes

A etapa de tingimento do couro é realizada em um banho aquoso durante o processo de acabamento molhado, envolvendo um alto volume de água. Os corantes apresentam diferentes taxas de exaustão do meio aquoso e diferentes maneiras de fixação (PÜNTENER *et al.*, 2002). Durante o tingimento, após atingido o equilíbrio couro e banho parte dos corantes adicionados permanece no meio aquoso. Devido à baixa energia de fixação, cerca de 10 a 15% do total de corantes utilizados permanecem nos efluentes (GHUGE; SAROHA, 2018b). Em baixas concentrações, os corantes podem alterar significativamente a cor da água, causando problemas visíveis nos corpos hídricos poluídos com efluentes industriais (MELLA *et al.*, 2018).

Os corantes são substâncias solúveis em meio ácido, neutro ou básico, que possuem uma estrutura molecular não saturada, ou seja, são eletricamente instáveis. Possuem a capacidade de comunicar sua própria cor ao material sobre o qual se fixam. Diferentemente da maioria dos compostos orgânicos, os corantes possuem cor porque, absorvem a luz no espectro visível (400–700 nm), possuem pelo menos um cromóforo (grupo portador de cor), possuem um sistema conjugado, ou seja, uma estrutura com ligações duplas e simples alternadas e exibem ressonância de elétrons, que é uma força estabilizadora de compostos orgânicos. Quando qualquer uma dessas características está ausente da estrutura molecular, a

cor é perdida. As moléculas de corante são compostas por dois componentes principais: os cromógenos e os auxocromos (MELLA *et al.*, 2018). O cromógeno é um corpo aromático que contém um grupo (radical químico) denominado cromóforo, isto é, portador de cor. O cromógeno pode não ter afinidades químicas necessárias para fazer o corante fixar-se às fibras. São necessários grupos auxiliares, auxocromo, que são em geral grupos formadores de sal de cromo $-NH_2$ e $-OH$ e seus derivados ou radicais solubilizantes como $-COOH$ ou SO_3H . Os principais grupos cromóforos e auxocromos presentes nas moléculas de corante são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Principais grupos cromóforos e auxocromos presentes em moléculas de corante.

| Grupos Cromóforos | Grupos Auxocromos |
|--------------------------|--------------------------|
| Alceno $-C=C-$ | $-H$ |
| Alcino $-C\equiv C-$ | Metila $-CH_3$ |
| Carbonílico $-C=O$ | Hidroxila $-OH$ |
| Carboxílico | Carboxílico $-COOH$ |
| Azo $-N=N-$ | Amina primária $-NH_2$ |
| Nitro $-NO_2$ | Amina secundária $-NHR$ |
| Nitroso $-N=O$ | Amina terciária $-NR_2$ |
| Nitrato | Metoxila $-OCH_3$ |
| | Sulfônico $-SO_3H$ |

Fonte: FUCK, 2018.

Aproximadamente 70% de todos os corantes utilizados na indústria são corantes do tipo azo, utilizados extensamente por fornecerem alta intensidade e cores brilhantes. A cor dos corantes azoico é determinada pelas ligações azo e seus cromóforos e auxocromos associados. Diferentes rotas e modificações são feitas para obter as propriedades de cor desejadas, rendimento e tamanho de molécula do corante para maior dispersibilidade. Essa classe é geralmente resistente à biodegradação aeróbia (VAJNHANDL; LE MARECHAL, 2007; GHUGE; SAROHA, 2018b; MELLA *et al.*, 2018; BENKHAYA; SOUAD; EL, 2020).

2.5 Efluente da Indústria do Couro

As águas residuais de acabamento molhado são frequentemente caracterizadas por altas concentrações de poluentes com baixa biodegradabilidade, o que representa um grande desafio tecnológico e ambiental para seu tratamento (SAWALHA *et al.*, 2020). Os produtos utilizados

durante o processamento não são totalmente absorvidos pelo couro e, portanto, acabam nas águas residuais (HANSEN *et al.*, 2020). Devido à adição de quantidade significativa de produtos químicos, além da matéria orgânica oriunda das peles, os efluentes e resíduos gerados na produção do couro possuem alta toxicidade e composição complexa, visto que geralmente as vazões de efluente das diversas etapas do processo são misturadas para posterior tratamento integrado.

O efluente é caracterizado com altas concentrações de DQO, juntamente com quantidades significativas de compostos inorgânicos, como cromo trivalente, sulfeto e cloreto de sódio, além de presença de cor (HOUSHYAR; KHOSHFETRAT; FATEHIFAR, 2012; GUTTERRES *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2016; SAWALHA *et al.*, 2020). De acordo com Hansen (2021) os agentes de recurtimento (taninos vegetais e sintéticos) são responsáveis pela maior carga de poluição inorgânica nos efluentes de curtume, sendo que os taninos sintéticos se mostraram mais tóxicos que os vegetais. No mesmo estudo, os óleos foram responsáveis pela maior carga de demanda química de oxigênio nas águas residuais, além de serem o grupo químico que apresentou maior citotoxicidade.

Nos curtumes, os estágios de preparação do couro (tratamento de limpeza e condicionamento para o curtimento), bem como o transporte e a fixação de substâncias curtentes e modificadoras na estrutura do colágeno, são realizadas em meios aquosos (GUTTERRES *et al.*, 2015). Em termos de quantidade, uma média de 30-35 m³ de águas residuais são geradas por tonelada de pele bruta processada. No entanto esse número varia em uma faixa bastante ampla (10-100 m³ por tonelada de pele), dependendo da matéria-prima, do produto final e dos processos de produção (LOFRANO *et al.*, 2013).

Do ponto de vista da avaliação do ciclo de vida, um estudo realizado em um conglomerado de curtumes na Itália concluiu que o uso de uma grande quantidade de produtos químicos é uma das contribuições mais relevantes para o impacto ambiental gerado pela indústria de couro (DADDI *et al.*, 2016). Desta forma, a descarga de efluentes sem tratamento adequado é motivo de séria preocupação, não apenas pela poluição visual indesejável associada à cor nas águas residuais, mas também pelos impactos negativos ao meio ambiente, como inibição da atividade fotossintética, redução da capacidade de reoxigenação da água, esgotamento do oxigênio dissolvido e toxicidade aguda e crônica que afetam a flora, a fauna e os seres humanos (MACHADO *et al.*, 2012; ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2017; SARANYA; SHANTHAKUMAR, 2020).

2.6 Tratamento de Efluentes de Curtume

O processo de tratamento de águas residuais de curtume geralmente adota sistemas de tratamento convencionais, consistindo em equalização/neutralização, processo físico-químico (coagulação/floculação seguido de sedimentação) e tratamento biológico (lodo ativado) (PICCIN, 2013; HUANG *et al.*, 2016; HANSEN, 2021). Devido à presença de matéria orgânica oriunda das peles, os métodos biológicos são usados para tratar as águas residuais do curtume. O tratamento biológico é uma técnica amplamente utilizada devido ao seu baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes e ainda sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos, contudo, esse processo é sensível a algumas variáveis operacionais como, por exemplo, às condições ambientais e às características do efluente, relacionadas à presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis. De fato, o alto nível de compostos inorgânicos e taninos no efluente de curtume pode exercer efeitos tóxicos ou inibitórios nas atividades de microrganismos, resultando na redução do desempenho de métodos biológicos (LI; LI; ZENG, 2009; MANNUCCI *et al.*, 2010; HOUSHYAR; KHOSHFETRAT; FATEHIFAR, 2012; TISA; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014; GUTTERRES *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2016).

Mella *et al.* (2012) descreveu as principais operações unitárias aplicadas no tratamento de efluentes de curtumes no estado do Rio Grande do Sul, as quais consistem em operações de pré tratamento, tratamento físico-químico de coagulação/floculação seguido de sedimentação e de tratamento biológico por sistema de lodo ativado. O autor também observou o interesse dos curtumes em implementar tecnologias limpas com o objetivo de reduzir a demanda de água, bem como o interesse na aplicação de tratamentos avançados em seus efluentes, para atingir melhores parâmetros de descarte e possibilitar o reciclo completo das águas tratadas.

A diversidade de poluentes presentes torna desafiadora a seleção de um método adequado para o tratamento de efluentes de curtume. Métodos como adsorção, coagulação, floculação, separação por membrana, oxidação biológica, entre outros, estão disponíveis. Muitas vezes, a combinação desses métodos é empregada para aumentar a degradação dos contaminantes, no entanto, estes possuem algumas limitações, como menor eficiência de degradação, maior consumo de energia, inscrustação da membrana, grandes quantidades de lodo restantes, regeneração dos materiais adsorventes e inadequação para altos níveis de toxicidade. Essas limitações incentivam o uso dos processos oxidativos, como ozonização, tratamento fotoquímico e eletro-oxidação com potencial de degradar compostos orgânicos

refratários (HUANG *et al.*, 2016; ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2017; GHUGE; SAROHA, 2018a; SARANYA; SHANTHAKUMAR, 2020).

2.7 Ozonização

Dentre os processos oxidativos, o uso do ozônio tem sido bastante adotado para o tratamento de poluentes recalcitrantes, devido ao seu alto potencial de redução. O ozônio é um poderoso oxidante com potencial redox de 2,07 V, capaz de oxidar muitas substâncias inorgânicas e orgânicas (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2009; WANG; CHEN, 2020).

A ozonização é uma técnica de oxidação química que promove a decomposição completa ou parcial de poluentes orgânicos de difícil degradação. Tais poluentes orgânicos, quando sofrem decomposição completa, formam CO₂ e H₂O e quando sofrem decomposição parcial são transformados em moléculas menores (menos complexas) (HUANG *et al.*, 2016). A mineralização completa das moléculas orgânicas implica, muitas vezes, em uma alta dosagem de ozônio, por isso um caminho interessante é a aplicação do ozônio apenas para romper as moléculas, as quais não são biodegradáveis ou não são prontamente biodegradáveis, a fim de torná-las disponíveis biologicamente, neste caso necessitando de uma menor dosagem de ozônio (GHUGE; SAROHA, 2018b).

No campo do tratamento de águas residuais, a ozonização é utilizada para remoção de cor e oxidação de orgânicos refratários, redução da demanda química de oxigênio, bem como para desinfecção final de efluentes municipais (LAZAROVA *et al.*, 2013). A oxidação química com ozônio é uma etapa de tratamento adicional recomendada para atender aos padrões de lançamento de efluentes, antes ou depois do tratamento biológico de águas residuais complexas com alta demanda química de oxigênio e níveis de cor. A ozonização antes do tratamento biológico (pré-ozonização) é realizada para obter altas eficiências de remoção de cor e converter orgânicos refratários em compostos orgânicos biodegradáveis. Por outro lado, a aplicação de ozonização após o tratamento biológico (pós-ozonização) fornece um efeito de polimento na qualidade do efluente. O principal objetivo da combinação dos processos químico e biológico está na redução da quantidade de oxidante utilizado e redução do custo total de tratamento do efluente (IACONI, 2012). Além da pré e pós-ozonização, o ozônio também pode ser aplicado no biotratamento como uma etapa do meio do tratamento, com resultados consideráveis (DOGRUEL *et al.*, 2006).

A ozonização tem atraído atenção crescente para melhorar o desempenho dos processos de tratamento biológico, melhorando a biodegradabilidade sem formação de lodo (HANSEN, 2021). Como os produtos intermediários formados pela ozonização são geralmente mais biodegradáveis que seus precursores, esses intermediários podem ser mais facilmente removidos por processos de tratamento biológico (WANG; CHEN, 2020).

A eficiência de remoção da carga orgânica pela ozonização pode ser afetada por: tempo de reação, concentração de ozônio, tipo de substrato e pH. Soares *et al.* (2006) estudaram a aplicação da ozonização para nove corantes têxteis de diferentes classes, com concentrações iniciais de corante de 50 mg L⁻¹. Os autores verificaram que o pH afeta a eficiência da descoloração e sua evidência depende se a solução é tamponada ou não. O pH das soluções sem tampão diminui, indicando a geração de ácidos orgânicos fracos durante a ozonização. As soluções tamponadas têm maior remoção de TOC, mas menor descoloração. A remoção de cor é favorecida em pH baixo e a remoção de TOC aumenta em valores altos de pH.

No estudo realizado por Saranya e Shanthakumar (2020) a eficiência de remoção de DQO e cor em diferentes pH (3, 7,6 e 9) mostrou uma tendência com o aumento na taxa de fluxo de ozônio e tempo. Os autores verificaram 3 fases claras de reações de degradação, 1) reação rápida inicial, 2) reação intermediária gradual e 3) reação em estado estacionário. O pH ácido favoreceu a taxa de remoção de cor do efluente em comparação com as condições neutras e básicas a uma taxa de fluxo baixa (2 g h⁻¹) com valor constante de taxa k1 de 0,016. Para Preethi *et al.* (2009) a remoção da cor foi favorecida por reações cinéticas rápidas a pH ácido, devido ao ataque seletivo e instantâneo dos grupos cromóforos pelo ozônio, os radicais hidroxila produzidos com pH mais alto são menos seletivos em relação à cor, levando a menor descoloração e aumento da mineralização (PREETHI *et al.*, 2009; HOUSHYAR; KHOSHFETRAT; FATEHIFAR, 2012).

O ozônio ataca compostos orgânicos por meio de dois mecanismos: 1) ozonização direta por moléculas de ozônio e 2) mecanismo indireto envolvendo radicais hidroxila altamente oxidativos. As moléculas de ozônio podem degradar facilmente os poluentes orgânicos aromáticos, destruindo o anel aromático para formar intermediários, como ácidos carboxílicos de cadeia pequena, aldeídos e cetonas. No entanto, esses intermediários são resistentes ao ataque de ozônio, acumulando-se na solução. Portanto, o mecanismo de ozonização direto que envolve a reação das moléculas de ozônio com o poluente orgânico não é suficiente para alcançar alta eficiência de degradação. Por outro lado, o mecanismo indireto alcança maior eficiência de degradação, pois o ozônio é transformado em radicais hidroxila, com maior

capacidade de oxidação do que as moléculas de ozônio (TISA; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014; GHUGE; SAROHA, 2018a).

Segundo Saranya e Shanthakumar (2020) o uso isolado da ozonização não é considerado uma abordagem econômica para o tratamento de efluentes industriais, devido à exigência de alta dosagem de ozônio para mineralização completa de poluentes orgânicos e métodos adicionais de tratamento para a remediação de poluentes inorgânicos oxidados por ozônio, como carbono inorgânico, íons amônio, nitratos, fosfatos e outros metais inorgânicos do efluente.

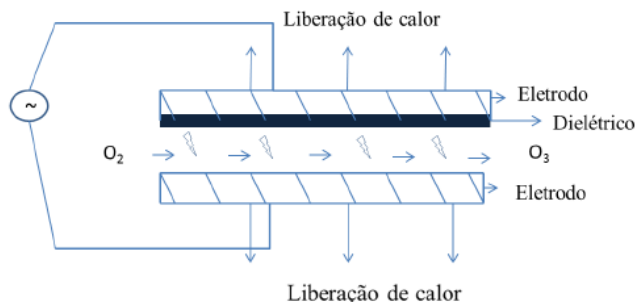
Apesar de ter várias vantagens, a ozonização também possui a limitação da meia-vida curta do ozônio, o que requer geração contínua, aumentando assim o consumo de energia e o custo operacional do processo (TANG *et al.*, 2016), além disso, os produtos intermediários gerados por vezes possuem alta toxicidade. Assim, estudos que incluam a avaliação de custos e toxicidade de subprodutos ainda são necessários para o desenvolvimento do conhecimento científico nesta área (GHUGE; SAROHA, 2018a, HANSEN, 2021).

2.7.1 Geração de Ozônio

O ozônio é um gás instável, devido a maior estabilidade do oxigênio a molécula do ozônio sofre um processo de dissociação espontânea com o tempo resultando novamente na formação do oxigênio. Portanto deve ser gerado e usado *in situ*, podendo ser produzido por três técnicas: 1) exposição do oxigênio à radiação UV, 2) eletrólise do ácido perclórico e 3) descarga elétrica silenciosa do oxigênio (KUNZ *et al.*, 1999).

Para uso industrial, o ozônio é normalmente gerado por descarga elétrica silenciosa (descarga corona) de um gás que contém oxigênio. A Figura 3 ilustra um esquema simplificado do princípio de funcionamento do sistema de geração de ozônio baseado no método de descarga em uma célula corona. A célula corona consiste em dois eletrodos metálicos separados por uma câmara de gás e um material dielétrico. O gás oxigênio flui pela câmara enquanto uma alta voltagem é aplicada nos eletrodos. Como resultado da colisão entre os elétrons e as moléculas de oxigênio, tanto átomos de oxigênio quanto moléculas excitadas são formadas. O ozônio é formado como resultado da reação entre as moléculas de oxigênio excitadas e moléculas de oxigênio no estado fundamental (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Figura 3. Desenho esquemático do funcionamento de uma célula corona para geração de ozônio.



Fonte: TEIXEIRA, 2014.

2.7.2 Tratamento de Efluentes por Ozonização

São vários os tipos de processos oxidativos que podem ser aplicados no tratamento dos efluentes de curtume, como processos de oxidação fenton, foto-oxidação, foto-fenton, ozonização, fotocatalise e tratamento eletroquímico. Esses processos contribuem para a redução da poluição a tal ponto que o efluente tratado possa ser reintroduzido nos corpos d'água receptores ou reutilizado durante o processo (RAMESHRAJA; SURESH, 2011; LOFRANO *et al.*, 2013).

Apesar de uma ampla gama de aplicações, os processos oxidativos também apresentam algumas desvantagens que devem ser consideradas antes de suas aplicações. Uma delas é a presença de compostos eliminadores (sequestrantes: $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, terc-butyl alcohol (TBA)), que podem reduzir a cinética da reação, inviabilizando o processo (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2009; LOFRANO *et al.*, 2013). Além disso, o efluente de curtume contém uma quantidade significativa de cromo, que pode ser oxidado da forma trivalente para a hexavalente, uma forma mais tóxica, durante o tratamento de oxidação é, portanto, recomendável avaliar os possíveis efeitos da oxidação na transformação de átomos de cromo em diferentes estados de oxidação (DOGRUEL *et al.*, 2006; RAMESHRAJA; SURESH, 2011; LOFRANO *et al.*, 2013).

Um método de tratamento avançado que apresenta resultados promissores é a ozonização. Di Iaconi, Ramadori e Lopez (2009) integraram a ozonização ao tratamento biológico de efluentes reais de curtume e, com relação ao tratamento convencional, conseguiram diminuir a geração de lodo e os custos de operação em 30 e 4 vezes, respectivamente.

Para Sivagami, Sakthivel e Nambi (2018) os estudos realizados com águas residuais coletadas de uma estação de tratamento de efluentes do curtume demonstraram que a maioria dos compostos voláteis, como benzeno, tolueno e outros compostos, sofreram redução após o

tratamento com ozônio. Os compostos de amina foram convertidos em formas de álcool. A combinação da coagulação, aeração prolongada seguida de ozonização foi reconhecido como o melhor método de purificação de águas residuais de curtumes.

No estudo de Mella *et al.* (2018) a combinação dos processos de coagulação-floculação/ozonização mostrou bons resultados para a remoção de COT, DQO, Na^+ e cor em águas residuais de curtumes, obtendo remoções de 46,50%, 56,25%, 11,10% e 85,34%, respectivamente. Além disso, o processo combinado apresentou valores das relações DBO/DQO e DQO/COT que melhoram a eficiência de oxidação das águas residuais, facilitando o tratamento biológico posterior.

A integração da ozonização com o processo de biodegradação aeróbia foi eficaz para alcançar um aprimoramento considerável da mineralização dos compostos modelo refratários: ácido gálico, tanino (ácido galotânico) e lignina. Nos experimentos realizados por Saroj *et al.* (2006) as alterações induzidas pela ozonização nas propriedades da matéria orgânica residual foram responsáveis pelo aprimoramento da biodegradabilidade eróbia das alíquotas pós-ozonizadas de ácido gálico, tanino e lignina. A remoção de DQO através da etapa final de biodegradação aeróbia aumentou de menos de 45% nos controles não ozonizados para 70% ou mais nas doses mais altas de ozônio.

Para Venkatesh, Venkatesh e Quaff (2017) a combinação do processo de ozonização com subsequente processo anaeróbio para tratamento de solução de corante preto reativo 5 alcançou redução de 90% da DQO e 84% da redução total do COT. Os resultados mostraram que o valor inicial do pH diminuiu com o tempo de contato da ozonização, indicando a geração de subprodutos de natureza ácida (ânions inorgânicos e ácidos orgânicos) como resultado da oxidação pelo ozônio. A solução de corante ozonizado mostrou a presença de ânions orgânicos como íons oxalato e ânions inorgânicos (sulfatos e nitratos) como subprodutos finais da degradação.

No estudo de Alizadeh e Rasoul (2015) a descoloração do corante verde ácido 25 (AG25) foi realizada usando ozonização em uma coluna de bolhas semi batelada. Os resultados mostraram que a eficiência do processo foi afetada por três parâmetros operacionais: fluxo de massa de ozônio influente, concentração inicial de AG25 e tempo de reação. O estudo cinético indicou que a remoção era uma reação de pseudo-primeira ordem em relação a várias concentrações de AG25 e ozônio. .

De Souza, Bonilla e De Souza (2010) investigaram o tratamento combinado de ozonização e subsequente degradação biológica com um biofilme, para reduzir a cor e a DQO,

do corante Remazol Black B. Os resultados obtidos demonstraram que a ozonização do corante Remazol Black B com valores de pH de 3 a 11 foi eficaz, oxidando parcialmente e descolorando completamente o efluente, mesmo em concentrações relativamente altas do corante (500 mg L^{-1}). Eficiências de remoção de cores superiores a 96% foram obtidas em todos os casos. O processo de ozonização como pré-tratamento aumentou a eficiência da degradação do corante.

Kanagaraj e Mandal (2012) investigaram a combinação dos tratamentos biológico e ozonização para obtenção de maior taxa de degradação do extrato de acácia (tanino vegetal), sulfato básico de cromo, corante preto ácido e mistura desses compostos por meio de tratamento com *Aspergillus niger*, *Penicillium sp.* seguido de ozônio para satisfazer os níveis permitidos de efluentes da OMS. A taxa de redução da DQO no caso de ozonização foi de 77,4% para extrato de acácia, 80,1% para o sulfato básico de cromo, 78,2% para corante e 79,2% para a mistura desses compostos para a amostra tratada com *A. niger*. Da mesma forma, a taxa de redução com ozonização foi de 79,6% para extrato de acácia, 81,4% para o sulfato básico de cromo, 79,9% para corante e 78,6% para mistura desses compostos para a amostra tratada com *Penicillium sp.* O motivo da degradação aprimorada em ambas as amostras foi devido ao fato de o ozônio sofrer reação de radicais livres, que pode oxidar o composto orgânico com mais eficiência. A biodegradação mais o tratamento com ozônio resultou em uma melhor taxa de biodegradação.

A ozonização também foi eficiente no estudo de Srinivasan *et al.* (2009) na descoloração do corante marrom Sandopel BRR usado no processamento do couro, descoloração de até 97% foi alcançada, para os valores de pH (4,7, 9 e 11) e concentrações estudadas (30, 65, 180 e 360 mg L^{-1} em 30, 50, 120 e 170 min respectivamente). O pH e as concentrações de corante mostraram ter um papel significativo na descoloração da solução.

O processo de ozonização também se mostrou eficaz para Tehrani-Bagha, Mahmoodi e Menger (2010) na descoloração do corante azul reativo 19, sendo que o aumento da concentração inicial de corante aumentou o tempo para a remoção completa da cor. Subprodutos de degradação de corantes inorgânicos, como sulfato, nitrato e formiato, foram detectados e monitorados durante a ozonização por cromatografia iônica, evidenciando a oxidação e clivagem da estrutura química do corante. A redução de DQO e COT foi de cerca de 55% e 17%, respectivamente, após 90 min de ozonização para a solução de corante de 800 mg L^{-1} . A redução parcial de DQO e COT representa a produção de pequenos fragmentos moleculares orgânicos e mineralização incompleta.

Para as águas residuais do curtume, a ozonização pode ser um processo promissor após a remoção do cromo, devido às suas características únicas, como não formação de lodo, alto potencial de remoção de cor e redução da carga orgânica em uma única etapa, propriedade de desinfecção, operação fácil e decomposição do ozônio residual (HUANG *et al.*, 2016; SARANYA; SHANTHAKUMAR, 2020).

2.8 Tratamento de Efluentes Contendo Taninos e/ou Corantes

São várias as técnicas utilizadas para o tratamento de águas residuais contendo corantes e taninos. A Tabela 2 apresenta estudos encontrados na literatura referentes à degradação dos corantes azul ácido 161 e preto ácido 210. Estão ilustradas as técnicas, condições experimentais, aplicações almejadas e resultados obtidos pelos autores. As técnicas incluem tratamento biológico, fotocatalise, oxidação eletroquímica, biossorção, coagulação, ultrassom, adsorção, membrana e ozonização, com remoções variando de 37 % para a oxidação eletroquímica do corante azul ácido 161 até remoção completa do corante através do processo de fotocatalise. As concentrações iniciais utilizadas variam de 20 mg L⁻¹ até 4.000 mg L⁻¹.

A estrutura e as características químicas do corante preto ácido 210 e do corante azul ácido 161 são mostradas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. O corante preto contém três ligações azo (-N=N-) e outros grupos funcionais, amino (-NH₂), hidroxil (-OH), nitro (-NO₂) e sal de sódio/potássio de ácido sulfônico (-SO₃Na). Já o corante azul é classificado como um corante diazo, pois possui duas ligações azo (-N=N-).

Figura 4. Estrutura química do corante preto ácido 210.

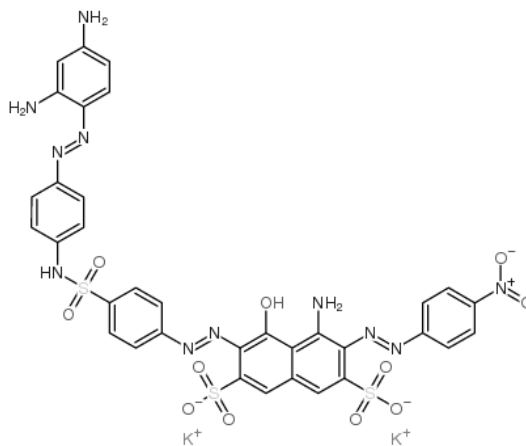


Figura 5. Estrutura química do corante azul ácido 161.

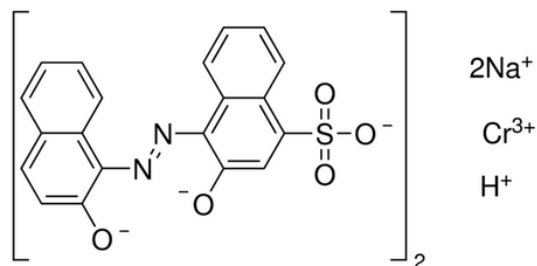


Tabela 2. Compilação dos trabalhos sobre degradação dos corantes azul ácido 161 e preto ácido 210.

| Composto | Técnica | Aplicação | Condições Experimentais | Remoção | Referência |
|-----------------|---|--------------------|--|-------------|---|
| Azul ácido 161 | Biológica isolado nativo <i>Trametes villosa</i> SC10 | Curtume | Co=100 mgL ⁻¹ t=192 h pH=5,5 | 96,84%±1,39 | (ORTIZ-MONSALVE, <i>et al.</i> , 2017) |
| Azul ácido 161 | Fotocatálise | NI (Não Informado) | Co=20 mgL ⁻¹ t=120 min C _{catalisador} : 100 mg/400 mL solução T=25°C Lâmpada UV=44W/m ² | 100% | (KIZILTAŞ; TEKIN; TEKIN, 2020) |
| Azul ácido 161 | Oxidação eletroquímica | Indústria Têxtil | Co=100 mgL ⁻¹ Composição ânodo: Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ e área ativa de 16 cm ² Corrente constante=50 mA cm ⁻² t=1 h | 37% | (DE ALMEIDA, E. J. R.; DE ANDRADE; CORSO, 2019) |
| Azul ácido 161 | Biossorção | Curtume | Co=100 mgL ⁻¹ Adsorvente = biomassa residual da microalga <i>Scenedesmus sp.</i> pH=4 T=25°C t=24h | 90,96 % | (DA FONTOURA <i>et al.</i> , 2017) |
| Azul ácido 161 | Biossorção | Curtume | Co=100 mgL ⁻¹ t=24h T=298-323K Adsorvente=Resíduo pelo bovino Massa adsorvente=1,0080g pH=3 | 92,6% | (MELLA <i>et al.</i> , 2017) |
| Preto ácido 210 | Biossorção | Curtume | Co=100 mgL ⁻¹ | 96,1% | (MELLA <i>et al.</i> , 2017) |

| | | | | | |
|-----------------|---|------------------|---|-------------|---------------------------------------|
| | | | t=24h T=298-323K Adsorvente=Resíduo pelo bovino Massa adsorvente=2,5055g pH=3 | | |
| Preto ácido 210 | Degradação Biológica por <i>Providencia sp.</i> SRS82 | Indústria Têxtil | Co= 100 mgL ⁻¹ t=24 h pH=8,0 | 97,34 % | (AGRAWAL <i>et al.</i> , 2014) |
| Preto ácido 210 | Biológica isolado nativo <i>Trametes villosa</i> SC10 | Curtume | Co=100 mgL ⁻¹ t=192h pH=5,5 | 92,76%±0,99 | (ORTIZ-MONSALVE <i>et al.</i> , 2017) |
| Preto ácido 210 | Coagulação | NI | Co= 4.000 mgL ⁻¹ t=120 min pH=5±0,1 | >90% | (ZAHIRIM; TIZAOUI; HILAL, 2010) |
| Preto ácido 210 | Coagulação/ floculação - filtro de areia | NI | Co=4.000 mg L ⁻¹ Sulfato de alumínio: 2 g L ⁻¹ polímero: 7 mg L ⁻¹ altura da mídia: 325–375 mm tamanho da areia: 0,3–0,6 mm | 99,1% | (ZAHIRIM; HILAL, 2013) |
| Preto ácido 210 | Eletroquímica | Curtume | Co=500 mgL ⁻¹ ânodo= Si/BDD área ativa de 20 cm ² Corrente=100 mAcm ⁻² t=3 h pH=6,8 | 100% | (COSTA <i>et al.</i> , 2009) |
| Preto ácido 210 | Sonoquímica (ultrassom acoplado a sistema de grafite esfoliado) | NI | Co=60 mgL ⁻¹ t=120 min T=22-51°C | 98,3 % | (LI, M.; LI; SUN, 2008) |
| Preto ácido 210 | Adsorção | NI | Co=50 mgL ⁻¹ t=120min Adsorvente= MC Fe/Ce Massa adsorvente=50 mg | 82,37% | (GAO <i>et al.</i> , 2018) |
| Preto ácido 210 | Membrana | NI | Co=35 mgL ⁻¹ Membrana=4% em peso de PES Fluxo permeado= 19.62 Lm ⁻² hr ⁻¹ | 99,8% | (AL-ANI <i>et al.</i> , 2019) |
| Preto ácido 210 | Fotocatálise | Curtume | Co=50 mgL ⁻¹ t=240 min C _{catalisador} :50g/60mL solução fluxo de fótons=25mW/cm ² | 87 % | (VAIANO; IERVOLINO, 2018) |
| Preto ácido 210 | Ozonização | NI | Co=50 mgL ⁻¹ | 100 % | (BONFANTE DE |

Dosagem ozônio=1,13g
h⁻¹
Volume solução=1L
Tempo=15min
pH=7

CARVALHO
et al., 2018)

Os estudos de tratamento de águas residuais contendo taninos incluem principalmente os efluentes das indústrias de curtume, madeira e cortiça. Romero-Dondiz *et al.* (2015) investigaram a remoção de taninos vegetais para recuperar a água na indústria do couro por membranas poliméricas de ultrafiltração, obtendo 83% de retenção dos taninos e uma recuperação do fluxo de água de 41% a 45% após a limpeza da membrana.

Os resultados obtidos por Kalyanaraman, Kameswari e Rao (2015) no aprimoramento da biodegradação do tanino de acácia por ozonização e processo de oxidação fenton demonstram que a pré-ozonização melhorou a biodegradabilidade do efluente, aumentando a proporção DBO5/DQO de 0,196 para 0,298.. A mudança na aromaticidade das águas residuais durante a ozonização foi monitorada a 280 nm. Os compostos orgânicos originais foram parcialmente oxidados para intermediários de baixo peso molecular quando tratados com baixas doses de ozônio. Os resultados obtidos por Kanagaraj e Mandal (2012) através da análises UV-vis e FTIR sugerem que a ozonização do tanino vegetal de acácia gera derivados de flavonoides.

Para Benítez *et al.* (2008) no estudo de águas residuais de uma indústria de processo de cortiça a combinação dos processos de ozonização (6 horas) e ultrafiltração foi suficiente para alcançar as seguintes remoções: 100% para ácido elágico e cor, 90% para absorvância a 254 nm, mais de 80% para taninos ($C_{inicial}=0,897 \text{ g L}^{-1}$) e 42-57% para redução de DQO. A influência positiva da fase de pré-ozonização das águas residuais do processamento da cortiça no processo aeróbio subsequente deveu-se à remoção de alguns compostos fenólicos e aromáticos capazes de inibir a oxidação biológica e à formação de compostos de baixo peso molecular que são mais biodegradáveis.

No estudo de Santos *et al.* (2013) a integração de tratamento biológico com ultrafiltração e ozonização foi utilizada para o tratamento do efluente gerado em uma indústria de cortiça em Portugal. O tamanho molecular das frações orgânicas foi inversamente correlacionado com a biodegradabilidade e quantidades limitadas de ozônio (razão $O_{3,aplicado}/COD_i$ na faixa de 0,15 a 0,38) foram eficazes para o aumento da biodegradabilidade, relação DBO5/DQO, em até 175%. Mainardis *et al.* (2020) testaram a ozonização com sucesso para substituir o tratamento físico-químico terciário de uma estação de tratamento de águas residuais composta por uma mistura de águas residuais de indústrias de papel e celulose com uma pequena contribuição de

efluente municipal. A análise econômica demonstrou que a ozonização, aplicando uma dose de cerca de 100 mg de O₃ L⁻¹, poderia efetivamente substituir o tratamento físico-químico terciário em termos de remoção de DQO e SST (Sólidos Suspensos Totais).

A importância de reduzir a concentração de taninos no efluente contendo taninos vegetais foi estudada por He *et al.* (2007). Os agentes de curtimento vegetais utilizados incluíram extratos de amora, larício, valonea e acácia negra. Os resultados obtidos indicaram que um pré-tratamento (diluição) capaz de reduzir o teor de taninos em 10 vezes faz-se necessário para atingir a biodegradabilidade ideal. Dessa forma, os taninos podem ser biodegradados e a inibição dos taninos no sistema de tratamento com lodo ativado é insignificante durante os processos de biodegradação.

Capítulo III

3 Materiais e Métodos

O presente capítulo descreve os procedimentos adotados e os ensaios de ozonização. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), as análises foram realizadas no LACOURO e na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foram realizados ensaios de ozonização de soluções com taninos vegetais, de soluções contendo corantes e com efluentes compostos de acabamento molhado do couro contendo tanino vegetal e corante.

3.1 Produtos Químicos e Reagentes

Para os experimentos de ozonização, empregaram-se concentrações de produtos químicos para processamento do couro baseadas em uma formulação genérica de acabamento molhado. A formulação genérica foi elaborada a partir de tecnologias de aplicação comumente praticadas na indústria do couro e de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2018). No processamento do couro, as porcentagens de água e produtos químicos seriam adicionadas em cada estágio baseadas na massa do couro *wet-blue* (MANCOPES, 2011; GOMES, 2014). A Tabela 3 apresenta as etapas e produtos químicos adicionados em uma formulação de acabamento molhado de couro *wet-blue*. As porcentagens de produtos químicos são em relação a massa do couro, resultando nas concentrações no banho ao iniciar o processamento.

Tabela 3. Produtos químicos adicionados no acabamento molhado do couro para servir como base para cálculo das concentrações iniciais nos banhos.

| Etapas | Produto Químico | Adição (%) | Concentração (mg L ⁻¹) |
|---------|----------------------|------------|------------------------------------|
| Lavagem | Água | 200,0 | |
| | Ácido Fórmico (1:10) | 0,2 | 166,7 |

| | | | |
|--------------------------------------|---|-------|---------|
| | Surfactante (Borron) | 0,2 | 166,7 |
| | Água | 200,0 | |
| | Formiato de Sódio | 1,0 | 833,3 |
| Desacidulação | Bicarbonato de Sódio | 0,5 | 416,7 |
| | Agente Neutralizante (Neutrigan MOS) | 1,0 | 833,3 |
| Lavagem | Água | 200,0 | |
| | Água | 100,0 | |
| | Agente Recurvente (50% Basyntan DLE e 50% Relugan RV) | 6,0 | 5.000,0 |
| | Tanino vegetal de Tara | 6,0 | 5.000,0 |
| Recurtimento, Engraxe e Tingimento I | Agente Dispersante (Tamol M) | 1,0 | 833,3 |
| | Óleo Sintético (50% Coripol ESU e 50% Coripol RB) | 8,0 | 6.666,7 |
| | Ácido Fórmico (1:10) | 2,0 | 1.666,7 |
| | Corante (Azul Ácido 161) | 2,0 | 1.666,7 |
| Lavagem | Água | 200,0 | |
| | Água | 100,0 | |
| Tingimento II | Ácido Fórmico (1:10) | 1,0 | 833,3 |
| | Corante (Azul Ácido 161) | 2,0 | 1.666,7 |
| Lavagem Final | Água | 200,0 | |

Como reagente para os ensaios de ozonização foi utilizado o Iodeto de Pótássio P.A./ACS, Neon Química, em solução 1% para neutralizar o ozônio em excesso.

3.2 Ensaios de Ozonização em Soluções

A degradação de compostos químicos pelo processo de ozonização foi testada para soluções (individuais) de quatro taninos vegetais e dois corantes azo.

As soluções de corante e tanino foram preparadas separadamente em água destilada, os recipientes foram então agitados vigorosamente para garantir a dissolução dos compostos.

O pH inicial das soluções de corante e tanino foi ajustado usando soluções de NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M. Utilizou-se um pHmetro modelo DM-22 da marca Digimed para medir o pH das soluções.

3.2.1 Ozonização de Taninos Vegetais em Solução

Ensaios de ozonização foram realizados com taninos vegetais de 4 espécies de plantas e pertencentes a duas classes químicas diferentes com o intuito de verificar a degradação dos mesmos. Os taninos condensáveis testados foram o tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii* - TANAC) e quebracho (*Schinopsis lorentzii* - SilvaTeam), e os taninos hidrolisáveis analisados foram o castanheiro (*Castanea sativa* - SilvaTeam) e tara (*Caesalpinia spinosa* - SilvaTeam). As condições estabelecidas para os ensaios de ozonização para os taninos foram: concentração inicial de tanino de 250 mg L⁻¹, pH inicial 4 e ozonização por 30 minutos. A degradação ao decorrer do tempo reacional da ozonização foi acompanhada por espectroscopia UV.

Não foi possível quantificar por leitura direta a degradação oxidativa (ozonização) dos taninos condensáveis (acácia e quebracho). Para o tanino hidrolisável de castanheiro embora tenha sido possível acompanhar o efeito da sua degradação, não se observou um pico definido entre os comprimentos de onda de 250 e 300 nm. Para o tanino hidrolisável de tara foi possível quantificar a degradação através da espectroscopia UV, além de se observar um pico de absorção bem definido no comprimento de onda de 270 nm, pico este que desapareceu com o decorrer da ozonização. Desta forma, a continuidade dos ensaios de ozonização foi feita para o tanino de tara em que se variou a concentração e o pH inicial da solução.

Partindo das concentrações iniciais de banhos de acabamento molhado de 5.000,00 mgL⁻¹ para o tanino de tara (Tabela 3), foram assumidas duas concentrações residuais em que 5% ou 15% da oferta não seria absorvida e fixada no couro e permaneceria no efluente. De acordo com Kalyanaraman, Kameswari e Rao (2015) após o processo de recurtimento cerca de 15% dos taninos permaneceram nas águas residuais. Desta forma, as concentrações preparadas

para ozonização foram de 250 mg L⁻¹ (5%) e 750 mg L⁻¹ (15%). Para cada concentração, foram testados 2 valores de pH, um que já estava ácido da própria condição da formulação (pH=4) e outro fazendo a neutralização do meio (pH=7). Santos (2006) estudou dois níveis de pH para o engraxe de couros macios (3,5 e 4,5), uma vez que a diminuição da acidez diminui a reatividade com os grupos aniônicos, provocando maior penetração dos produtos com esse caráter iônico.

Os ensaios de ozonização foram acompanhados por 30 minutos. A degradação oxidativa do tanino de tara foi acompanhada por espectroscopia UV e analisada estatisticamente pela análise de variância (ANOVA fator único, presente no *software* Excel, com intervalo de confiança de 95%). Testou-se a equação de cinética de pseudo-primeira ordem para verificar a aplicabilidade deste modelo cinético para a degradação de tanino, bem como para analisar a constante k para as situações apresentadas.

3.2.2 Ozonização de Corantes em Solução

A ozonização foi aplicada para soluções individuais do corante Preto Ácido 210 (Lanxess) e do corante Azul Ácido 161 (Lanxess).

Para cada corante, a ozonização foi testada em duas concentrações. Partindo das concentrações iniciais de corante no banho de 3.333,33 mgL⁻¹ (Tabela 3) e assumindo que 5% ou 15% do corante ofertado na formulação não seria retida pelo couro, ou seja, permaneceria residual no efluente. Segundo Ghuge e Saroha (2018b) de 10 a 15% do total de corantes utilizados permanecem nos efluentes devido a baixa energia de fixação. Desta forma, as concentrações estudadas correspondem respectivamente a 167 mg L⁻¹ e 250 mg L⁻¹. Para cada concentração foram testados 2 valores de pH inicial, um na faixa ácida da condição do efluente (pH=4) e outro na faixa neutra (pH=7). Os ensaios de ozonização foram acompanhados por 30 minutos, no decorrer dos quais se verificou a oxidação do corante através da remoção de cor. Realizaram-se testes estatísticos utilizando a ferramenta ANOVA (fator único, presente no *software* Excel, com intervalo de confiança de 95%) para verificar a influência das variáveis concentração e pH inicial. Adicionalmente para o corante preto ácido 210 foi monitorado o decaimento do pH após a ozonização.

A cinética da degradação também foi analisada com o intuito de verificar o valor da taxa de reação e a aplicação da cinética de pseudo-primeira ordem. Alguns trabalhos (ALVARES; DIAPER; PARSONS, 2001; FANCHIANG; TSENG, 2009; ALIZADEH; RASOUL, 2015) mostram que a taxa de degradação dos corantes segue uma reação de pseudo-primeira ordem,

assim, a lei geral da taxa de degradação das amostras estudadas pode ser expressa usando a Equação 1:

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -k \times t \quad \text{Equação (1)}$$

onde k representa a constante de taxa de pseudo-primeira ordem, que reflete a degradação geral das amostras devido à presença do agente oxidante, C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}) e C_t é a concentração (mg L^{-1}) em um determinado tempo t .

Em testes preliminares foi avaliado o emprego de catalisador na ozonização do corante azul ácido 161. Os catalisadores testados foram zeólita e alumina, nas dosagens de 1 g L^{-1} .

3.3 Ozonização do Corante no Efluente Composto

Para os ensaios de ozonização com efluente composto de acabamento molhado de couro, foram preparadas duas composições de efluente residual a partir das concentrações da Tabela 4: Efluente E1 com concentrações residuais de 5% de todos os produtos químicos adicionados, e Efluente E2 com concentrações residuais de 15% de todos os produtos adicionados (colunas 3 e 4 da Tabela 4). Entre os dois corantes testados em soluções, escolheu-se usar para o efluente composto o corante azul ácido 161, por ter sido verificada maior eficiência de remoção de cor com este corante durante os testes de ozonização em solução. E entre os taninos, foi definido o tanino vegetal de tara, pelos motivos previamente explicados no item 3.2.1.

Tabela 4. Concentração dos produtos químicos adicionados nos efluentes compostos E1 e E2 para os ensaios de ozonização.

| Etapa | Componente | Concentração E1 5% (mg L^{-1}) | Concentração E2 15% (mg L^{-1}) |
|----------------|----------------------|--|---|
| | Água | | |
| Lavagem | Ácido Fórmico (1:10) | 8,3 | 25,0 |
| | Surfactante (Borron) | 8,3 | 25,0 |
| | Água | | |
| Deacidificação | Formiato de Sódio | 41,7 | 125,0 |
| | Bicarbonato de Sódio | 20,8 | 62,5 |
| | Agente Neutralizante | 41,7 | 125,0 |

| (Neutrigan MOS) | | | |
|--|---|-------|---------|
| Lavagem | Água | | |
| | Água | | |
| | Agente Recorrente (50% Basyntan DLE e 50% Relugan RV) | 250,0 | 750,0 |
| | Tanino vegetal de Tara | 250,0 | 750,0 |
| Recurtimento, Engraxe e Tingimento I | Agente Dispersante (Tamol M) | 41,7 | 125,0 |
| | Óleo Sintético (50% Coripol ESU e 50% Coripol RB) | 333,3 | 1.000,0 |
| | Ácido Fórmico (1:10) | 83,3 | 250,0 |
| | Corante (Azul Ácido 161) | 83,3 | 250,0 |
| Lavagem | Água | | |
| | Água | | |
| Tingimento II | Ácido Fórmico (1:10) | 41,7 | 125,0 |
| | Corante (Azul Ácido 161) | 83,3 | 250,0 |
| Lavagem Final | Água | | |

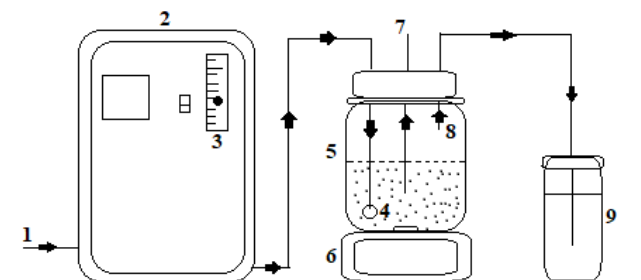
Os ensaios de ozonização dos efluentes compostos foram acompanhados até 60 minutos durante os quais analisou-se a remoção de cor no comprimento de onda característico do corante. O pH inicial foi ajustado para 6,5, tendo como base os resultados obtidos nos ensaios com as soluções de corantes e tanino e pelo fato da remoção de COT ser favorecida com o aumento do pH (SOARES *et al.*, 2006), além deste ser um valor relatado para o efluente bruto da etapa de tingimento (KARTHIKEYAN; BOOPATHY; SEKARAN, 2015).

3.4 Aparato de Ozonização

O sistema experimental de ozonização montado consiste em um reator de vidro de 500 ml equipado com uma entrada de gás, conforme demonstrado na Fig. 6. O ozônio foi produzido a partir de ar atmosférico por meio da técnica de descarga corona usando um gerador de ozônio de laboratório (modelo Ozonic C-10, São Paulo, Brasil) e dosado no reator através de um aspersor de gás de placa porosa com um fluxo de gás de 4 L min^{-1} , garantindo o fornecimento de $1,0 \text{ g h}^{-1}$ de O_3 para a coluna de contato (MELLA *et al.*, 2018). Durante o procedimento, o ozônio residual foi coletado e neutralizado em frasco contendo solução de iodeto de potássio (KI) 1 %.

Figura 6. Configuração experimental.

1 é a entrada de ar atmosférico no ozonizador 2. 3 é o medidor de fluxo de oxigênio. 4 é a saída de ozônio no reator 5. 6 é o agitador magnético. 7 é a sonda para retirada de amostra. 8 é a sonda para retirada do ozônio em excesso que flui para uma solução de KI 1%, 9.



Fonte: Autor.

Os ensaios de ozonização das soluções e do efluente composto foram realizados em duplicata. Foram preparados 200 ml das soluções para os testes de ozonização no reator. Os experimentos de ozonização foram realizados sob agitação constante de 100 rpm. Todos os experimentos foram executados à temperatura ambiente. Em intervalos pré-definidos foram feitas coletas de amostras até completar o tempo de reação. As amostras foram filtradas e tiveram a absorvância lida.

3.5 Métodos Analíticos

A degradação dos compostos pelo processo de ozonização no decorrer do tempo reacional foi acompanhada através da espectroscopia UV-vis. Para o efluente composto para os

tempos inicial e final foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), além das análises de absorvância.

3.5.1 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis foi empregada no controle da concentração inicial e no acompanhamento da degradação das soluções contendo corantes, taninos e nos efluentes compostos residuais. Para os efluentes residuais utilizou-se a espectroscopia UV-vis no monitoramento da redução de cor no comprimento de onda característico do corante azul ácido 161.

A absorvância das soluções foi analisada em um espectrofotômetro UV-vis (modelo T80 + UVVis Spectrometer, PG Instruments) no comprimento de onda (λ) adequado a cada material, azul ácido 161 ($\lambda=578$ nm), preto ácido 210 ($\lambda=479$ nm) e tanino de tara ($\lambda=270$ nm), utilizando-se cubetas de quartzo. Os comprimentos de onda utilizados foram definidos através da análise dos espectros de absorção dos compostos. A concentração, em mg L^{-1} , foi calculada pela Lei de Lambert-Beer. As amostras foram diluídas em água destilada para que o valor de absorção lido no comprimento de onda de interesse não ultrapassasse 0,8.

O acompanhamento da degradação de um corante pode ser realizado através de espectroscopia visível pois os grupos cromóforos emitem cor em altos comprimentos de onda, sendo uma faixa de comprimento de onda específica para cada cor no espectro do visível, por esta razão, é possível quantificar a concentração de corantes ao longo do tempo reacional. A análise da variação dos valores de absorvância dos espectros permite a rápida determinação de alterações moleculares no corante antes e depois dos tratamentos de descoloração (DE ALMEIDA, E. J. R.; DE ANDRADE; CORSO, 2019).

Spier *et al.* (2017) utilizaram a espectrometria UV-Vis no comprimento de onda de 278 nm para quantificar o conteúdo de tanino do banho, antes e após o curtimento. O método de espectroscopia UV-vis mostrou-se robusto e sensível para quantificar a absorção do tanino da *Acacia mearnsii* no couro, além de ser de fácil execução e não requerer o uso de reagentes.

O cálculo da concentração dos compostos estudados foi realizado utilizando-se a equação da reta obtida da curva de calibração padrão de cada composto (Apêndice itens A.1, A.2 e A.3). A porcentagem de remoção de cor e degradação das substâncias (tanino ou corante) foi calculada aplicando a Equação 2, onde C_0 e C_t são as concentrações inicial e no tempo t , respectivamente, em mg L^{-1} .

$$Remoção (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

3.5.2 Análises do Efluente Composto

O percentual de redução no COT (Equação 3) foi calculado através da diferença entre o carbono total presente na amostra e o carbono inorgânico, oriundo de carbonatos e semelhantes. As análises foram realizadas em um analisador de carbono da marca Shimadzu, modelo TOC-VCSH. No equipamento, as amostras foram oxidadas por combustão catalítica e a detecção foi realizada através de infravermelho não dispersivo. O gás de arraste empregado foi ar sintético na temperatura de 680°C. A concentração de COT é expressa em miligramas de carbono orgânico por litro (mg C L⁻¹).

$$Redução de COT (\%) = \left(\frac{COT_{inicial} - COT_{final}}{COT_{inicial}} \right) \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

A demanda química de oxigênio (DQO) é a medida do consumo de oxigênio necessário para oxidar material redutor orgânico ou inorgânico presente nas águas residuárias. A análise de DQO foi realizada conforme descrito pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A metodologia consiste na oxidação em alta temperatura com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em meio fortemente ácido. O valor da DQO foi calculado utilizando a equação da reta obtida da curva de calibração para DQO (Apêndice item A.4).

Foram realizados testes complementares para cromo hexavalente com o objetivo de verificar se o processo de ozonização oxidaria o cromo presente na molécula do corante azul ácido 161. O cromo hexavalente foi analisado após o processo de ozonização nas soluções contendo azul ácido 161, pois a molécula deste corante possui o elemento cromo em sua estrutura. Duas amostras: corante azul ácido 161, concentração inicial 167 mg L⁻¹, após 30 minutos de ozonização e efluente composto, E2, após 60 minutos de ozonização foram encaminhadas ao Instituto de Tecnologia SENAI, o qual procedeu às análises de cromo hexavalente utilizando o método descrito na ABNT NBR 13736:1996.

Capítulo IV

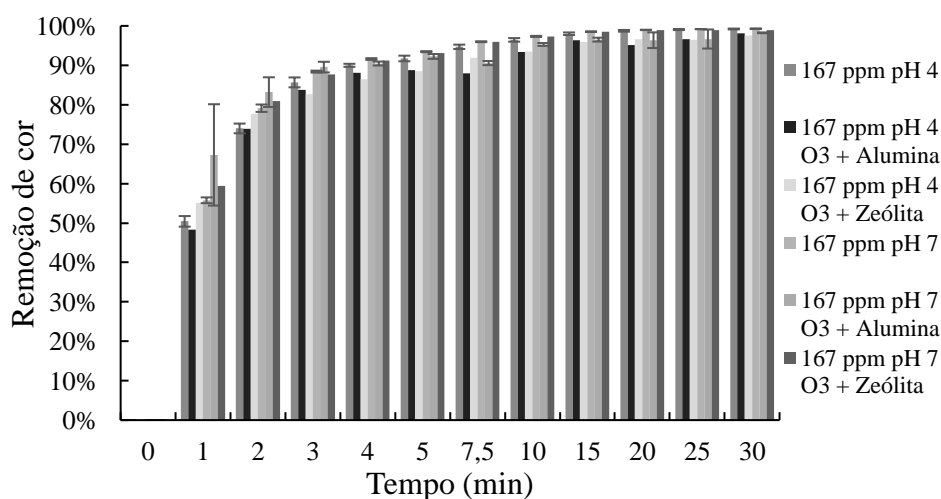
4 Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos na realização da parte experimental. Inicialmente são apresentados os resultados obtidos na ozonização dos taninos de acácia negra, quebracho, castanheiro e tara, bem como a influência da concentração e pH inicial para a degradação do tanino de tara. Em seguida, apresentam-se os resultados obtidos na descoloração do corante preto ácido 210 pelo processo de ozonização. Na sequência, são apresentados os resultados obtidos pela ozonização do corante azul ácido 161. Por fim, são apresentados os resultados de descoloração, redução de COT e DQO para o efluente composto da etapa de acabamento molhado do couro resultantes do processo de ozonização.

4.1 Testes com Catalisador

Durante os testes iniciais, utilizando catalisador juntamente com a ozonização, percebeu-se que a remoção de cor nas soluções com catalisadores ficou dentro da faixa do desvio padrão das amostras para os experimentos sem catalisador, não tendo-se constatado, portanto ganho considerável de descoloração em meio catalítico (Fig. 7). Desta forma decidiu-se prosseguir os testes sem a utilização dos catalisadores.

Figura 7. Remoção de cor para o corante azul ácido 161 utilizando ozonização catalisada com alumina ou zeólita.



4.2 Ozonização dos Taninos

Os experimentos com taninos foram realizados por 30 minutos com o intuito de verificar o efeito da ozonização e a possibilidade de utilização da técnica de espectroscopia UV para quantificar a degradação para os diferentes tipos de taninos vegetais. Os taninos vegetais da classe condensável estudados foram o tanino obtido da casca da acácia negra e o tanino de quebracho, cujos espectros de absorbância inicial e após tempos de ozonização pré-fixados podem ser visualizados nas Figuras 8 e 9 respectivamente. Os espectros de absorção iniciais para os taninos condensáveis se assemelham aos encontrados por Grasel, Ferrão e Wolf (2016) no estudo associando a técnica UV-vis à análise multivariada para identificação de taninos vegetais.

Figura 8. Absorbância inicial e no decorrer da ozonização para o tanino de acácia negra (250 mg L⁻¹ e pH 4).

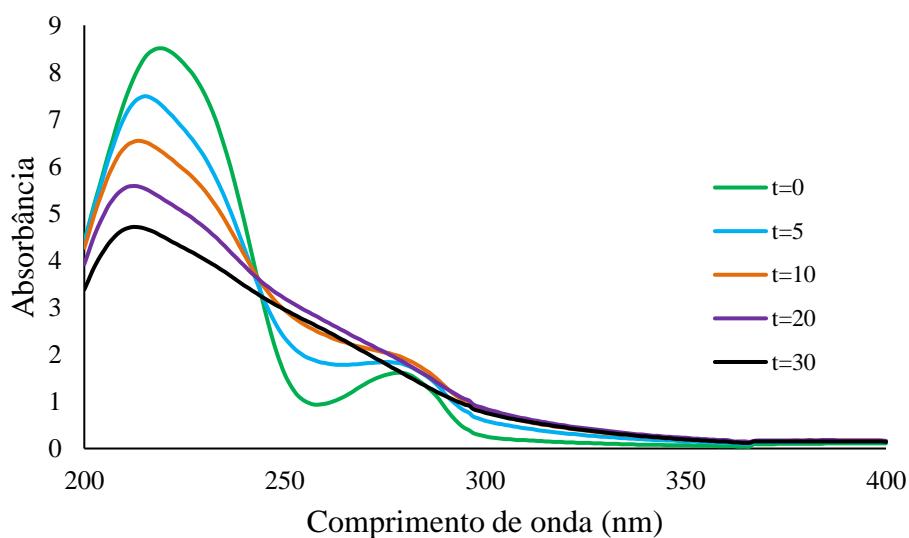
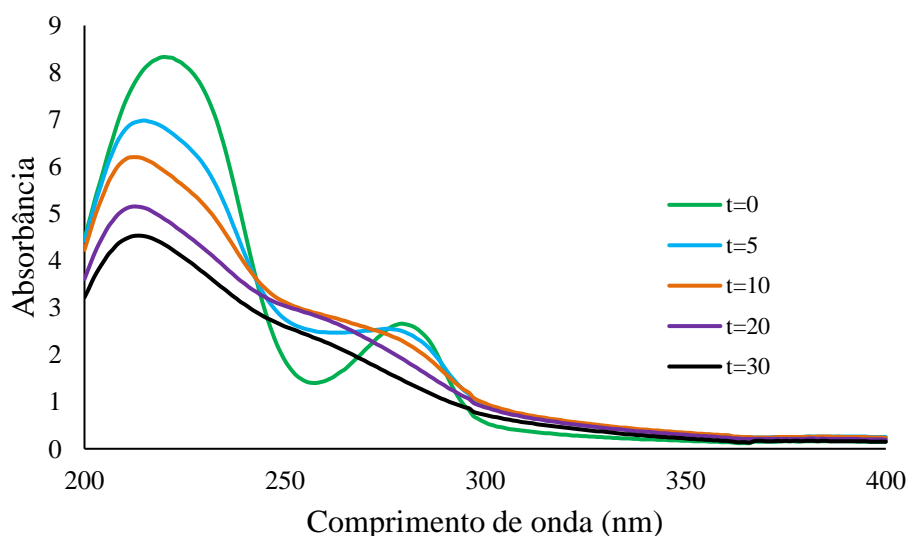


Figura 9. Absorbância inicial e no decorrer da ozonização para o tanino de quebracho (250 mg L⁻¹ e pH 4).



Através da análise das Figuras 8 e 9, observa-se que para os dois taninos condensáveis estudados a ozonização das soluções não foi suficiente para degradar completamente os compostos de forma que a absorbância lida inicialmente atingisse valores próximos a zero, porém observa-se pela mudança ocorrida nos espectros que houve alterações na estrutura dos compostos com o decorrer do tempo de ozonização. Para o tanino de acácia (Figura 8) observa-se que após 30 minutos de ozonização não havia mais um pico definido em 280 nm, o que indica degradação do composto, porém o valor de absorbância neste comprimento de onda não atingiu valor próximo a zero, sugerindo degradação incompleta e formação de compostos intermediários que absorvem neste comprimento de onda.

Comportamento semelhante foi observado para o extrato de quebracho, percebe-se na Figura 9 que após 30 minutos de ozonização as absorbâncias lidas entre as faixas de comprimento de onda de 250 nm a 269 nm e de 297 nm a 340 nm possuem valores superiores aos valores lidos inicialmente, enquanto que no comprimento de onda de 280 nm houve diminuição do valor do pico de absorbância, porém o mesmo não desapareceu completamente após o processo.

De acordo com Monteiro do Rosário (2019) os taninos condensáveis são facilmente degradados, gerando como subproduto as hidroquinonas, compostos que absorvem na mesma faixa de comprimento de onda destes taninos. No estudo de Santana da Silva (1999) os fenóis poliméricos de plantas (ligninas e taninos condensados) são atacados oxidativamente por

microrganismos, sendo transformados em compostos fenólicos, ácidos fenólicos e flavonóides, que são convertidos a quinonas.

Comportamento semelhante ao encontrado no presente estudo foi relatado por Duarte Fernandes (2009) na fotodegradação do fenol. No estudo, o valor da absorbância lida aumentou no comprimento de onda 270 nm (máximo do fenol em solução), não sendo possível a determinação da quantidade de fenol removida por leitura direta. O aumento foi devido a sobreposição dos espectros de absorção dos vários produtos formados na degradação, sendo a quinona o maior contribuinte.

Embora os resultados obtidos neste trabalho apontem que a técnica de espectroscopia UV sozinha não seja suficiente para quantificar a degradação causada pela ozonização para os taninos condensáveis, estudos realizados por Kalyanaraman, Kameswari e Rao (2015) demonstraram que a ozonização do extrato de acácia em pH ácido diminui a aromaticidade das águas residuais após 5 minutos de contato.

Os espectros de absorbância inicial e no decorrer do processo de ozonização dos taninos vegetais da classe hidrolisável, castanheiro e tara, podem ser visualizados nas Figuras 10 e 11.

Figura 10. Absorbância inicial e no decorrer da ozonização para o tanino de castanheiro (250 mg L⁻¹ e pH 4).

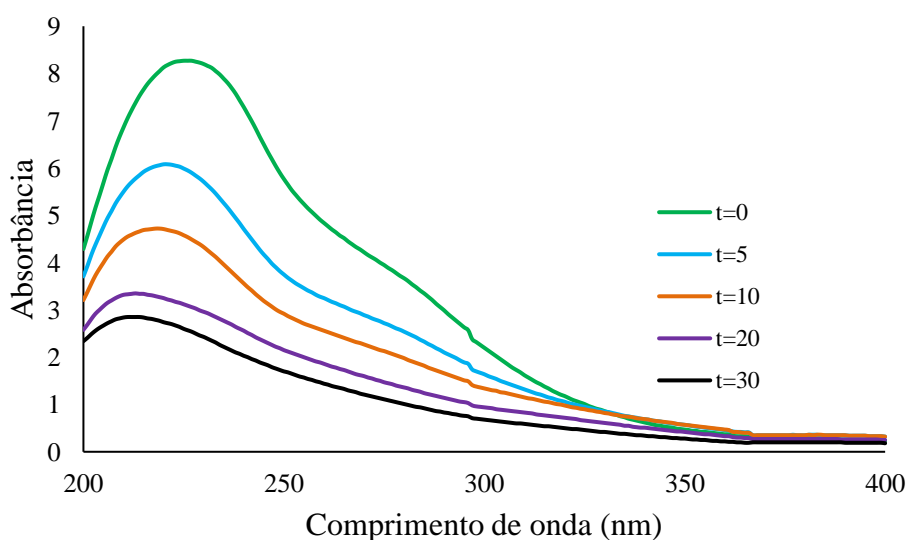
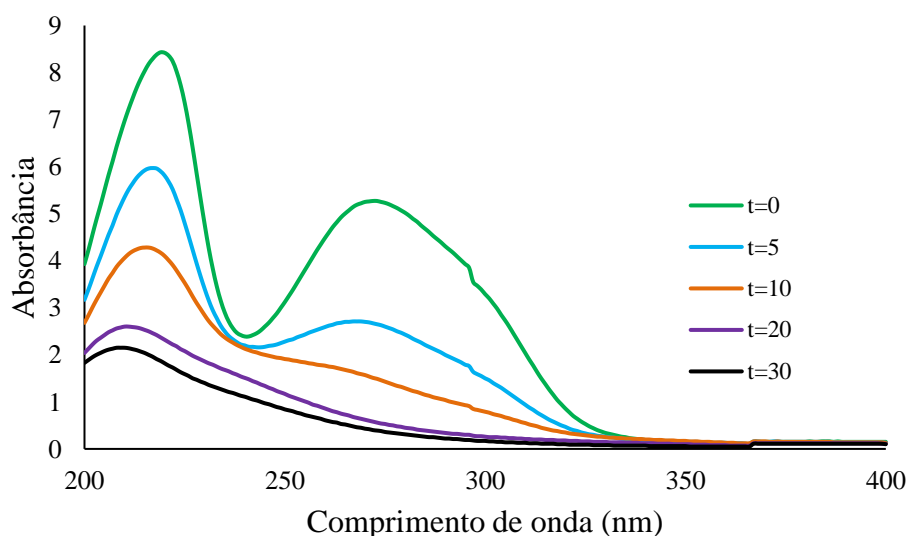


Figura 11. Absorbância inicial e no decorrer da ozonização para o tanino de tara (250 mg L⁻¹ e pH 4).



Nas Figuras 10 e 11 é possível observar que para ambos os taninos hidrolisáveis há clara diminuição de absorbância no espectro ultravioleta com o decorrer do processo de ozonização, na faixa de comprimento de onda analisada. A ozonização reduziu progressivamente a absorbância em todos os casos e nenhum novo pico foi formado.

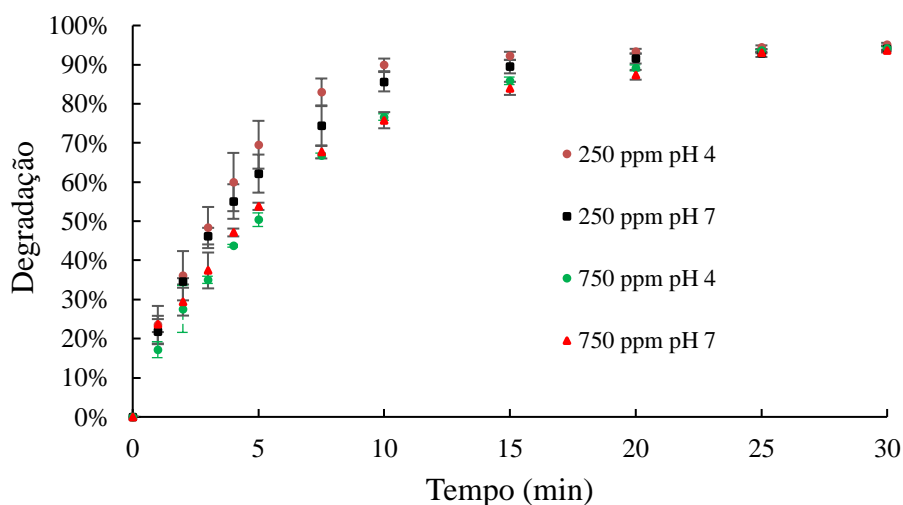
As formas do pico de absorção e os valores de absorbância no comprimento de onda de 200 a 400 nm diminuíram rapidamente durante os 30 minutos de experimento, indicando rápidas mudanças na estrutura das moléculas dos taninos hidrolisáveis devido à ozonização.

Com exceção do tanino castanheiro, os demais taninos estudados apresentaram um pico claro de absorção no espectro inicial entre os comprimentos de onda 250 e 300 nm. Assim, com base nos resultados encontrados prosseguiu-se os experimentos utilizando o tanino de tara, o qual apresentou um pico de absorção no comprimento de onda de 270 nm.

4.2.1 Experimentos de Ozonização do Tanino de Tara

Os experimentos com o tanino de tara foram realizados por 30 minutos em dois valores de pH (4,0 e 7,0), com o intuito de verificar diferentes mecanismos de oxidação. A Figura 12 exhibe o percentual de degradação do tanino ao longo do tempo reacional, no comprimento de onda de 270 nm.

Figura 12. Degradação ao longo do tempo de ozonização para duas concentrações de tanino de tara em dois valores de pH.



Na Figura 12, percebe-se que a taxa de degradação do tanino é rápida nos minutos iniciais e decai progressivamente. A degradação inicial para o tanino ocorreu rapidamente em ambas as concentrações, para a concentração de 250 mg L⁻¹ após 5 min a remoção foi de 69,53 ± 6,11% (pH 4,0) e 62,16 ± 4,86% (pH 7,0) e para a concentração inicial de 750 mg L⁻¹ foi de 50,38 ± 1,74% (pH 4,0) e 53,80 ± 0,92% (pH 7,0). Após 30 minutos de ozonização, a degradação atinge valores superiores a 93% para todas as amostras estudadas: 95,17 ± 0,40% (pH 4,0), 94,00 ± 0,89% (pH 7,0) para concentração de 250 mg L⁻¹ e 94,18 ± 0,39% (pH 4,0), 93,58 ± 0,25% (pH 7,0) para concentração 750 mg L⁻¹

Assumindo como significativo o efeito no qual p<0,05 (ANOVA fator único), a concentração inicial mostrou ser significativa para a degradação do tanino, enquanto o valor de pH inicial não foi significativo para as condições estudadas.

A degradação do tanino vegetal de tara seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem para os primeiros 15 minutos de ozonização. A constante k para o tanino é apresentada na Tabela 5, a partir dos dados observa-se que o valor da constante da taxa de reação diminui com o aumento da concentração inicial da solução, o pH inicial não influenciou significamente o valor de k.

Tabela 5. Valores da constante k para 15 minutos de ozonização do tanino vegetal de tara.

| Concentração (mg L ⁻¹) | pH 4 | | pH 7 | |
|------------------------------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| | k (min ⁻¹) | R ² | k (min ⁻¹) | R ² |
| 250 | 0,20 | 0,98 | 0,17 | 0,99 |
| 750 | 0,14 | 0,99 | 0,13 | 0,98 |

4.3 Ozonização do Corante Preto Ácido 210

Os experimentos com o corante preto ácido 210 foram realizados por 30 minutos em diferentes valores de pH (4,0 e 7,0), com o intuito de verificar diferentes mecanismos de oxidação. Na ozonização o valor do pH é um fator que influencia a taxa de degradação, principalmente porque ocorrem mudanças no mecanismo de reação. O meio ácido favorece a oxidação direta, isto é, o ozônio molecular pode reagir diretamente com as substâncias orgânicas. Já em meio neutro, ambas as reações, direta e indireta podem estar atuando (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

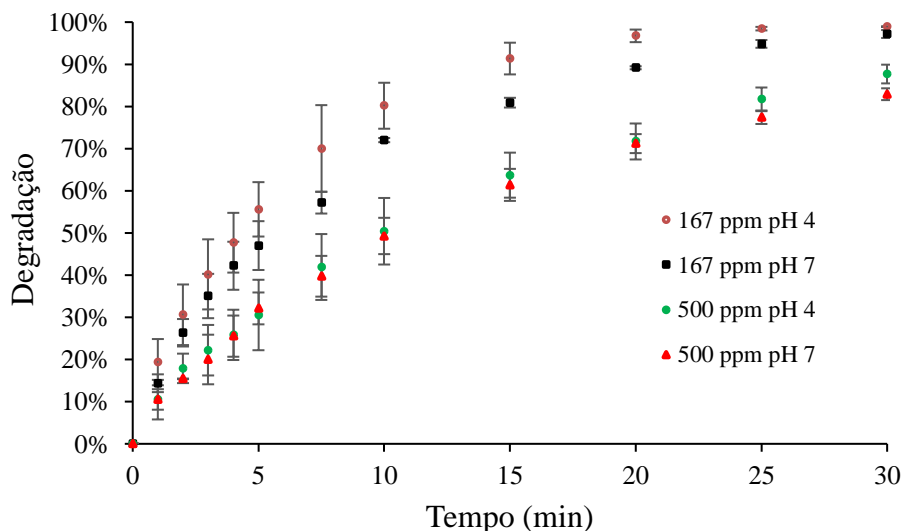
No espectro inicial do corante preto ácido 210 (Apêndice B.1) observam-se três picos característicos em 314, 479 e 610 nm, dois deles na região visível (479 nm e 610 nm), que correspondem aos grupos cromóforos do corante e um na região da luz ultravioleta (314 nm), que indica a quantidade de ligações insaturadas de compostos orgânicos (LI; LI; SUN, 2008; ROCHA *et al.*, 2017). Os resultados obtidos após 30 minutos de ozonização indicam que os cromóforos do corante preto ácido 210 são removidos, além de indicarem redução nas ligações insaturadas. O comprimento de onda de 479 nm foi utilizado para acompanhar a degradação do corante, pois este é o pico comumente usado para sua caracterização (COSTA *et al.*, 2009; ZAHIRIM; TIZAOUY; HILAL, 2010; BONFANTE DE CARVALHO *et al.*, 2018).

Costa *et al.* (2009) acompanharam a diminuição nos valores de absorvância em 320, 460 e 600 nm durante a oxidação eletroquímica do corante preto ácido 210. Para a degradação deste corante, a cor da solução muda de preto esverdeado para amarelo pálido quando as bandas de 460 e 600 nm desaparecem, mas a cor fica completamente ausente quando a absorvância a 320 nm chega a zero. Ainda assim o cálculo cinético de Costa foi realizado para o comprimento de onda de 460 nm, no qual a diminuição nos valores de absorvância seguiu uma cinética de primeira ordem em todas as condições de eletrólise estudadas. Já no presente ensaio de ozonização a cor ficou ausente a olho nu quando a absorvância no comprimento de onda de 479 nm chegou próxima a zero, sendo este o comprimento de onda escolhido para acompanhamento da descoloração.

A Figura 13 exibe as curvas de descoloração da solução de corante ao longo do tempo reacional, onde se percebe que a degradação do corante preto ácido 210 é amplamente influenciada pela concentração inicial de corante, que foi significativa para as situações estudadas. Após 30 minutos de ozonização, a descoloração atingiu valores de $98,94 \pm 0,04\%$

(pH 4,0), $97,19 \pm 0,94\%$ (pH 7,0) para concentração de 167 mg L^{-1} e de $87,69 \pm 2,22\%$ (pH 4,0), $82,91 \pm 1,40\%$ (pH 7,0) para concentração de 500 mg L^{-1} .

Figura 13. Degradação por tempo de ozonização para duas concentrações iniciais de corante preto ácido 210 em dois valores de pH.



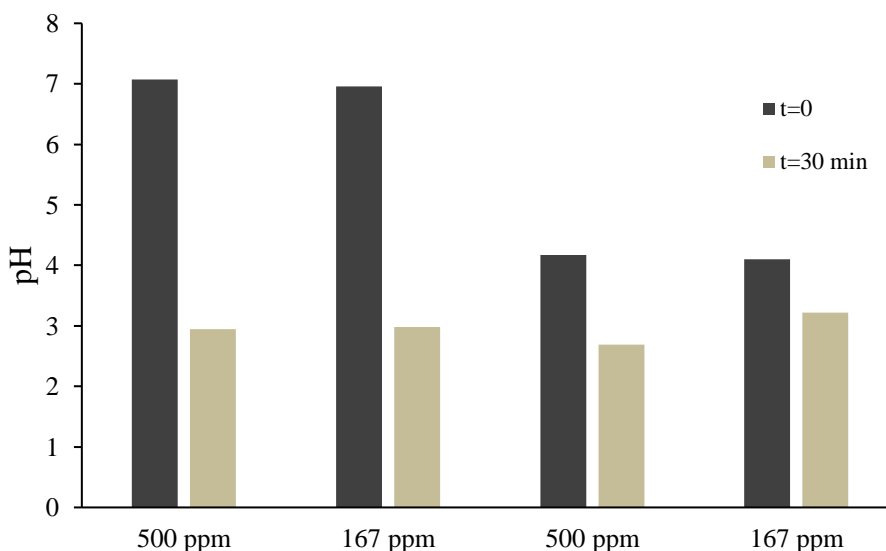
Assumindo como significativo o efeito no qual $p < 0,05$ (ANOVA fator único), o valor de pH foi significativo somente para a concentração de 167 mg L^{-1} nos tempos 20 min e 25 min, com valores de $96,75 \pm 1,49\%$ (pH 4,0) e $89,18 \pm 0,35\%$ (pH 7,0), $98,46 \pm 0,42\%$ (pH 4,0) e $94,84 \pm 0,93\%$ (pH 7,0) respectivamente. Para os demais tempos e para a concentração inicial de 500 mg L^{-1} , o aumento do pH inicial de 4,0 para 7,0 não se mostrou significativo. Portanto, o pH pode ser considerado uma variável flexível, caso o objetivo principal seja a remoção de cor do efluente.

Para os casos em que o efeito do pH foi significativo, o meio ácido foi mais eficiente. O estudo de Preethi *et al.* (2009) mostra que a descoloração é incentivada pelo ataque direto ao ozônio a baixos valores de pH, porque o ozônio molecular é seletivo para a destruição de grupos cromóforos. Para De Souza, Bonilla e De Souza (2010) a variação do pH inicial de 3,0 para 11,0 não teve efeito significativo no estudo da ozonização do corante Remazol preto B, vale ressaltar que de maneira semelhante ao presente estudo, não foi utilizada solução tampão para manter o pH constante.

Os valores iniciais de pH decaíram com o tempo de ozonização do corante preto ácido 210, o que é indicativo da geração de subprodutos de natureza ácida como resultado da oxidação parcial pelo ozônio, o que pode ser verificado pela Figura 14, na qual é possível observar que

o pH das soluções diminuiu após 30 minutos de ozonização, atingindo valores finais próximo a 3,0.

Figura 14. pH inicial da solução do corante preto ácido 210 e após 30 minutos de ozonização.



A descoloração do corante preto seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem para o tempo de acompanhamento de 30 min. A constante k para o corante preto ácido 210 é apresentada na Tabela 6, a partir dos dados observa-se que o valor da constante k da taxa de reação diminuiu com o aumento da concentração inicial das soluções. O pH inicial não teve influência no valor da constante k .

Tabela 6. Valores da constante k para ozonização do corante preto ácido 210.

| Concentração (mg L^{-1}) | pH 4 | | pH 7 | |
|-------------------------------------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
| | k (min^{-1}) | R^2 | k (min^{-1}) | R^2 |
| 167 | 0,16 | 0,99 | 0,12 | 0,99 |
| 500 | 0,07 | 0,99 | 0,06 | 0,99 |

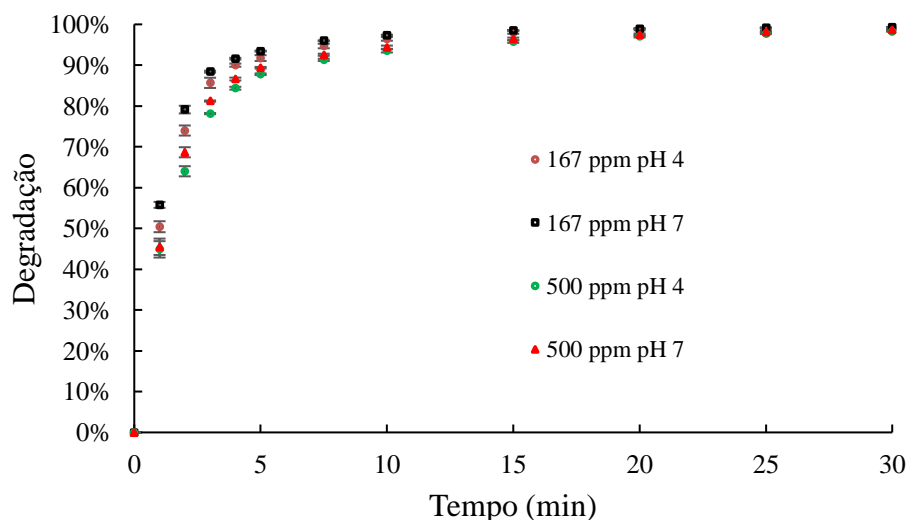
4.4 Ozonização do Corante Azul Ácido 161

No espectro de absorbância inicial do corante azul ácido 161 (Apêndice B.2) observa-se um pico na região visível do espectro no comprimento de onda de 578 nm para a solução antes da ozonização (tempo zero). Passados 30 minutos de ozonização o espectro de absorção do corante azul ácido 161 não apresenta picos na região visível do espectro eletromagnético.

Os valores de absorção na região UV do espectro após 30 minutos de experimento ainda que tenham diminuído consideravelmente, indicando mudanças significativas dos compostos que absorvem nesta faixa, não foram zerados, mas chegaram a valores de absorção próximos a 1. De acordo com Blus *et al.* (2020) os subprodutos incolores gerados da decomposição de corante podem ser esperados na região UV do espectro. A absorbância entre 400 e 800 nm corresponde à cor dos corantes azo, e é utilizada para monitorar a descoloração. A absorbância entre 200 e 400 nm é atribuída aos anéis benzeno e naftaleno, que representam o conteúdo aromático dos corantes azo e sua diminuição é devida à decomposição da parte aromática do corante (DONG *et al.*, 2007; DE ALMEIDA, E. J. R.; DE ANDRADE; CORSO, 2019).

Na Figura 15, é possível perceber que a degradação do corante azul ácido 161 é muito rápida nos 5 minutos iniciais, atingindo 90% de degradação. Após 30 minutos de ozonização, a descoloração atinge valores superiores a 98% em todas as amostras. Para a concentração de 167 mg L⁻¹ a descoloração atinge 99,21 ± 0,11% (pH 4,0) e 99,29 ± 0,01% (pH 7,0) e para a concentração de 500 mg L⁻¹ a descoloração atinge 98,31 ± 0,33% (pH 4,0) e 98,61 ± 0,13% (pH 7,0).

Figura 15. Degradação por tempo de ozonização para duas concentrações iniciais de corante azul ácido 161 em dois valores de pH.



Assumindo como significativo o efeito no qual $p < 0,05$ (ANOVA fator único) tem-se que a concentração inicial foi significativa para todos os tempos estudados, enquanto que o valor de pH foi significativo somente para a concentração inicial de 167 mg L⁻¹ nos tempos 1 min, 2 min e 4 min, com valores de descoloração de 50,41 ± 1,35% (pH 4,0) e 55,77 ± 0,73 (pH 7,0), 73,99 ± 1,23% (pH 4,0) e 79,12 ± 0,94% (pH 7,0), 90,00 ± 0,38% (pH 4,0) e 91,59 ±

0,22% (pH 7,0) respectivamente. Para os demais tempos e para a concentração inicial de 500 mg L⁻¹ a mudança de pH não se mostrou significativa para a remoção de cor das amostras estudadas.

No presente estudo, o pH foi ajustado somente no início do experimento, não sendo utilizada solução tampão para manter o pH constante no decorrer do tempo reacional. De maneira semelhante a este estudo, para Soares *et al.* (2006) uma solução de corantes ácidos não tamponada não apresentou diferença significativa na eficiência da descoloração, para pH inicial de 5, 7 e 9. Para Tehrani-Bagha, Mahmoodi e Menger (2010) os valores de pH testados (3, 6,5 e 10) de solução sem tampão também não afetaram significativamente a eficiência de remoção da cor por ozonização para o corante azul reativo 19. O pH da solução sem tampão diminuiu devido à produção de ácidos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização da solução contendo corante. No presente estudo, com o corante azul ácido 161, a taxa de descoloração em condições neutras é praticamente igual à taxa em condições ácidas, o que pode ser um indicativo de uma via de oxidação predominantemente direta. No meio ácido, as reações diretas com o ozônio molecular predominam. Nestes casos, as reações são bastante específicas: o ozônio reage preferencialmente com grupos doadores de elétrons e insaturações.

Para os tempos em que o pH foi significativo, o meio neutro foi mais eficiente, sob esta condição, são promovidas ambas reações, direta e indireta. As moléculas de corante que não estão participando da reação com o ozônio molecular podem colidir com os radicais altamente reativos e os mecanismos somados resultam em uma maior eficiência de degradação (MUTHUKUMAR; SELVAKUMAR, 2004). A estrutura química dos corantes orgânicos também pode desempenhar um papel importante na determinação das vias de oxidação direta ou indireta via ozonização ou via radicais hidroxila, respectivamente. Embora os radicais hidroxila sejam fortemente oxidantes, eles são menos seletivos no ataque aos cromóforos do corante.

O aumento na concentração inicial interfere na eficiência da degradação de poluentes orgânicos, isso porque um aumento na concentração aumenta a formação de compostos intermediários de reação que competem com o poluente pelo consumo de ozônio, diminuindo assim a eficiência de degradação (GHUGE; SAROHA, 2018a). Vale destacar a rápida descoloração inicial para o corante azul ácido 161 em ambas as concentrações estudadas, sendo que para a concentração de 500 mg L⁻¹ após 1 min a remoção de cor foi de $44,87 \pm 3,26\%$ (pH 4,0) e de $45,49 \pm 2,01\%$ (pH 7,0).

A cinética de reação pode ser explicada por uma reação de pseudo-primeira ordem para os primeiros 5 minutos de descoloração para o corante azul, sendo a constante k calculada apresentada na Tabela 7. A partir dos dados observa-se que a degradação foi menos influenciada pela concentração inicial para o corante azul do que para o corante preto ácido 210, o aumento da concentração de 167 mg L^{-1} para 500 mg L^{-1} diminuiu em 20 % a velocidade da reação, enquanto que para o corante preto essa diminuição foi de 50%. O pH inicial não teve influência significativa no valor da constante k . A eficácia da descoloração depende da estrutura e complexidade de cada corante, pequenas diferenças estruturais podem afetar marcadamente a descoloração. Essas diferenças são devidas, pelo menos em parte, à distribuição de elétrons e à densidade de carga, embora fatores estéricos também possam contribuir (VIJAYKUMAR *et al.*, 2006).

Tabela 7. Valores da constante k para os primeiros 5 minutos de ozonização para o corante azul ácido 161.

| Concentração (mg L^{-1}) | pH 4 | | pH 7 | |
|-------------------------------------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
| | k (min^{-1}) | R^2 | k (min^{-1}) | R^2 |
| 167 | 0,56 | 0,98 | 0,62 | 0,98 |
| 500 | 0,46 | 0,99 | 0,49 | 0,99 |

Adicionalmente foram realizadas análises de cromo hexavalente para duas amostras após o processo de ozonização. O cromo hexavalente é conhecido por seu forte potencial de oxidação, podendo ser oxidado da forma trivalente para a hexavalente durante o processo de ozonização (HÖRCSIK *et al.*, 2006). Através da análise dos relatórios de ensaio (Apêndice C.1 e C.2) observa-se que para as duas amostras analisadas para cromo hexavalente, a concentração de cromo VI encontrou-se abaixo do limite de quantificação do método ($LQ=0,01 \text{ mgL}^{-1}$), ou seja a ozonização das soluções não oxidou o cromo presente na molécula do corante a cromo VI até o limite de quantificação do método.

4.5 Experimentos com Efluente Composto

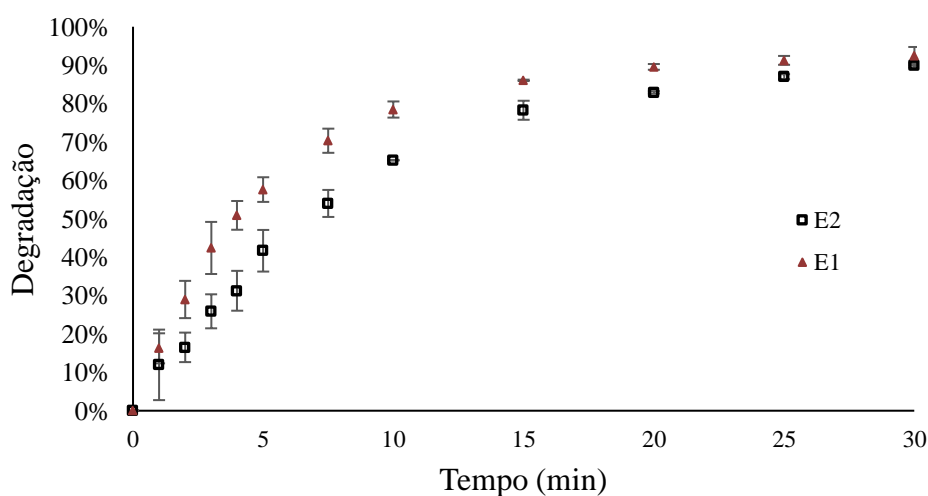
Foram analisadas as curvas de absorvância para dois efluentes de acabamento molhado preparados, E1 e E2. No espectro inicial (Apêndices B.3 e B.4), verifica-se um pico na região visível característico do corante azul ácido 161, além de picos na região ultravioleta do espectro. Observa-se redução nos valores de absorvância em todo o espectro com o aumento do tempo

de ozonização. Após 30 minutos de tratamento com ozônio verifica-se que o pico característico do corante desaparece quase completamente.

Já na região ultravioleta do espectro (entre 200 e 400 nm), decorridos 30 minutos de ozonização a absorvância ainda possui valores consideráveis, demonstrando a não degradação de todos os compostos que absorvem nessa região e a possível formação de subprodutos incolores (BLUS *et al.*, 2020). Comparando o espectro inicial de E1 e a Figura 11 (item 4.2) percebe-se que o valor da absorvância lido no comprimento de onda de 270 nm (característico do tanino de tara) é superior no efluente composto ao valor da solução de tanino de tara, indicando a sobreposição de picos no efluente, oriundos de compostos que absorvem neste comprimento de onda. Ainda assim, percebe-se redução do valor da absorvância neste comprimento de onda após 30 minutos de ozonização. Saranya e Shanthakumar (2020) observaram que o espectro UV para efluentes de curtumes brutos exibia vários picos com alta intensidade entre os comprimentos de onda de 220 nm e 350 nm, característicos da presença de matéria orgânica dissolvida no efluente e após o tratamento com ozônio, uma redução notável nas intensidades foi observada devido à oxidação ou degradação de poluentes orgânicos.

A Figura 16 exhibe a descoloração do efluente para as duas concentrações iniciais de produtos químicos no comprimento de onda de 578 nm, comprimento característico do corante azul ácido 161.

Figura 16. Degradação por tempo de ozonização para as duas concentrações do efluente composto, $\lambda = 578\text{nm}$.



Após 30 minutos de ozonização, a descoloração atinge valores superiores a 90,00% para os efluentes analisados, ainda assim, a ozonização foi acompanhada até 60 minutos, Tabela 8. Percebe-se que houve um aumento suave na descoloração após 60 minutos, o que é indicativo do ataque pelo ozônio aos subprodutos de degradação.

Tabela 8. Redução de absorvância dos efluentes E1 e E2 após 30 e 60 minutos de ozonização.

| Efluente | 30 minutos | Descoloração (%) | | |
|----------|------------|------------------|------------|----------|
| | | σ | 60 minutos | σ |
| E1 | 92,37 | 2,36 | 94,07 | 1,47 |
| E2 | 90,00 | 0,55 | 92,13 | 0,25 |

Embora o perfil de descoloração do corante nos efluentes compostos tenha seguido o mesmo comportamento, a descoloração se mostrou mais lenta do que quando comparada com os valores encontrados para a solução de corante azul ácido 161, o que pode ser verificado pela diminuição do valor da constante k para os efluentes no comprimento de onda de 578 nm (Tabela 9), o que pode ser indicativo do efeito do ozônio em degradar os demais componentes presentes no efluente composto, o que retarda a descoloração do corante.

Tabela 9. Valores da constante k para os primeiros 5 minutos de ozonização para os efluentes compostos.

| Efluente | k (min ⁻¹) | R ² |
|----------|------------------------|----------------|
| E1 | 0,18 | 0,99 |
| E2 | 0,10 | 0,99 |

Para estes efluentes, além da remoção da cor, foi observado um declínio nos valores de DQO e COT após o processo de ozonização. O alto valor inicial de DQO do efluente é devido à alta concentração de corante e outros produtos químicos usados na formulação, como surfactantes, óleos e agentes de recurtimento (HANSEN *et al.*, 2020). De acordo com a Tabela 10, a ozonização permitiu uma redução na DQO de 32,22% para E1 (residual de 5%) e uma redução de 26,90% para E2 (residual de 15%).

Tabela 10. DQO e COT dos efluentes compostos antes e após 30 minutos de ozonização.

| Amostra | DQO (mg L ⁻¹) | | | COT (mg L ⁻¹) | | |
|---------|---------------------------|----------|-------------|---------------------------|----------|-------------|
| | t=0 min | t=30 min | Remoção (%) | t=0 min | t=30 min | Redução (%) |
| E1 | 1.130,44 | 766,20 | 32,22 | 297,50 | 272,40 | 8,44 |
| E2 | 3.383,48 | 2.473,16 | 26,90 | 905,30 | 764,40 | 15,56 |

A eficácia do tratamento de ozonização em termos de redução de DQO foi semelhante ao estudo de Saranya e Shanthakumar (2020) na ozonização de efluentes de curtumes compostos brutos, que obteve para 30 minutos de ozonização em torno de 30 % de remoção de DQO e com os resultados obtidos por Houshyar, Khoshfetrat e Fatehifar (2012) na ozonização do efluente de curtume pré-alcalinizado, com remoção de DQO em torno de 30 % para DQO inicial de $1800 \pm 300 \text{ mg L}^{-1}$. Prea, Mary e Kalyanaraman (2012) durante a ozonização de efluente secundário de curtume obtiveram remoção de DQO de 34,9 e 33,9% em valores de pH de 3 e 12, respectivamente.

A redução de COT é apresentada na Tabela 10, a ozonização do efluente permitiu a redução de 8,44% para E1 e de 15,56% para E2. A redução no carbono orgânico total sugere a presença de reações de ruptura de moléculas de corante e outros compostos químicos presentes nas águas residuais, resultando em fragmentos mais simples. Os radicais hidroxila produzidos com pH mais alto são menos seletivos em relação à cor, levando a menor descoloração e aumento da remoção de COT (PREETHI *et al.*, 2009; HOUSHYAR; KHOSHFETRAT; FATEHIFAR, 2012).

Segundo Preethi *et al.* (2009) a ozonização como pré tratamento de efluentes de curtume não apenas permite a remoção da cor, mas também aumenta o índice de biodegradabilidade dos efluentes (relação DBO/DQO aumentou de 0,18 para 0,49 com 30 minutos de ozonização), indicando que a ozonização pode ser considerada como um facilitador da técnica biológica para melhorar a eficiência do tratamento bioquímico.

Para Alvares, Diaper e Parsons (2001) a detecção contínua de DQO e COT após o ponto de remoção de 100% da cor dos corantes amarelo ácido e preto reativo 5 mostrou que a degradação do composto original foi predominantemente devida à oxidação parcial, e não à mineralização completa indicando que, embora houvesse alguma mineralização, grande parte do material orgânico foi degradada pela conversão em outras moléculas orgânicas. De maneira semelhante, no presente trabalho ocorreu uma diminuição na razão DQO/COT, indicando a incorporação progressiva de oxigênio nos subprodutos da ozonização por oxidação parcial. Para o presente estudo a redução da razão DQO/COT foi de 3,80 para 2,81 para E1 e de 3,74 para 3,23 para E2.

A literatura recomenda o uso de pelo menos um tratamento adicional para concluir a mineralização das águas residuais, uma vez que a ozonização inicia a degradação de compostos recalcitrantes, mas não é capaz de obter mineralização completa sob condições de teste

(KANAGARAJ; MANDAL, 2012; KALYANARAMAN; KAMESWARI; RAO, 2015; MELLA, *et al.*, 2018; BLUS *et al.*, 2020).

No estudo do efluente de acabamento molhado, a remoção de cor foi alta, enquanto que as reduções de DQO e COT foram menos pronunciadas. Os baixos valores de redução de demanda química de oxigênio e carbono orgânico total indicaram que a ozonização serviu para destruir parcialmente os compostos investigados.

Capítulo V

5. Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que a ozonização atuando como uma etapa de um sistema de tratamento combinado de efluente de curtume é uma técnica potencial para descoloração e aprimoramento da degradabilidade de águas residuais contendo corantes azo e taninos vegetais. O alto volume de águas residuais com presença de cor e demais contaminantes na indústria de couro requer uma combinação de operações unitárias de tratamentos capazes de reduzir as cargas poluentes a níveis aceitáveis.

Para as soluções dos taninos de acácia negra, quebracho, castanheiro e tara verificou-se que pelo processo ozonização houve alteração nas moléculas, o que foi verificado pelas reduções de absorbâncias nos espectros UV com o decorrer do processo de ozonização. Para os dois taninos condensáveis, acácia e quebracho, não foi possível quantificar a degradação, o que sugere a formação de compostos intermediários que absorvem nos comprimentos de onda objetos de estudo. Já para os taninos da classe hidrolisável observou-se diminuição de absorbância nos comprimentos de onda estudados, desta forma sendo possível a quantificação da degradação por leitura direta.

A ozonização se mostrou eficiente para a degradação das soluções de tanino vegetal de tara, atingindo $95,17 \pm 0,40\%$ após 30 minutos de experimento para a concentração inicial de 250 mg L^{-1} . A concentração inicial mostrou ser significativa, enquanto que o pH inicial não foi significativo para os tempos estudados.

Para os corantes azul ácido 161 e preto ácido 210, os valores máximos de descoloração para a concentração inicial de 167 mg L^{-1} foram, respectivamente, de $99,29 \pm 0,01\%$ e $98,94 \pm 0,04\%$, após 30 minutos de ozonização. A descoloração das soluções foi muito rápida, sendo que para o corante azul ácido 161 aproximadamente 50% da cor foi removida no primeiro minuto de ozonização para as duas concentrações, 167 mg L^{-1} e 500 mg L^{-1} . A influência da concentração inicial se mostrou significativa estatisticamente para as soluções individuais de corantes, enquanto que o pH inicial se mostrou significativo somente para a concentração inicial de 167 mg L^{-1} , nos tempos 20 min e 25 min para o corante preto ácido 210 e nos tempos 1 min, 2 min e 4 min para o corante azul ácido 161. A degradação dos corantes seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem durante os 30 minutos para o corante preto ácido 210 e para os 5

minutos iniciais para o corante azul ácido 161. A técnica de espectroscopia UV-vis se mostrou eficiente para o acompanhamento da degradação do tanino de tara e dos corantes estudados.

O tratamento com ozônio mostrou-se eficaz para a remoção de cor dos efluentes compostos de acabamento molhado, atingindo remoção superior a 90,00 % após 30 minutos, reduzindo DQO em 32,22% e COT em 8,44%. Verificou-se diminuição na razão DQO/COT após a ozonização do efluente de acabamento molhado, indicando a incorporação progressiva de oxigênio nos subprodutos da ozonização por oxidação parcial.

Para trabalhos futuros, sugere-se identificar e quantificar os compostos intermediários formados; estudar a toxicidade dos subprodutos formados; avaliar a influência do fluxo de ozônio na degradação dos compostos e utilizar o processo de ozonização combinado com um tratamento biológico.

6. Referências

- ABQTIC. Guia Brasileiro Do Couro - Brazilian Leather Guide. Estância Velha, v. 25, 2018.
- AGRAWAL, Shweta; TIPRE, Devayani; PATEL, Bhavesh; DAVE, Shailesh. Optimization of triazo Acid Black 210 dye degradation by *Providencia* sp. SRS82 and elucidation of degradation pathway. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 1, p. 110–119, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.10.006>
- AL-ANI, Dalia Muthana; AL-ANI, Faris H.; ALSANHY, Qusay F.; IBRAHIM, Salah S. Preparation and characterization of ultrafiltration membranes from PPSU-PES polymer blend for dye removal. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–19, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1683546>
- ALIZADEH, Salman; RASOUL, Kordkandi. Modeling and kinetics study of acid anthraquinone oxidation using ozone : energy consumption analysis. **Clean Technologies and Environmental Policy**, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10098-015-0967-0>
- ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia R.; ROSA, Maria A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- ALVARES, A. B.C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 22, n. 4, p. 409–427, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593332208618273>
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- AQUIM, Patrice M. **Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água**. 159 f. 2009. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- AUAD, Priscila. **Composição Química de Taninos Vegetais, Curtimento e Propriedades nos Couros**. 2018. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- BASF. **Pocket Book for the Leather Technologist**. fourthed. 2007.
- BENÍTEZ, F. Javier; ACERO, Juan L.; LEAL, Ana I.; REAL, Francisco J. Ozone and membrane filtration based strategies for the treatment of cork processing wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 373–380, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.007>
- BENKHAYA, Said; SOUAD, M; EL, Ahmed. Heliyon Classifications , properties , recent synthesis and applications of azo dyes. v. 6, n. October 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>
- BENVENUTI, Jaqueline; FISCH, Adriano; SANTOS, João Henrique Zimnoch; GUTTERRES, Mariliz. Hybrid sol-gel silica adsorbent material based on grape stalk applied to cationic dye removal. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. xx, p. xx, 2020.

BENVENUTI, Jaqueline; FISCH, Adriano; SANTOS, João Henrique Zimnoch; GUTTERRES, Mariliz. Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the sol-gel method for the adsorption of Basic Blue 41 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103342, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103342>

BENVENUTI, Jaqueline. **Sílicas híbridas com impressão molecular para adsorção de compostos de taninos**. 84 f. 2015. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

BHAT, Tej K.; SINGH, Bhupinder; SHARMA, Om P. Microbial degradation of tannins - A current perspective. **Biodegradation**, v. 9, n. 5, p. 343–357, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1008397506963>

BLUS, Kazimierz; GMUREK, Marta; LEDAKOWICZ, Stanislaw. Catalytic ozonation of textile wastewater as a polishing step after industrial scale electrocoagulation. v. 265, n. April, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110502>

BONFANTE DE CARVALHO, Cassandra; DE FRANCO, Marcela S.; SIQUEIRA DE SOUZA, Fernanda; FÉRIS, Liliana A. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1435258>

BRAUN, Luana; DAMKE, Luana; FERNANDES, Édina Jaíne; BUENO, Francine; BORBA, Fernando Henrique. **Processo Oxidativo Fenton Aplicado no Tratamento de Efluente de Curtume**. Campina Grande: VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2016.

COSTA, Carla Regina; MONTILLA, Francisco; MORALLÓN, Emilia; OLIVI, Paulo. Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 27, p. 7048–7055, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.027>

COVINGTON, T. **Tanning chemistry : the science of leather**. Cambridge, 2009.

DA FONTOURA, Juliana Tolfo; ROLIM, Guilherme Sebastião; MELLA, Bianca; FARENZENA, Marcelo; GUTTERRES, Mariliz. Defatted microalgal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye from tannery effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 5076–5084, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.051>

DADDI, Tiberio; NUCCI, Benedetta; IRALDO, Fabio; TESTA, Francesco. Enhancing the adoption of life cycle assessment by small and medium enterprises grouped in an industrial cluster: A case study of the tanning cluster in Tuscany (Italy). **Journal of Industrial Ecology**, v. 20, n. 5, p. 1199–1211, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jiec.12379>

DE ALMEIDA, E. J.R.; DE ANDRADE, A. R.; CORSO, C. R. Evaluation of the Acid Blue 161 dye degradation through electrochemical oxidation combined with microbiological systems. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 12, p. 8185–8196, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02377-5>

DE SOUZA, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson; BONILLA, Karin Angela Santos; DE

SOUZA, Antônio Augusto Ulson. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 35–42, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.053>

DI IACONI, Claudio; RAMADORI, Roberto; LOPEZ, Antonio. The effect of ozone on tannery wastewater biological treatment at demonstrative scale. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 6121–6124, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.022>

DOGRUEL, Serdar; GENÇELI, Esra A.; BABUNA, Fatos G.; ORHON, Derin. An investigation on the optimal location of ozonation within biological treatment for a tannery wastewater. v. 1885, n. July, p. 1877–1885, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb>

DONG, Yongchun; CHEN, Jiali; LI, Chunhui; ZHU, Hongxing. Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe (III)-oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 2, p. 261–268, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.12.007>

DUARTE FERNANDES, Isabel Margarida. **Aplicação de compósitos de TiO₂ em carvão ativado na fotodegradação do fenol com luz ultravioleta**. 2009. - Universidade Nova de Lisboa, 2009.

FANCHIANG, J. M.; TSENG, D. H. Decolorization and transformation of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by ozonation. **Environmental Technology**, v. 30, n. 2, p. 161–172, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330802422886>

FUCK, Wagner Fernando. **Seleção de Biocorantes de Fungos Filamentosos para Tingimento de Couro e Cultivo Submerso de *M. purpureus* com Substrato de Pelo Hidrolisado**. 2018. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

GAO, Shaomin; ZHANG, Wenwen; ZHOU, Huiping; CHEN, Donghui. Magnetic composite Fe₃O₄/CeO₂ for adsorption of azo dye. **Journal of Rare Earths**, v. 36, n. 9, p. 986–993, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.04.002>

GHUGE, Santosh P.; SAROHA, Anil K. Catalytic ozonation of dye industry effluent using mesoporous bimetallic Ru-Cu/SBA-15 catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 125–132, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.033>

GHUGE, Santosh P.; SAROHA, Anil K. Ozonation of Reactive Orange 4 dye aqueous solution using mesoporous Cu/SBA-15 catalytic material. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, n. January, p. 217–229, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.04.009>

GOMES, C.S.; PICCIN, J.S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 98–106, 2016.

GOMES, Carolina Scaraffuni. **Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento de couro**. 2014. - UFRGS, 2014.

GOTTSCHALK, Dr. Christiane; LIBRA, Dr. Judy Ann; SAUPE, Dr. Adrian. **Ozonation of**

Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

GRASEL, Fábio dos Santos; FERRÃO, Marco Flôres; WOLF, Carlos Rodolfo. Ultraviolet spectroscopy and chemometrics for the identification of vegetable tannins. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 279–285, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.022>

GUTTERRES, Mariliz. **A Ciência rumo à Tecnologia do Couro**. 1. ed. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, 2008.

GUTTERRES, Mariliz. Analysis of Vegetable Tannin Absorption during the Tannage of Hide/Hide Powder. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 102, p. 216–221, 2007.

GUTTERRES, Mariliz; BENVENUTI, Jaqueline; FONTOURA, Juliana T.; ORTIZ-MONSALVE, Santiago. Characterization of raw wastewater from tanneries. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 99, n. 6, p. 280–287, 2015.

GUTTERRES, Mariliz; MELLA, Bianca. Chromium in Tannery Wastewater. *In*: SHARMA, Sanjay K. (org.). **Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety**. Royal Society of Chemistry, 2015. p. 315–344.

HANSEN, Éverton. Análise e Redução do Impacto dos Produtos Químicos de Acabamento Molhado na Carga Poluente dos Efluentes Líquidos de Processo. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Porto Alegre, 2021.

HANSEN, Éverton; AQUIM, Patrice M.; HANSEN, Alana W.; CARDOSO, Jackson K.; ZIULKOLSKI, Ana L.; GUTTERRES, Mariliz. Impact of post-tanning chemicals on the pollution load of tannery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 269, n. April, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110787>

HASEGAWA, Maria Claudia; DANIEL, Juliana F. S.; TAKASHIMA, Keiko; BATISTA, Gisselma A.; SILVA, Sandra M. C. P. COD removal and toxicity decrease from tannery wastewater by zinc oxide-assisted photocatalysis: A case study. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 13, p. 1589–1595, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.874499>

HASLAM, Edwin. Plant polyphenols (syn. vegetable tannins) and chemical defense-A reappraisal. **Journal of Chemical Ecology**, v. 14, n. 10, p. 1789–1805, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01013477>

HE, Qiang; YAO, Kai; SUN, Danhong; SHI, Bi. Biodegradability of tannin-containing wastewater from leather industry. **Biodegradation**, v. 18, n. 4, p. 465–472, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10532-006-9079-1>

HEIDEMANN, E. **Fundamentals of leather manufacture**. Roetherdruck, 1993.

HÖRCSIK, Zsolt; OLÁH, Viktor; BALOGH, Árpád; MÉSZÁROS, Ilona; SIMON, László; LAKATOS, Gyula. Effect of chromium (VI) on growth, element and photosynthetic pigment

composition of *Chlorella pyrenoidosa*. **Acta Biologica Szegediensis**, v. 50, n. 1–2, p. 19–23, 2006.

HOUSHYAR, Zabihollah; KHOSHFETRAT, Ali Baradar; FATEHIFAR, Esmaeil. Influence of ozonation process on characteristics of pre-alkalized tannery effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 59–65, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.053>

HUANG, Guangdao; PAN, Feng; FAN, Guofeng; LIU, Guoguang. Application of heterogeneous catalytic ozonation as a tertiary treatment of effluent of biologically treated tannery wastewater. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 51, n. 8, p. 626–633, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1159863>

IACONI, Claudio Di. Bioresource Technology Biological treatment and ozone oxidation: Integration or coupling? **Bioresource Technology**, v. 106, p. 63–68, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.007>

JOHN, Gerhard. **Posibles fallas en el cuero y en su producción: conceptos, causas, consecuencias, remedios y tipos de cueros**. Lampertheim, 1998.

KALYANARAMAN, Chitra; KAMESWARI, Kanchinadham Sri Bala; RAO, Jonnalagadda Raghava. Studies on enhancing the biodegradation of tannins by ozonation and Fenton's oxidation process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 329–337, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.11.012>

KANAGARAJ, James; MANDAL, Asit Baran. Combined biodegradation and ozonation for removal of tannins and dyes for the reduction of pollution loads. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 1, p. 42–52, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0534-0>

KARTHIKEYAN, S.; BOOPATHY, R.; SEKARAN, G. In situ generation of hydroxyl radical by cobalt oxide supported porous carbon enhance removal of refractory organics in tannery dyeing wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 163–174, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.066>

KIZILTAŞ, Hakan; TEKIN, Taner; TEKIN, Derya. Preparation and characterization of recyclable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ composite photocatalyst, and investigation of the photocatalytic activity. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1743694>

KUNZ, Airton; FREIRE, Renato; ROHWEDDER, Jarbas J. R.; DURAN, Nelson; MANSILLA, Hector; RODRIGUEZ, Jaime. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. v. 22, n. Adc 0808, p. 425–428, 1999.

LAZAROVA, Valentina; LIECHTI, Pierre-André; SAVOYE, Philippe; HAUSLER, Robert. Ozone disinfection: Main parameters for process design in wastewater treatment and reuse. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 3, p. 337–345, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.2166/wrd.2013.007>

LI, Mei; LI, Ji Tai; SUN, Han Wen. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 1, p. 37–42, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.01.004>

LI, W. W.; LI, X. D.; ZENG, K. M. Aerobic biodegradation kinetics of tannic acid in activated sludge system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 43, n. 2, p. 142–148, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.09.010>

LOFRANO, Gius; MERICÇ, Sureyya; ZENGIN, Gulsum E.; ORHON, Derin. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 265–281, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.004>

LORENZ, Martin M.; ALKHAFADJI, Loy; STRINGANO, Elisabetta; NILSSON, Sraffan; MUELLER-HARVEY, Irene; UDÉN, Peter. Relationship between condensed tannin structures and their ability to precipitate feed proteins in the rumen. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 5, p. 963–968, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.6344>

MACHADO, Fernando M.; BERGMANN, Carlos P.; LIMA, Eder C.; ROYER, Betina; SOUZA, Felipe E.; JAURIS, Iuri M.; CALVETE, Tatiana; FAGAN, Solange B. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: Experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 31, p. 11139–11153, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2cp41475a>

MAHMOUD, Amira; FREIRE, Renato S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198–205, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100032>

MAINARDIS, Matia; BUTTAZZONI, Marco; BORTOLI, Nicola; MION, Michele; GOI, Daniele. Evaluation of ozonation applicability to pulp and paper streams for a sustainable wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120781, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120781>

MANCOPES Flavia. **Influência dos processos de engraxe e acabamento na modificação da estrutura e nas propriedades do couro**. 2011. - UFRGS, 2011.

MANNUCCI, Alberto; MUNZ, Giulio; MORI, Gualtiero; LUBELLO, Claudio. Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters : A review. **DES**, v. 264, n. 1–2, p. 1–8, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.021>

MELLA, B.; PUCHANA-ROSETO, M. J.; COSTA, D. E. S.; GUTTERRES, M. Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 137–145, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.131>

MELLA, Bianca. Preparation and characterization of activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment. 2019.

MELLA, Bianca; BARCELLOS, Brunna S. C.; EXTRALAZON, Dimitrius; GUTTERRES, Mariliz. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1346464>

MELLA, B., BORDINGNON, S., QUADROS, A. V., GUTTERRES, M. Avaliação quali quantitativa das operações unitárias envolvidas nas estações de tratamento de efluentes em curtumes do estado do Rio Grande do Sul. In: XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2012, Montevideo.

MONTEIRO DO ROSÁRIO, Cândida. **Estudo da eficiência do processo de ozonização no tratamento de taninos**. Porto Alegre, 2019.

MUTHUKUMAR, M; SELVAKUMAR, N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. v. 62, p. 221–228, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.11.002>

ORTIZ-MONSALVE, S.; GUTTERRES, M.; VALENTE, P.; PLÁCIDO, J.; BUSTAMANTE-LÓPEZ, S.; KELLY, D.; KELLY, S. L. Degradation of a leather-dye by the combination of depolymerised wood-chip biochar adsorption and solid-state fermentation with *Trametes villosa* SCS-10. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 7, p. 61, 2020.

ORTIZ-MONSALVE, Santiago; DORNELLES, Juliana; POLL, Eduardo; RAMIREZ-CASTRILLON, Maurício; VALENTE, Patrícia; GUTTERRES, Mariliz. Biodecolourisation and biodegradation of leather dyes by a native isolate of *Trametes villosa*. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 437–451, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.028>

ORTIZ-MONSALVE, Santiago; VALENTE, Patrícia; POLL, Eduardo; JARAMILLO-GARCÍA, Victoria; PEGAS HENRIQUES, João Antônio; GUTTERRES, Mariliz. Biodecolourization and biot detoxification of dye-containing wastewaters from leather dyeing by the native fungal strain *Trametes villosa* SCS-10. **Biochemical Engineering Journal**, v. 141, p. 19–28, 2018.

PICCIN, Jeferson S. Resíduo Sólido da Indústria Coureira como Adsorvente Alternativo de Corantes. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Porto Alegre, 2013.

PICCIN, Jeferson S.; GOMES, Carolina S.; MELLA, Bianca; GUTTERRES, Mariliz. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 1061–1067, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.010>

PINHEIRO, Nadini S Carvalho; PEREZ-LOPEZ, Oscar W; GUTTERRES, Mariliz. Solid leather wastes as adsorbents for cationic and anionic dye removal. **Environmental Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1825531>

PINTO, Paula C R; SOUSA, Gabriel; CRISPIM, Filipe; SILVESTRE, Armando J D; NETO, Carlos Pascoal. Eucalyptus globulus Bark as Source of Tannin Extracts for Application in Leather industry. *Sustainable Chemistry & Engineering*. p. 2–7, 2013.

PIZZI, Antonio. Tannins: Major Sources , Properties and Applications. *In: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008. p. 179–199. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00008-9>

PREA, S V Srinivasan G; MARY, Samita; KALYANARAMAN, Chitra. Combined advanced oxidation and biological treatment of tannery effluent. p. 251–256, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10098-011-0393-x>

PREETHI, V; PARAMA Kalyani, K. S.; IYAPPAN, K.; SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAM, N.; VEDARAMAN, N.. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 150–154, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.035>

PUCHANA-ROSETO, Mayerly J; LIMA, Eder C.; MELLA, Bianca; DA COSTA, Dimitrius; POLL, Eduardo; GUTTERRES, Mariliz. A Coagulation-Flocculation Process Combined with Adsorption Using Activated Carbon Obtained from Sludge for Dye Removal from Tannery Wastewater. v. 1, p. 3867–3874, 2018.

PUCHANA-ROSETO, M. J.; ADEBAYO, Matthew A.; LIMA, Eder C.; MACHADO, Fernando M.; THUE, Pascal S.; VAGHETTI, Julio C. P.; UMPIERRES, Cibele S.; GUTTERRES, Mariliz. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 504, p. 105–115, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.059>

PÜNTENER, Dr. A. G.; PEDRAZZI, Dr. R.; CLAUSEN, Dr. T.; HUNGER, Dr. Klaus; BAUER, Dr. W.; FILOSA, Dr. M.; ROSS, Dr. E. . Nontextile Dyeing. 5.1 Leather Dyes. *In: HUNGER, Dr. Klaus (org.). Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley, Freiburg, 2002. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/3527602011.ch5>

RAMESHRAJA, D.; SURESH, S. Treatment of tannery wastewater by various oxidation and combined processes. **International Journal of Environmental Research**, v. 5, n. 2, p. 349–360, 2011.

ROCHA, Otávio Pelegrino; CESILA, Cibele Aparecida; CHRISTOVAM, Elisa Maria; BARROS, Silvia B.; ZANONI, Maria V.; OLIVEIRA, Danielle P. Ecotoxicological risk assessment of the “Acid Black 210” dye. **Toxicology**, v. 376, p. 113–119, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2016.04.002>

ROMERO-DONDIZ, Estela María; ALMAZAN, Jorge Emilio; RAJAL, Veronica Beatriz; CASTRO-VIDAURRE, Elza Fani. Removal of vegetable tannins to recover water in the leather industry by ultrafiltration polymeric membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, n. June, p. 727–735, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.06.022>

SANTANA DA SILVA, Telma Salesa. **Estudo de tratabilidade físico - química água de abastecimento e de esgoto**. 1999. - Fundação Oswaldo Cruz, 1999.

SANTOS, Diana C. SILVA, Lúcia; ALBUQUERQUE, António; SIMÕES, Rogério; GOMES, Arlindo C.. Biodegradability enhancement and detoxification of cork processing wastewater

molecular size fractions by ozone. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 143–151, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.154>

SANTOS, Letícia Melo dos. **Influência das Propriedades dos Óleos e das Variáveis do Processo de Engraxe na Obtenção de Couros Macios**. 2006. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

SARANYA, D; SHANTHAKUMAR, S. An integrated approach for tannery effluent treatment with ozonation and phycoremediation : A feasibility study. **Environmental Research**, v. 183, n. October 2019, p. 109163, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109163>

SAROJ, Devendra P.; KUMAR, Arun; BOSE, Purnendu; TARE, Vinod. Enhancement in mineralization of some natural refractory organic compounds by ozonation-aerobic biodegradation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, n. 2, p. 115–127, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.1365>

SAWALHA, Hassan; AL-JABARI, Maher; ELHAMOUZ, Amer; ABUSAFI, Abdelrahim; RENE, Eldon R. **Chapter 25 - Tannery wastewater treatment and resource recovery options**. Elsevier B.V., 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818228-4.00025-3>

SAWALHA, Hassan; ALSHARABATY, Razan; SARSOUR, Sawsan; AL-JABARI, Maher. Wastewater from leather tanning and processing in Palestine: Characterization and management aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 251, n. January, p. 109596, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109596>

SENAI. Evolução dos processos de recurtimento. **Revista do Couro**, p. 36–39, 1989.

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, Indumathi M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3656–3663, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.004>

SOARES, Olívia Salomé G.P.; ÓRFÃO, José J. M.; PORTELA, Dionísia; VIEIRA, António; PEREIRA, Manuel Fernando R. Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1664–1673, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.006>

SPENNATI, F.; MORA, M.; TIGINI, V.; LA CHINA, S.; DI GREGORIO, S.; GABRIEL, D.; MUNZ, G. Removal of Quebracho and Tara tannins in fungal bioreactors: Performance and biofilm stability analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 231, n. February 2018, p. 137–145, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.001>

SPIER, Franciela; FUCK, Wagner F.; JACINTO, Manuel A. C.; GUTTERRES, Mariliz. Absorption and fixation of vegetable tannins by collagen. *Journal of Applied Food Science*, p. 93–100, 2017.

SRINIVASAN, S. V; REMA, T.; CHITRA, K.; SRI BALAKAMESWARI, K.; SUTHANTHARARAJAN, R.; UMA MAHESWARI, B.; RAVINDRANATH, E.; RAJAMANI, S. Decolourisation of leather dye by ozonation. **Desalination**, v. 235, n. 1–3, p. 88–92, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.032>

SULKOVSKI, R. D.; PEREZ-LOPEZ, O. W.; GUTTERRES, Mariliz. CuZnAl mixed oxides derived from hydrotalcites as adsorbents of leather dye Acid Red 357. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemist**, v. 104, p. 267, 2021.

TANG, Shoufeng; YUAN, Deling; ZHANG, Qi; LIU, Yameng; ZHANG, Qi; LIU, Zhengquan; HUANG, Haiming. Fe-Mn bi-metallic oxides loaded on granular activated carbon to enhance dye removal by catalytic ozonation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 18, p. 18800–18808, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7030-5>

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M.; MENGER, F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. **Desalination**, v. 260, n. 1–3, p. 34–38, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.004>

TEIXEIRA, Danusa Campos. **Avaliação da Remoção de Norfloxacino em Solução Aquosa Utilizando a Ozonização**. 2014. - Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

TISA, Farhana; ABDUL RAMAN, Abdul Aziz; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 260–275, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.032>

VAIANO, Vincenzo; IERVOLINO, Giuseppina. Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 518, p. 192–199, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.033>

VAJNHANDL, Simona; LE MARECHAL, Alenka Majcen. Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 329–335, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.005>

VENKATESH, Smita; VENKATESH, Kumar; QUAFF, Abdur Rahman. Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 15, n. 4, p. 340–345, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jart.2017.02.006>

VIJAYKUMAR, M. H.; VEERANAGOUDA, Y.; NEELAKANTESHWAR, K.; KAREGOUDAR, T. B. . Decolorization of 1:2 metal complex dye Acid blue 193 by a newly isolated fungus, *Cladosporium cladosporioides*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 22, n. 2, p. 157–162, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11274-005-9013-4>

WANG, Jianlong; CHEN, Hai. Science of the Total Environment Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. **Science of the Total Environment**, v. 704, p. 135249, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>

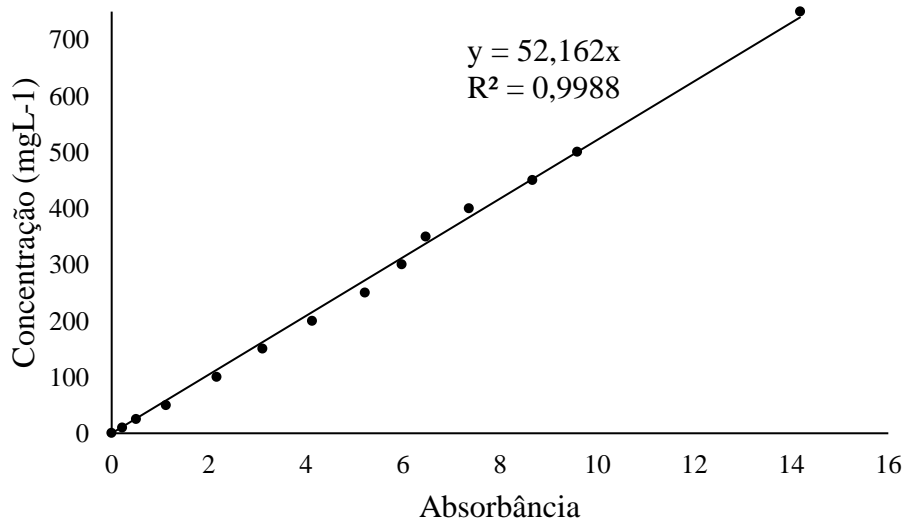
ZAHIRIM, A. Y.; HILAL, N. Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation-sand filtration and nanofiltration. **Water Resources and Industry**, v. 3, p. 23–34, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2013.06.001>

ZHRIM, A. Y.; TIZAOUI, C.; HILAL, N. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 624–630, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.077>

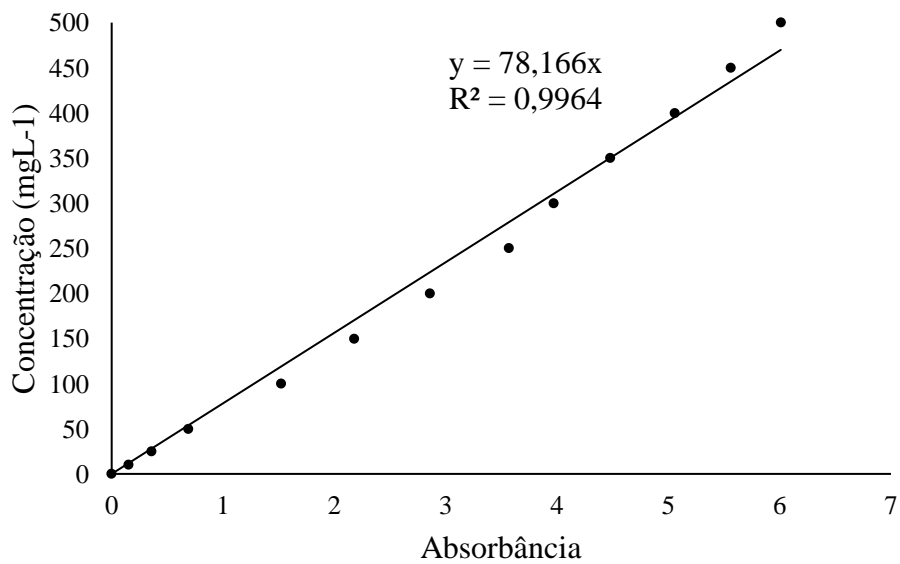
7. Apêndice

A. Curvas de Calibração

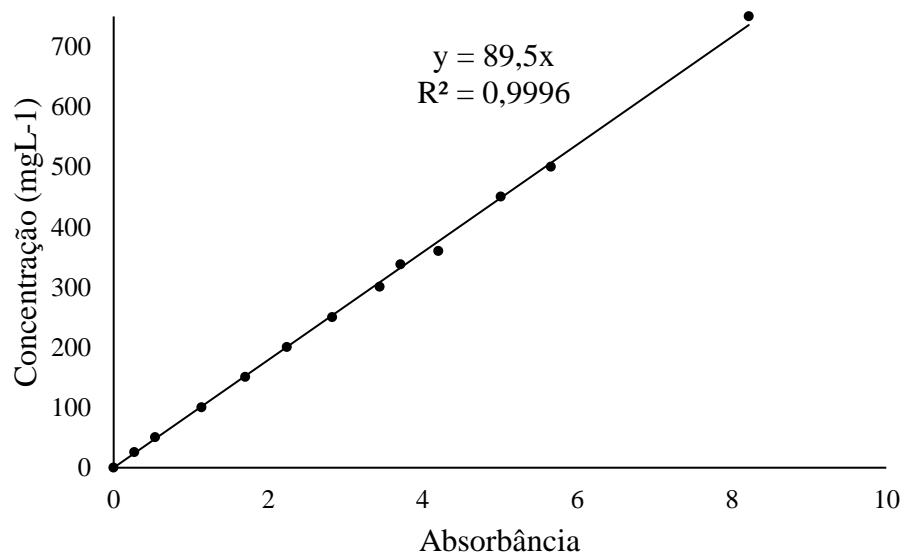
A.1 – Curva de calibração tanino de tara.



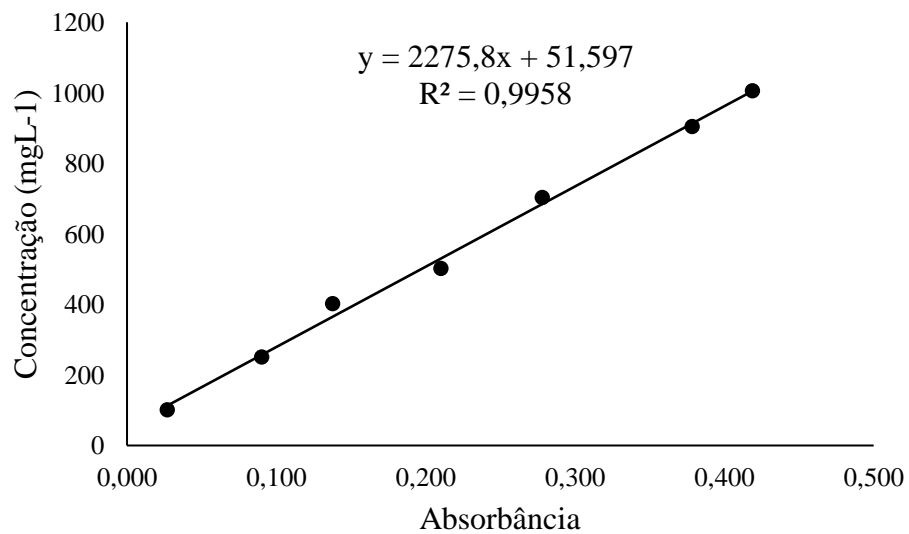
A.2 - Curva de calibração corante preto ácido 210.



A.3 - Curva de calibração corante azul ácido 161.

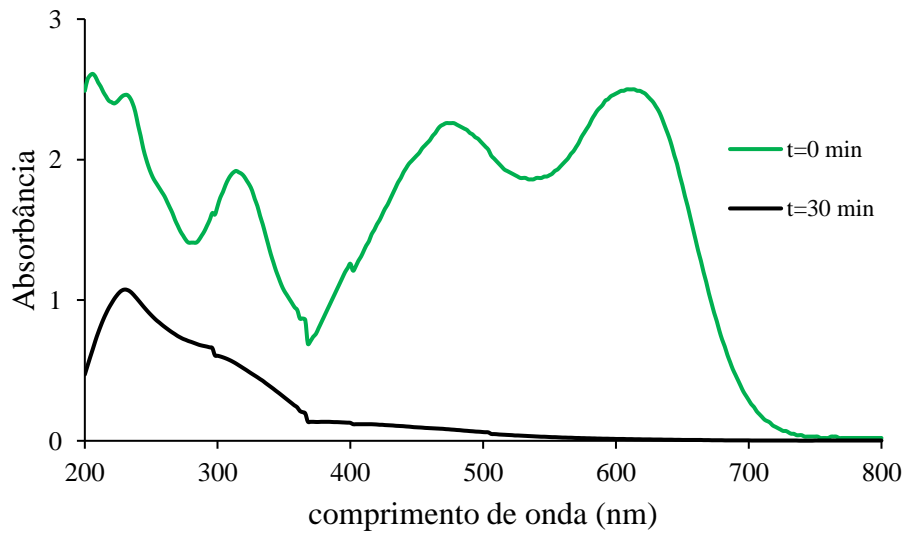


A.4 - Curva de calibração para DQO.

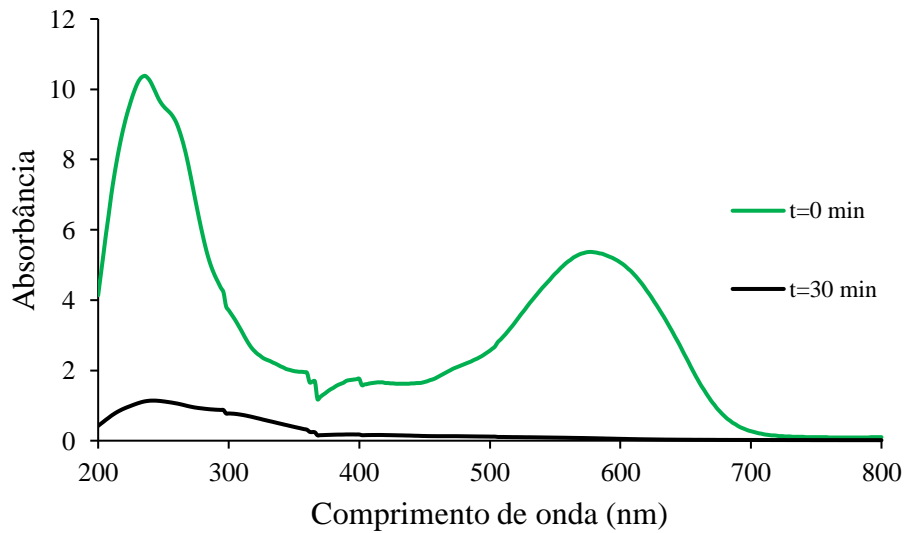


B. Espectros de Absorbância

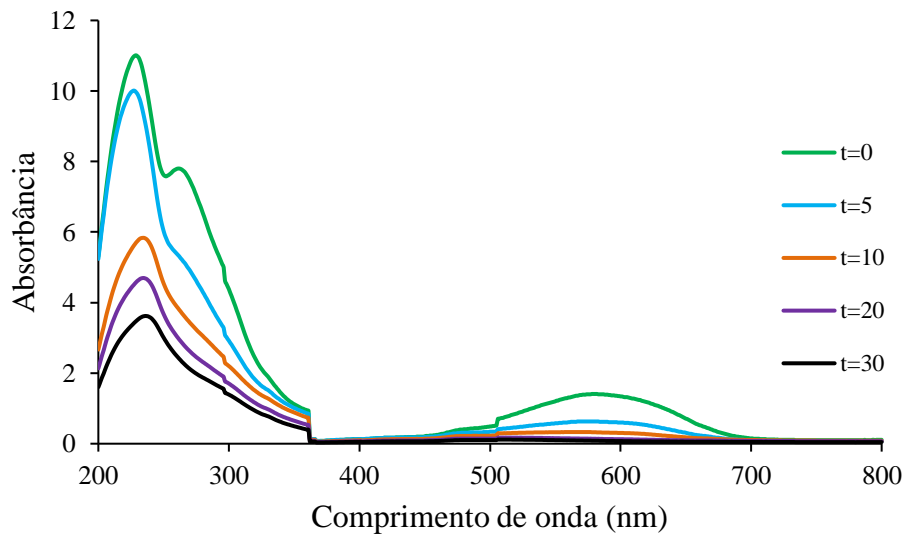
B.1 - Absorbância inicial e após a ozonização para o corante preto ácido 210 (167 mg L^{-1} , pH 7).



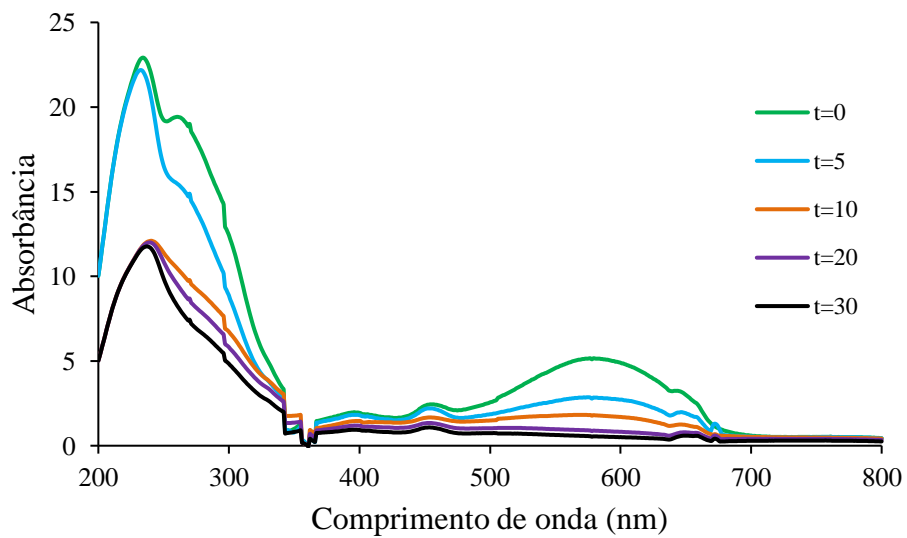
B.2 - Absorbância inicial e após a ozonização para o corante azul ácido 161 (500 mg L^{-1} e pH 7).



B.3 - Curvas de absorvância ao longo da ozonização para o efluente composto E1.



B.4 - Curvas de absorvância ao longo da ozonização para o efluente composto E2.



C. Cromo hexavalente

C.1 - Relatório de ensaio amostra de corante azul ácido 161 após 30 minutos de ozonização.



INSTITUTO SENAI
DE TECNOLOGIA EM MEIO AMBIENTE



| | | | |
|--|---------------------|------------------|--------|
| Laboratório de | Relatório de Ensaio | Ordem de Serviço | Folha |
| Efluentes | Nº 5059/19 | Nº 2766/19 | Nº 1/1 |
| Requisitante: Jessica Taísa Zanotti | | | |
| Endereço: Rua Sinimbu, nº 2440 – Caxias do Sul – RS | | | |
| Data de recebimento da amostra: 10/12/2019 | | | |
| Caracterização da amostra: 01 amostra de água residual, identificada pelo requisitante como: 'AB 161 5% T=30 MIN 06/12/2019' | | | |
| Amostragem: a/c requisitante. | | | |
| Data da amostragem: 06/12/2019. | | | |

| Parâmetro | Unidade | LQ | Resultado Analítico | Incerteza de Medição | Método de Análise |
|--------------------------|---------|------|---------------------|----------------------|---------------------|
| 1 – Cromo hexavalente(*) | mg/L | 0,01 | <0,01 | n.a | ABNT NBR 13738:1996 |

(*) ENSAIO ACREDITADO PELA COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO – CGCRE.
LQ = Limite de Quantificação do Método
n.a = não aplicável

DATA DE REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS: 13/12/2019

EQUIPAMENTOS RASTREÁVEIS UTILIZADOS NO ENSAIO:

NI 290, Espectrofotômetro UV-Visível, com Certificado de Calibração RBC TEC-048/19 emitido pelo Laboratório de Calibração TESTATEC e válido até 08/2021;

Estância Velha, 18 de dezembro de 2019.

Técnico Analista
Lucas Zoldan
CRQ 05202050

Técnico Analista
Caroline Aparecida Schmitt
CRQ 05408101

A CGCRE é signatária do Acordo de Reconhecimento Mútuo da ILAC – International Laboratory Accreditation Cooperation.
A CGCRE é signatária do Acordo de Reconhecimento Mútuo da IAAC – Interamerican Accreditation Cooperation.

Cadastro FEPAM CCLAAM nº 47/2018

Revisão 00
CAS

Rua Gregório de Mattos, 111, Centro - Estância Velha/RS
(51) 3904.2735
isl.tauro@meioambiente@senaifs.org.br
institutosennai.org.br



FIERGS

SENAI

A INDÚSTRIA ESTÁ EM TUDO

PELO FUTURO DO TRABALHO

Os resultados contidos no presente relatório de ensaio se aplicam somente à amostra ensaiada conforme recebida.
A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

C.2 - Relatório de ensaio amostra de efluente E2 após 60 minutos de ozonização.



| | | | |
|----------------|---------------------|------------------|--------|
| Laboratório de | Relatório de Ensaio | Ordem de Serviço | Folha |
| Efluentes | Nº 5060/19 | Nº 2766/19 | Nº 1/1 |

Requisitante: Jessica Taisa Zanetti
Endereço: Rua Sinimbú, nº 2440 – Caxias do Sul- RS
Data de recebimento da amostra: 10/12/2019
Caracterização da amostra: 01 amostra de água residual, identificada pelo requisitante como: "FORMULAÇÃO 15% T=60 MIN 06/12/2019".
Amostragem: a/c requisitante.
Data da amostragem: 06/12/2019

| Parâmetro | Unidade | LQ | Resultado Analítico | Incerteza de Medição | Método de Análise |
|--------------------------|---------|------|---------------------|----------------------|---------------------|
| 1 – Cromo hexavalente(*) | mg/L | 0,01 | <0,01 | n.a | ABNT NBR 13738:1996 |

(*) ENSAIO ACREDITADO PELA COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO – CGCRE.
 LQ = Limite de Quantificação do Método
 n.a = não aplicável

DATA DE REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS: 13/12/2019

EQUIPAMENTOS RASTREÁVEIS UTILIZADOS NO ENSAIO:

NI 280. Espectrofotômetro UV-Visível, com Certificado de Calibração RBC TEC-048/19 emitido pelo Laboratório de Calibração TESTATEC e válido até 08/2021;

Estância Velha, 18 de dezembro de 2019.


 Técnico Analista
 Lucas Zoldan
 CRQ 05202050


 Técnico Analista
 Caroline Aparecida Schmitt
 CRQ 05408101

A CGCRE é signatária do Acordo de Reconhecimento Mútuo da ILAC – International Laboratory Accreditation Cooperation.
 A CGCRE é signatária do Acordo de Reconhecimento Mútuo da IAAC – Interamerican Accreditation Cooperation.

Cadastro FEPAM CCLAAM nº 47/2018

Revisão 00
 CAS

Rua Gregório de Mattos, 111, Centro - Estância Velha/RS
 (51) 3904.2735
 ist.couroe meioambiente@sencirs.org.br
 institutosennai.org.br



A INDÚSTRIA ESTÁ EM TUDO

PELO FUTURO DO TRABALHO

Os resultados contidos no presente relatório de ensaio se aplicam somente à amostra ensaiada conforme recebida.
 A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

D. Amostras antes e após a ozonização

Nas Figuras 17 e 18 são exibidas amostras do corante antes da ozonização, em seu tom característico, e após o processo.

Figura 17. Solução aquosa de azul ácido 161 $C_0=167 \text{ mg L}^{-1}$ antes e após 25 minutos de ozonização.

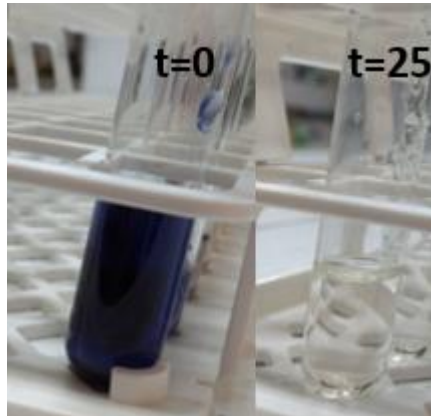
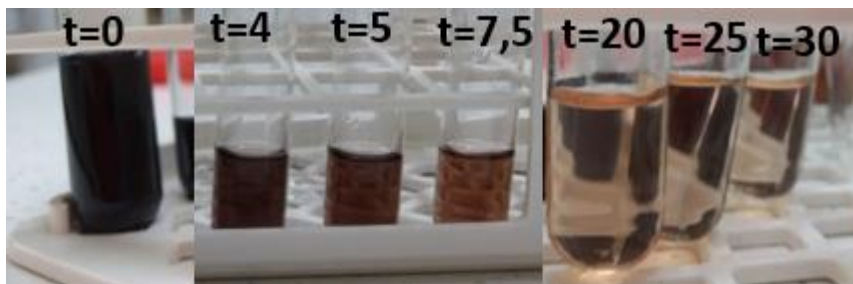
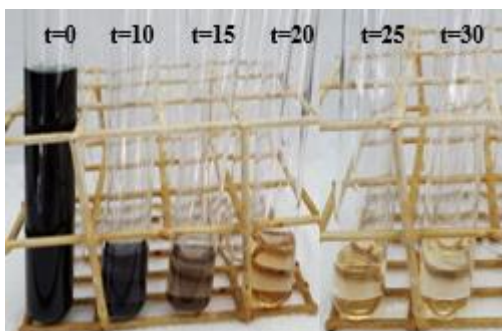


Figura 18. Solução aquosa de azul ácido 161 $C_0=500 \text{ mg L}^{-1}$ antes e após a ozonização.



Na Figura 19 são exibidas amostras do corante antes da ozonização, em seu tom característico, e após o processo.

Figura 19. Solução aquosa de corante preto ácido 210 antes e durante a ozonização. Concentração inicial 167 mg L^{-1} e pH 4.



Nas Figuras 20 e 21 são exibidas amostras do efluente antes da ozonização, em seu tom característico, e após o processo.

Figura 20. Efluente composto E1. Antes e após a ozonização.

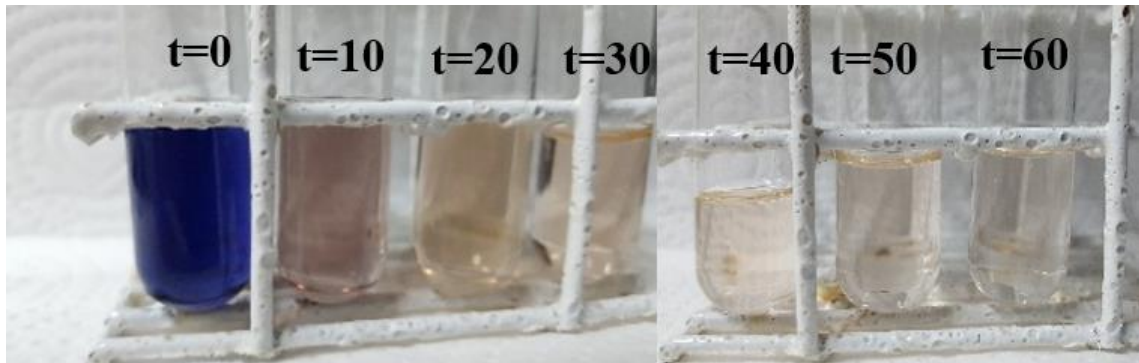
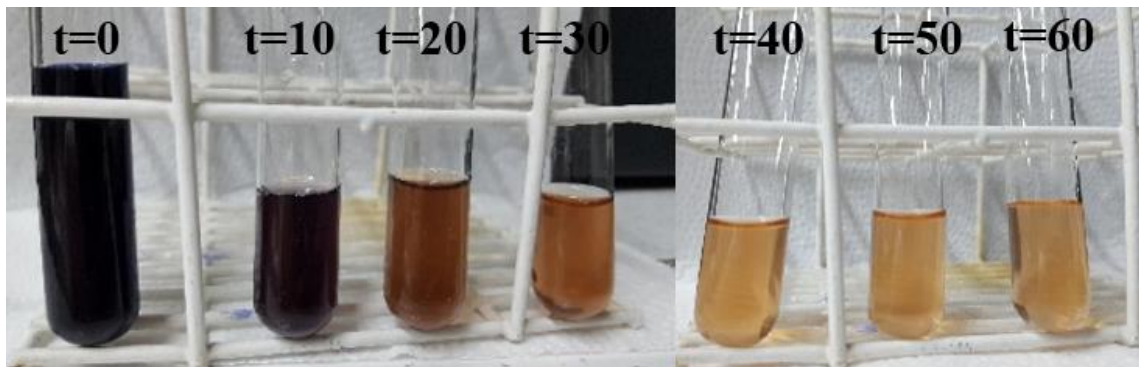


Figura 21. Efluente composto E2. Antes e após a ozonização.



E. Degradação dos contaminantes

Figura 22. Diminuição de concentração por tempo de ozonização para diferentes concentrações iniciais de tanino de tara, $\lambda=270\text{nm}$.

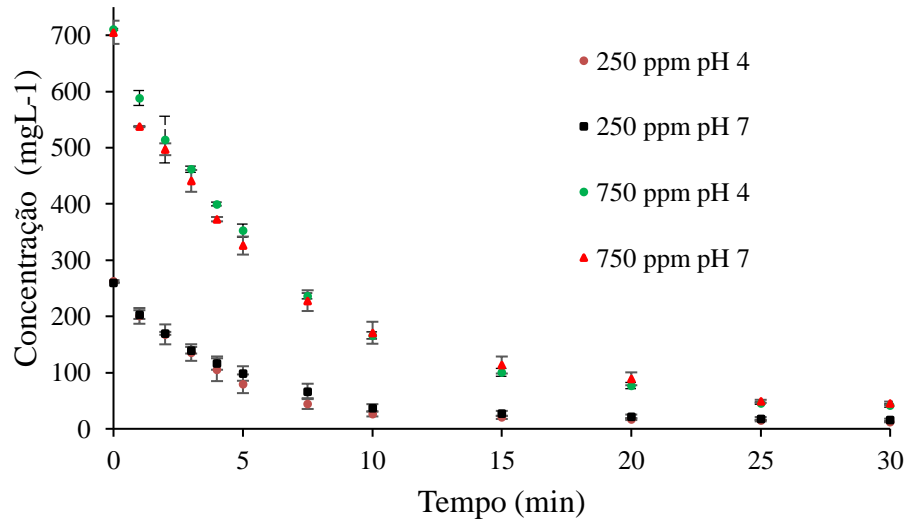


Figura 23. Diminuição de concentração por tempo de ozonização para diferentes concentrações iniciais de corante preto ácido 210, $\lambda=479\text{nm}$.

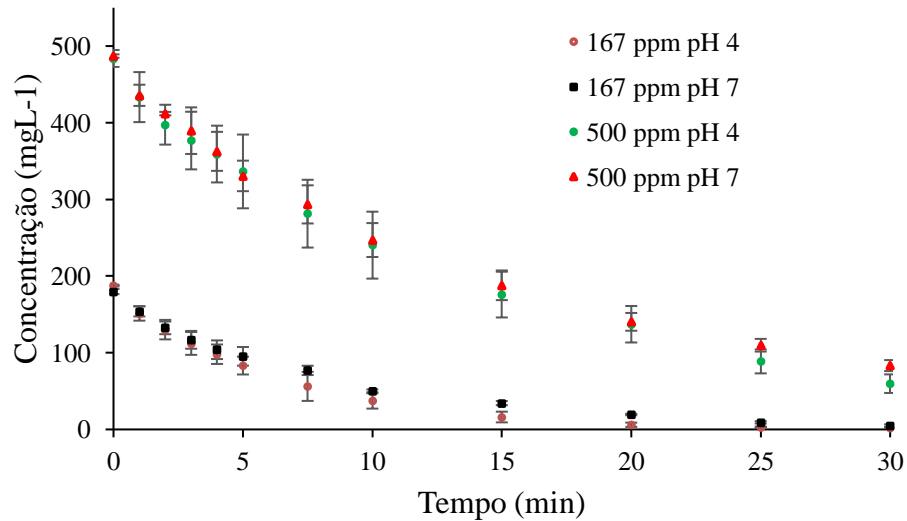


Figura 24. Diminuição de concentração por tempo de ozonização para diferentes concentrações iniciais de corante azul ácido 161, $\lambda=578\text{nm}$.

