

## II-511 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO NA OXIDAÇÃO DO CORANTE REATIVO DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA AZO

**Jéssica Luiza Bueno Trevizani<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Campo Mourão.  
Mestranda do Programa de pós-graduação em engenharia civil da UTFPR, câmpus Ecoville, Curitiba-PR

**Ana Roberta Soares da Silva**

Graduanda em Química pela Universidade tecnológica Federal do Paraná, câmpus Ecoville, Curitiba-PR

**Karina Querne de Carvalho**

Engenheira Civil pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre e Doutor em Engenharia pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente dos Cursos de graduação em Engenharia Civil e Programa de pós-graduação em tecnologia e ciências ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Ecoville, Curitiba-PR.

**Fernando Hermes Passig**

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre e Doutor em Engenharia pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente dos Cursos de graduação em Engenharia Civil e Programa de pós-graduação em tecnologia e ciências ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Ecoville, Curitiba-PR.

**André Nagalli**

Engenheiro Civil, Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental e Doutor em Geologia pela Universidade Federal do Paraná - UFPR. Docente dos Cursos de graduação em Engenharia Civil e de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Ecoville, Curitiba-PR

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000, Ecoville – Curitiba – PR – CEP: 81280-340 – Brasil – Tel:(41) 3279-4500 – email: jlbtrevizani@gmail.com

### RESUMO

A indústria têxtil é responsável pela geração de efluentes com elevada carga orgânica, cor e toxicidade, dessa forma o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção de um corante azo-reativo pelo processo de ozonização em diferentes pHs para solução aquosa de 50 mg/L. Para tal, os ensaios foram realizados em pH 4 (ácido), pH 7 (neutro) e pH 10 (alcalino). As coletas foram realizadas de 15 em 15 minutos e os parâmetros analisados foram temperatura, remoção de corante e turbidez. O tempo de ozonização ocorreu até a remoção significativa da cor (>90%) e foi de aproximadamente 60 minutos. A produção de ozônio utilizada neste trabalho foi a máxima obtida pelo gerador de 0,702 gO<sub>3</sub>/h em vazão máxima de ar (15 L/min) e a concentração de ozônio aplicada foi em média de 0,72 mgO<sub>3</sub>/L. Com essa concentração de ozônio verificou-se eficiência média de remoção de 90%, 93% e 98% para pH 4, 7 e 10 respectivamente. Para os resultados de remoção de corante foram determinadas as constantes cinéticas de 1ª e 2ª ordem e foi observado que a de 1ª ordem se ajustou melhor aos resultados. A maior constante cinética de 1ª ordem ocorreu para pH 10, condição na qual ocorreu maior eficiência de remoção. Ao longo deste trabalho pode-se observar que a ozonização tem resultados eficientes na oxidação do corante têxtil azo-reativo em todas as variações de pH.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ozônio, Cinética, Descoloração

### INTRODUÇÃO

Os principais consumidores de água são os setores agrícola e industrial, sendo que o setor têxtil apresenta elevada relação de volume de água consumido por volume de material têxtil processado. Em tinturarias o consumo de água pode variar de 80 a 400 L/kg de tecido processado (algodão ou malhas sintéticas) (HART, 1994; EIPPC, 2003, GARG et al., 2004; SILVA, 2006).

Um dos principais problemas encontrados no tratamento de efluentes têxteis é a remoção da cor do efluente, pois além de causar impacto estético, impede a entrada de luz o que retarda a atividade fotossintética e interfere no crescimento da biota aquática, pois os corantes podem ser tóxicos para os organismos aquáticos e trazer risco a saúde humana (GARG et al., 2004; SULAK et al., 2011).

O ozônio é um oxidante eficaz para tratar água residuárias, e tem sido estudado por diversos autores principalmente na remoção de corantes e de matéria orgânica (KASPRZYK-HORDERN, 2003; CHU e MA, 1998; PEYTON e GLAZE, 1988; BELTRAN-HEREDIA et al., 2001; KOCH et al., 2002; ZHAO et al., 2004, IRANIFAM, 2011; SHARMA, 2013).

Segundo Somensi (2006), várias pesquisas efetuadas em escala de laboratório com ozônio tiveram como resultado a descoloração em até 90% do efluente. O autor destaca que esse resultado depende de fatores como tempo de exposição, tipo de corante utilizado e concentração do ozônio. Uma das principais vantagens desse processo é não produzir íons inorgânicos como na oxidação com cloro.

Dentro deste contexto o objetivo principal deste artigo foi avaliar a eficiência do processo de ozonização na oxidação do Corante Vermelho BR em solução aquosa de 50 mg/L em diferentes condições de pH.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema experimental proposto consta de um compressor de ar (*Kaeser premium compact 160/4*), um gerador de ozônio que foi desenvolvido por Schiavon (2012), um fluxômetro, uma coluna de ozonização, e um frasco lavador de gás (Figura 1).

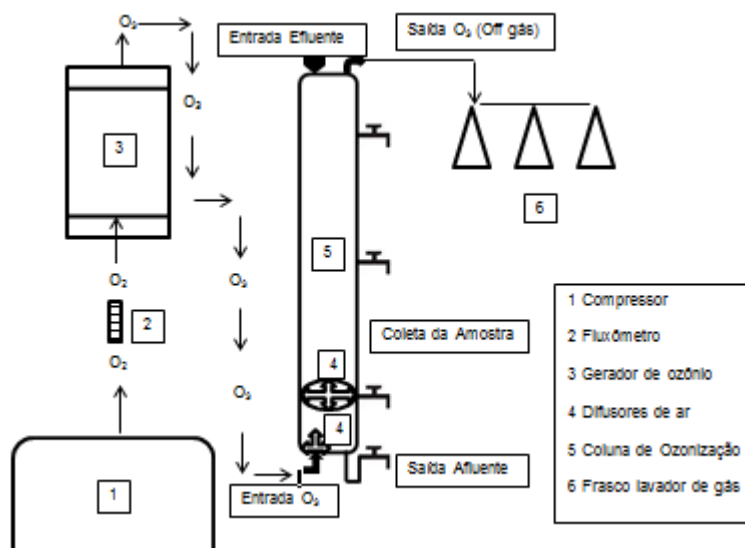


Figura 1 – Desenho esquemático do aparato experimental

A coluna de ozonização foi construída a partir de um tubo de policloreto de vinila (PVC) de 5 mm de espessura, 100 mm de diâmetro externo, 2 m de altura e volume útil de 12 L.

O corante utilizado neste estudo foi o Vermelho BR de caracterização química Azo - Reativo. As soluções aquosa foram preparadas por dissolução do pó de corante em água com concentração de 50 mg/L. A análise da geração e concentração de ozônio aplicada no tratamento ocorreu a partir do método iodométrico número 4500-O3 (Eaton et al., 2005)

Para avaliação do efeito do pH na eficiência de remoção de cor, foram realizados perfis de amostragem temporal com pH de 4,0, 7,0 e 10,0 utilizando solução de ácido sulfúrico 1M ( $H_2SO_4$ ) e hidróxido de sódio 1M (NaOH).

Foram realizados 3 perfis de amostragem temporal em batelada para cada pH com coleta de amostras em intervalos de 15 minutos até a remoção total do corante. Os parâmetros analisados foram temperatura do líquido, turbidez e concentração de corante, em duplicata.

As amostras usadas na determinação da concentração do corante foram centrifugadas por 5 min a 2500 rpm na centrífuga Excelsa II, modelo 206 BL. As leituras do comprimento de onda do sobrenadante foram feitas no

espectrofotômetro Hach uv-vis, modelo DR 5000 em um comprimento de onda de 584 nm. A curva de calibração pode ser observada na Figura 2:

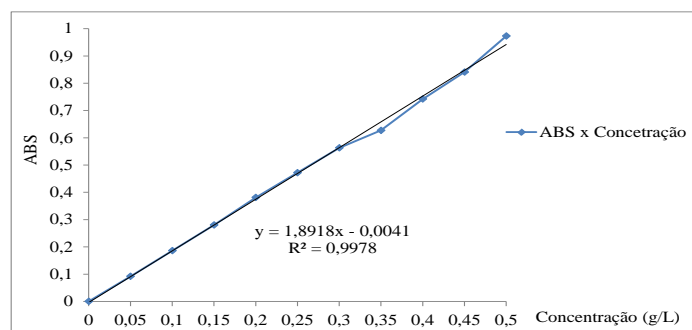


Figura 2 - Curva de calibração para o corante reativo azo

Os parâmetros físico-químicos analisados, suas unidades, métodos, referências e equipamentos utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utilizada

Parâmetro	Unidade	Método de Análise	Método N°	Referência	Equipamento Utilizado
Temperatura	°C	-	-	-	pHmetro PHS-3E (pHtek)
pH	-	Potenciométrico	4500_H +	Eaton <i>et al.</i> (2005)	pHmetro PHS-3E (pHtek)
Turbidez	UNT	Nefelométrico	2130 B	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Turbidímetro AP 2000 (Policontrol)
Concentração de Corante	mg/L	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach)

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da produção de ozônio pelo gerador nas vazões de ar de 5, 10 e 15 L/min podem ser observados na Figura 3.

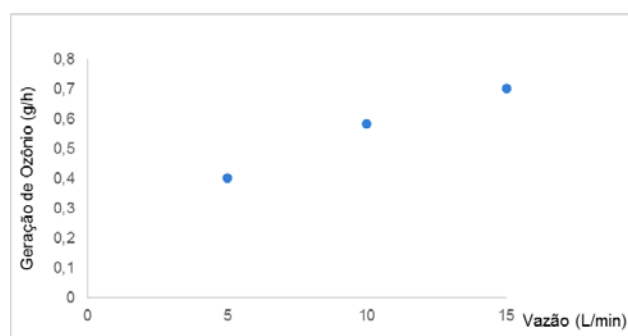


Figura 1 - Geração de ozônio para diferentes vazões de ar pré-determinadas

Pela Figura 3 é possível notar que a produção de ozônio aumenta com o aumento da vazão de ar. A geração máxima obtida de 0,702 gO<sub>3</sub>/h que corresponde à vazão máxima de ar (15 L/min) no fluxômetro utilizado.

Na Tabela 2 podem ser observados os valores médios obtidos antes e depois da ozonização para temperatura, turbidez e concentração de corante, para solução aquosa de 50 mg/L em pH 4, 7 e 10 com média de ozônio aplicado de 0,72 mgO<sub>3</sub>/L±0,02.

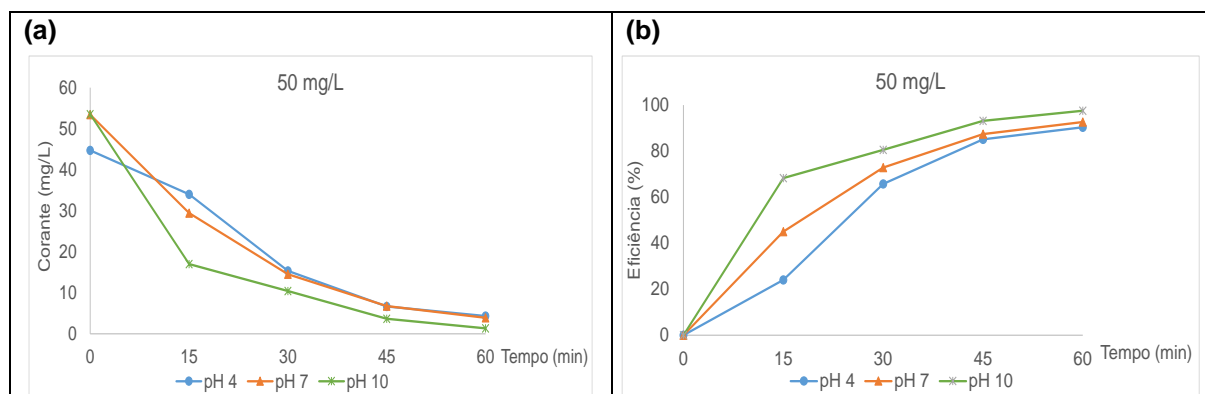
**Tabela 2 - Parâmetros analisados durante o perfil de amostragem temporal em diferentes pH antes e após a ozonização.**

pH	Concentração de corante (mg/L)	Parâmetros	Antes da Ozonização						Depois da Ozonização			
			N	X	DP	Máx	Mín	N	X	DP	Máx	Mín
4	50	Temperatura (°C)	3	19,4	3,3	22,9	16,4	3	19,5	3,2	23,1	17,1
4	50	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	3	0,60	0,1	0,68	0,60
4	50	Corante (mg/L)	3	45	0,92	45	44	3	4	1,25	6	3
7	50	Temperatura (°C)	3	21,8	3,3	24,9	18,3	3	21,9	3,3	25,1	18,6
7	50	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	3	0,51	0,1	0,62	0,40
7	50	Corante (mg/L)	3	45	0,92	45	44	3	4	0,45	5	4
10	50	Temperatura (°C)	3	18,9	2,4	21,2	16,4	3	19,2	2,1	21,2	17,1
10	50	Turbidez (UNT)	3	0,02	0	0,02	0,02	3	0,49	0,1	0,58	0,43
10	50	Corante (mg/L)	3	54	2,26	56	52	3	1	0,94	3	3

Pela Tabela 2 é possível notar que no decorrer do processo de ozonização da solução aquosa não houve variação significativa na temperatura em nenhuma das condições analisadas. A maior variação de temperatura obtida nos perfis de amostragem temporal foi em média de 0,3 °C ( $18,9\text{ °C} \pm 2,4$  antes da ozonização para  $19,2\text{ °C} \pm 2,1$ ) para pH 10. Silva (2008) também não observou mudança significativa na temperatura, com cerca de 14,55 °C antes da ozonização de 14,83 °C depois da ozonização.

A turbidez inicial em todos os perfis foi de 0,02 UNT que é a turbidez da água, isso se deve pelo fato da solução ser apenas aquosa, ou seja, água e corante. Em todas as variações de pH foi observado aumento da turbidez com variação máxima de 0,02 e 0,60 antes e após a ozonização, respectivamente. Para Lin e Lin (1993) a turbidez aumentou com o tempo de exposição ao ozônio, o autor afirma que este fato pode estar relacionado com o aumento de sólidos suspensos no decorrer do processo de ozonização.

Houve diminuição significativa na concentração do corante, independente do pH com eficiência média de remoção de 90, 93 e 98% para pH 4, 7 e 10, respectivamente. A variação da eficiência de remoção do corante ao longo do tempo para pH 4,0, 7,0 e 10,0 é apresentada na Figura 4.



**Figura 2 - Variações temporais de concentração do corante para pH 4, 7 e 10 e suas respectivas eficiências de remoção.**

Para todas as variações de pH a eficiência de remoção foi significativa e similar a literatura (acima de 90%). Faria (2009) afirma em seu estudo que a remoção do corante reativo Orange 122 ocorre quase que total (99,9%) em tempos menores que 15 minutos de ozonização tanto para condições alcalinas (pH 12) quanto para condições ácidas (pH 4,5) com produção de ozônio de 0,25 g/h.

A remoção da concentração de corante pelo processo de oxidação por ozônio ocorre principalmente nos primeiros 30 minutos e foi eficiente para todas as variações de pH, porém a maior e mais rápida eficiência de remoção ocorreu para pH 10 (Alcalino). Shao (2012) aplicou uma concentração de ozônio de 10 mg/L e assim como neste estudo, obteve melhores resultados em pH alcalino, foi observado aumento na eficiência de remoção de 64% para 82% para pH 2 e pH 12 respectivamente.

Segundo Shao (2012) o aumento da eficiência de remoção de corantes em meio alcalino está relacionado com o mecanismo de reação do ozônio. Diversos estudos afirmam que em meio ácido a oxidação ocorre por meio do ozônio molecular (reação direta) enquanto em meio alcalino ocorre por meio do radical hidroxila oriundos da decomposição do O<sub>3</sub> (reação indireta). A remoção ocorre de forma mais rápida e eficiente para condições alcalinas, pois o radical hidroxila possui maior potencial de oxidação do que o ozônio molecular.

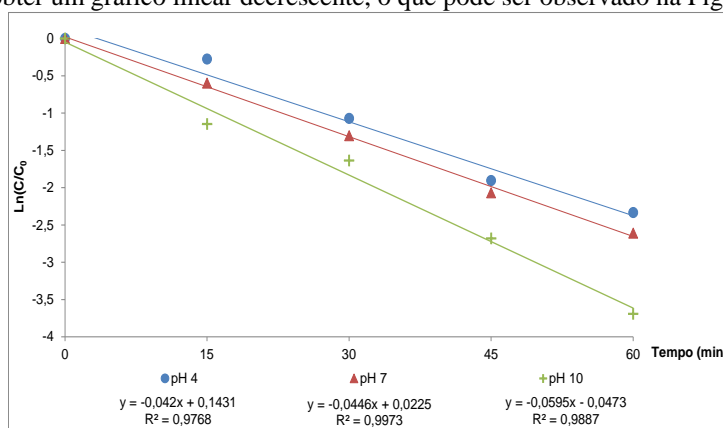
Na Tabela 3 podem ser observados os resultados para constante cinética de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> para ozonização do corante em diferentes variações de pH na solução aquosa de 50 mg/L.

**Tabela 3 - Constantes cinéticas e coeficientes de relação para as pré condições estabelecidas**

Constante cinética de 1 <sup>a</sup> ordem				Constante cinética de 2 <sup>a</sup> ordem			
pH	Concentrações (mg.L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	pH	Concentrações (mg.L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
4	50	0,0420	0,9768		50	0,0360	0,9073
7	50	0,0446	0,9973		50	0,0039	0,9028
10	50	0,0595	0,9887		50	0,0112	0,7728

A partir da Tabela 3 é possível observar que os valores do coeficiente de relação R<sup>2</sup> foram melhores, ou seja, mais próximos de 1, para o ajuste de 1ª ordem. Desta forma rejeita-se a cinética de 2ª ordem e caracteriza-se a reação como cinética de 1ª ordem.

Para reações de primeira ordem a concentração do reagente decresce exponencialmente com o tempo, esperando-se assim obter um gráfico linear decrescente, o que pode ser observado na Figura 5.



**Figura 5 – Constantes cinéticas de primeira ordem para ozonização do corante em solução aquosa de 50 mg/L para pH 4, 7 e 10**

Pela Tabela 3 e Figura 5 pode-se observar que a maior constante cinética (k<sub>1</sub>) foi de 0,0595 para pH 10, o que coincide com a melhor eficiência de remoção de cor que foi de 98%. A menor constante cinética (k<sub>1</sub>=0,420) ocorreu para pH 4 que de fato foi a reação mais lenta e com menos eficiência de remoção (90%). Chu e Ma (1999) estudaram a ozonização de corantes em pH 4, 7 e 10 as constantes cinéticas de 1ª ordem variaram entre 5,2 x 10<sup>-4</sup> e 1,2 x 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> para pH 4; 1,5 x 10<sup>-4</sup> e 5,1 x 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> para pH 7 e 1,1 x 10<sup>-4</sup> até 6,3 x 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> em pH 10

## CONCLUSÕES

- Não ocorreram variações significativas na temperatura durante o tempo de ozonização
- Foi observado aumento na turbidez ao longo dos perfis de amostragem temporal
- A eficiência de remoção de corante pelo processo de ozonização foi significativa, acima de 90% para todas as variações de pH.
- A melhor eficiência de remoção foi de 98% em pH 10.
- A melhor constante cinética ocorreu para análise realizada em pH 10, que corresponde a melhor eficiência de remoção de corante.
- Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que o ozônio é eficiente na remoção de corante e pode ser considerada uma tecnologia promissora para remoção de corante em efluentes têxteis.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil (PPGEC).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. **Water research**, v. 35, n. 4, p. 1077-1085, 2001.
2. CHU, W.; MA, C. W. Reaction kinetics of UV-decolourization for dye materials. **Chemosphere**, v. 37, n. 5, p. 961-974, 1998.
3. EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21<sup>th</sup> ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2005.
4. EIPPC – EUROPEAN INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL, **Integrated pollution prevention and control. Reference document on best available techniques for the textiles industry**, Joint Research Centre, European Commission, Seville, Spain, 626 p, 2003.
5. FARIA, D. A.; URRICHI, W. M. I.; OTANI, C.; MASSI, M. **Efeitos na turbidez, cor, pH, Fe e Mn da aplicação de ozônio (O<sub>3</sub>) em água de abastecimento**. In: XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande, 2005.
6. GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: **a timber industry waste**. Índia, p. 243 – 250, Março 2004.
7. HART, E. Reciclagem de Água, um Programa Economicamente Viável e Tecnicamente Inovativo. **Química Têxtil**, p.07-10, 1994.
8. IRANIFAM, M.; ZAREI, M.; KHATAEE, A.R. Decolorization of C.I. Basic Yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, Tabriz, v. 659, n. 1, p.107-112, 1 ago. 2011.
9. KOCH, M.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; INSEL, G.; KETTRUP, A. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). **Chemosphere**, v. 46, n. 1, p. 109-113, 2002.
10. LIN, S. H.; LIN, C. M. Treatment of Textile Waste Effluents by Ozonation and Chemical Coagulation. **Water Research**. v.27, n.12, p.1743-1748, 1993.
11. KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639-669, 2003.
12. KUSVURAN, E.; GULNAZ, O.; SAMIL, A.; ERBIL, M. Detection of double bond-ozone stoichiometry by an iodimetric method during ozonation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1, p. 410-416, 2010.
13. PEYTON, G. R.; GLAZE, W. H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous zone. **Environmental science e technology**, v. 22, n. 7, p. 761-767, 1988.



14. SHARMA, S.; BUDDHDEV, J.; PATEL, M.; RUPARELIA, J. P. Studies on Degradation of Reactive Red 135 Dye in Wastewater using Ozone. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 451-455, 2013. SHAO, L.; GAO, M.; ZENG, Z.; SUN, B.; ZOU, H.; CHEN, J. Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: Decolorization and mechanism. **Chemosphere**, v. 89, n. 2, p. 190-197, 2012.
15. SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 310-317, 2006.
16. SOMENSI, C. A.; BERTOLI, S. L.; JUNIOR, A. W.; SIMIONATTO, E. L. **Ozonização de efluente têxtil em escala piloto: Avaliações iniciais para a redução de cor e DQO**. In: 29<sup>a</sup> RENIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Blumenau, 2005.
17. SULAK, M. T.; YATMAZ, C. Removal of textile dyes from aqueous solutions with eco-friendly biosorbent. **Desalination and Water Treatment**. Kocaeli, Turkey, Jan. 2012.
18. ZHAO, W.; SHI, H.; WANG, D. Ozonation of Cationic Red X-GRL in aqueous solution: degradation and mechanism. **Chemosphere**, Hangzhou, v. 57, n. 9, p. 1189-1199, dez. 2004.