

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTINA ANGÉLICA TORRES TORO

ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO
CREPÚSCULO POR MEIO DA OZONIZAÇÃO (CATALÍTICA)

CURITIBA

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTINA ANGÉLICA TORRES TORO

**ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO
CREPÚSCULO POR MEIO DA OZONIZAÇÃO (CATALÍTICA)**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Igarashi Mafra

Co-orientadora: Profa. Dra. Tirzhá Lins Porto Dantas

CURITIBA

2016

T685e

Toro, Cristina Angélica Torres

Estudo da descoloração do corante alimentício amarelo crepúsculo por meio da ozonização (catalítica)/ Cristina Angélica Torres Toro. – Curitiba, 2016.

116 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2016.

Orientador: Luciana Igarashi Mafra – Co-orientador: Tirzhá Lins Porto Dantas.

Bibliografia: p. 101-114.

1. Efluente - Tratamento. 2. Oxidação. 3. Ozonização. 4. Corantes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mafra, Luciana Igarashi. III. Dantas, Tirzhá Lins Porto. IV. Título.

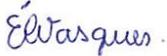
CDD: 664.0620286

CRISTINA ANGÉLICA TORRES TORO

**ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO
AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO (CATALÍTICA)**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora: 
Prof.^a. Dr.^a. LUCIANA IGARASHI MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof.^a. Dr.^a. ÉRIKA DE CASTRO VASQUES
Campus Jandaia do Sul, UFPR


Prof. Dr. CARLOS ITSUO YAMAMOTO
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 28 de janeiro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por te me permitido realizar este curso, por me acompanhar em cada passo que dei.

Aos meus pais María del Carmen Toro e Javier Torres pelo apoio durante todo este recorrido. A minha irmã Carmen pelo suporte em tudo momento.

As minhas orientadoras Prof.^a Dr.^a Luciana Igarashi-Mafra e a Prof.^a Dr.^a Tirzhá Lins Porto Dantas, pelo apoio, compreensão e ajuda no meu caminho de mestrado.

À OEA-GCUB (Organização dos Estados Americanos – Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores Marcos Mafra, Érika Vásquez, Nina Waszczyński, Michele Rigon, Everton Zanoelo, Vitor Renan, por ter compartilhado seus conhecimentos.

Rosemary Hoffmann Ribani e o PPGEAL pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao secretário do PPGEAL Paulo Krainski pela ajuda e paciência em todos os assuntos acadêmicos.

Aos meus amigos e colegas do PPGEAL, especialmente Nayara Carvalho, Ronald Pacheco, Anderson Cantelli, Valeria Rampazzo, Fernanda Matioda, Sarah Estevam, e amigos do LATOS pelos momentos compartilhados, colaboração e amizade.

A meu colega Thiago Atsushi Takashina por sua amizade e seu grande apoio para meu trabalho com suas sugestões e colaborações.

À minha família da Bolívia por acreditar em mim e ter a força de suportar a distância e a saudade.

Ao meu namorado Manuel que sempre esteve comigo nos momentos bons e ruins ainda na distância.

A minhas amigas da pensão pela ajuda e apoio emocional.

A minhas amigas estrangeiras que vieram ao Brasil com o mesmo objetivo que o meu, e me brindaram seu apoio em todo momento: Dani Torrisi, Karla Reyes, Nana Valera e Biaani Martinez.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Resumo

Neste projeto os processos de ozonização e ozonização catalítica foram avaliados quanto a sua eficiência na remoção da cor e seu potencial de degradação do corante alimentício amarelo crepúsculo. Por meio do delineamento do composto central rotacional (DCCR) foi estudada a interação e efeito das variáveis mais importantes nestes processos (pH, concentração inicial do corante, concentração do ozônio, tempo de reação e dosagem do catalisador). O pH foi um dos fatores com maior influência nestes processos sendo que os melhores resultados foram obtidas em condições ácidas e alcalinas. Por meio da análise estatística foram obtidas equações empíricas que permitiram prever os resultados experimentais nas faixas utilizadas nesta pesquisa. As condições otimizadas obtidas neste trabalho para a ozonização foram: pH 11, concentração do corante 40 mg.L^{-1} , concentração de entrada do ozônio $25 \text{ gO}_3.\text{m}^{-3}$, tempo 9 minutos; e para a ozonização catalítica: pH 11, concentração do corante 25 mg.L^{-1} , concentração de entrada do ozônio $25 \text{ gO}_3.\text{m}^{-3}$ e massa do catalisador de 0,5 g. A partir destas condições se realizaram as análises da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT), obtendo uma degradação e mineralização de 78% e 84%, respectivamente para a ozonização e 95% e 83%, respectivamente para a ozonização catalítica. As cinéticas de descoloração foram ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem, tanto para o processo de ozonização convencional como para a ozonização catalítica, em ambos, o parâmetros de correlação para todas as cinéticas foi maior do que 0,97. As constantes cinéticas obtidas para a ozonização catalítica foram maiores que da ozonização. Os ensaios de toxicidade utilizando a *artemia salina* indicaram que a solução tratada não gerou compostos tóxicos para o meio ambiente. A capacidade de adsorção do catalisador foi pequena e em pH alcalinos, a adsorção é praticamente desprezível.

Palavras chaves: Processo oxidativo avançado, tratamento de efluentes, remoção da cor, otimização, superfície de resposta, delineamento composto central rotacional.

ABSTRACT

In this study the ozonation and catalytic ozonation processes were evaluated for their effectiveness in removing color and their potential for the food Sunset Yellow dye degradation. The effect and the interaction of the most important variables (pH, initial dye concentration, ozone concentration, reaction time and catalyst dosing) of these processes were studied employing the central composite design (CCD). The pH was one of the factors with the most influence in these processes and the best results were obtained in acidic and alkaline conditions. Through statistical analysis, empirical equations were obtained which allowed to predict the experimental results in the levels used in this work. The optimum conditions obtained in this work for ozonation were pH 11, dye concentration 40 mg.L⁻¹, ozone inlet concentration 25 g_{O₃}.m⁻³, time 9 minutes; and the catalytic ozonation: pH 11, dye concentration 25 mg L⁻¹, inlet concentration of 25 g_{O₃}.m⁻³ ozone and mass of catalyst 0.5 g. From these conditions are conducted analyzes of chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC), getting a degradation and mineralization of 78% and 84% respectively for ozonation and 95% and 83% respectively for catalytic ozonation. The discoloration kinetics were fitted to the model pseudo-first order, for both the conventional ozonation process as for catalytic ozonation, the correlation for all kinetic parameters was greater than 0,97. The obtained kinetic constants for the catalytic ozonation were higher than the ozonation. The toxicity testing using the *Artemia salina* indicated that the treated solution did not generate toxic compounds in the environment. The adsorption capacity of the catalyst was small, in alkaline pH, the adsorption was negligible

Keywords: Advanced oxidation process, wastewater treatment, removal dye, surface response, optimization, central composite design.

LISTA DE SIGLAS

APHA	–	American Public Health Association
ANVISA	–	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
COT	–	Carbono Orgânico Total
DCCR	–	Delineamento Composto Central Rotacional
DRX	–	Difração de Raios X
DQO	–	Demanda química de oxigênio
MEV	–	Microscópio Eletrônico de Varredura
POA	–	Processos Oxidativos Avançados
UV	–	Radiação ultravioleta Vis Visível

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3. 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.....	26
FIGURA 3. 2 – CLIVAGEM REDUTIVA DE AZOCORANTE COM FORMAÇÃO DE AMINAS	27
FIGURA 4. 1 – SISTEMA DE REAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA	42
FIGURA 5. 1 – MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ÓXIDO DE FERRO. (A) AUMENTO DE 20000X. (B) AUMENTO DE 80000X.....	50
FIGURA 5. 2 – RESULTADO DO DRX DO CATALISADOR E PADRÕES DO GOETITA E HEMATITA.....	52
FIGURA 5. 3 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO EM ÓXIDO DE FERRO A 77,4 K.....	54
FIGURA 5. 4 – DEGRADAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO (a) INÍCIO E (b) FIM DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO (25°C; 15 g _{O₃} .m ⁻³ ; 25 mg.L ⁻¹ ; pH 7).....	55
FIGURA 5. 5 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO A 25 °C, pH = 7 E [O ₃]= 15 g _{O₃} .m ⁻³ ; (■) 5 mg.L ⁻¹ ; (●) 25 mg.L ⁻¹ ; (▲) 45 mg.L ⁻¹	56
FIGURA 5. 6 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO EM 25 °C, pH= 7 e Co= 25 mg.L ⁻¹ : (■) 5 g _{O₃} .m ⁻³ ; (●) 15 g _{O₃} .m ⁻³ ; (▲) 25 g _{O₃} .m ⁻³	57
FIGURA 5. 7 – EFEITO DO pH NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO A 25 °C, [O ₃] = 15 g _{O₃} .m ⁻³ e Co= 25 mg.L ⁻¹ : (■) pH= 3; (●) pH= 7; (▲) pH= 11.....	58

FIGURA 5. 8 –	DIAGRAMA DE PARETO, EFEITOS DOS FATORES SIGNIFICATIVOS NA REMOÇÃO DA COR POR MEIO DA OZONIZAÇÃO.....	61
FIGURA 5.9 –	(a) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA QUE RELACIONA A CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO, pH E PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO CORANTE (b) CURVAS DE CONTOURO ENTRE O pH E A CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO, CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L ⁻¹ E TEMPO 5 min.....	63
FIGURA 5. 10 –	(a) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA QUE RELACIONA A REMOÇÃO DA COR, O TEMPO E A CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE; (b) CURVAS DE CONTOURO ENTRE O TEMPO E A CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE (pH 7, 15 g _{O3} .m ⁻³).	64
FIGURA 5.11 –	PARÂMETROS ÓTIMOS DE ENTRADA E DE SAÍDA (VARIÁVEL DE RESPOSTA) PARA O PROCESSO DE OZONIZAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.	65
FIGURA 5. 12 –	REMOÇÃO DA COR NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA UM TEMPO DE 9 MINUTOS (pH 11; CONCENTRAÇÃO INICIAL DO OZÔNIO 25 g _{O3} .m ⁻³ ; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45 mg.L ⁻¹).....	66
FIGURA 5. 13 –	VARREDURAS DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS – 1 min – 3 min – 6 min – 9 min – 12 min – 15 min – 20 min – 30 min – 40 min – 60 min (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45 mg.L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO INICIAL DO OZÔNIO 25g _{O3} .m ⁻³ , 60 min).....	67
FIGURA 5. 14 –	REMOÇÃO DO DQO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 11; CONCENTRAÇÃO INICIAL DO OZÔNIO 25 g _{O3} .m ⁻³ ; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45mg.L ⁻¹ ;	

	CONCENTRAÇÃO FINAL DO OZÔNIO DISSOLVIDO 1,615 mg.L ⁻¹ ; 60 min, DQO _{inicial} 75,806 mg.L ⁻¹).	68
FIGURA 5. 15 –	REMOÇÃO DO TOC DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45mg.L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO INICIAL DO OZÔNIO 25 g _{O3} .m ⁻³ , 60 min, TOC _{inicial} 94,9 mgL ⁻¹).	68
FIGURA 5.16 –	REMOÇÃO DA COR DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 7; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OZÔNIO 5 g _{O3} .m ⁻³ ; CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO DE 1,613 g _{O3} .m ⁻³ , CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45 mg.L ⁻¹)	69
FIGURA 5. 17 –	VARREDURAS DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO – 0 min – 1 min – 3 min – 6 min – 9 min – 12 min – 15 min – 20 min – 30 min – 40 min – 60 min (pH 7; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OZÔNIO 5 g _{O3} .m ⁻³ ; CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO DE 1,613 g _{O3} .m ⁻³ , CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45 mg.L ⁻¹)	69
FIGURA 5. 18 –	REMOÇÃO DO DQO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 7; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45mg.L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OZÔNIO 5 g _{O3} .m ⁻³ , CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO DE 1,208 g _{O3} .m ⁻³ , TEMPO 60 min; DQO _{inicial} 75,806 mg.L ⁻¹).	70
FIGURA 5. 19 –	REMOÇÃO DO TOC DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 7; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45 mg.L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OZÔNIO 5 g _{O3} .m ⁻³ , CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO DE 1,208 g _{O3} .m ⁻³ , TEMPO 60 min; TOC _{inicial} 94,9 mgL ⁻¹).	71
FIGURA 5. 20 –	DEGRADAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO: (a) ANTES DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA	

- E (b) APÓS O PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (25 °C; 15 g_{O3} m⁻³; 25 mg.L⁻¹; pH 7; 0,5 g catalisador). 72
- FIGURA 5. 21 – EFEITO DO pH NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA A 25 °C, [O₃] = 15 g_{O3}.m³ e Co= 25 mgL⁻¹: (■) pHo= 3; (●) pHo= 7; (▲) pHo= 11..... 72
- FIGURA 5. 22 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO NA DESCOLORAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO EM 25 °C, pH= 7 e Co= 25 mg.L⁻¹: m_{cat.}= 0,5g (■) 5 gO₃m³ (●) 15 gO₃m³ (▲) 25 gO₃m³..... 73
- FIGURA 5. 23 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO A 25 °C, pH = 7 E [O₃]= 15 g_{O3}.m⁻³: (■) 10 mg.L⁻¹; (●) 25 mg.L⁻¹; (▲)40 mg.L⁻¹ 73
- FIGURA 5. 24 – EFEITO DA MASSA DO CATALISADOR NA DESCOLORAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO O CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO A 25 °C. (a) pH 7, [O₃] 15 g_{O3}.m⁻³, CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L⁻¹: (■) SEM CATALISADOR; (●) 0,5 g; (▲) 1g. (b) pH 5 e [O₃] 10 g_{O3}.m⁻³, CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 32,5 mg.L⁻¹: (■) SEM CATALISADOR; (●) 0,25g; (▲) 0,75g..... 74
- FIGURA 5. 25 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS DOS FATORES MAIS SIGNIFICATIVOS 78
- FIGURA 5. 26 – a) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA QUE RELACIONA O pH, A CONCENTRAÇÃO INICIAL CONTENDO O CORANTE E A REMOÇÃO DO CORANTE; b) CURVAS DE CONTORNO ENTRE O pH E A CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE (15 g_{O3}.m⁻³, m_{cat} 0,5 g). 80
- FIGURA 5. 27 – (a) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA QUE RELACIONA A REMOÇÃO DA COR, A CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO E A MASSA DO CATALISADOR. (b) CURVAS DE CONTORNO

	ENTRE A CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO E A MASSA DO CATALISADOR (pH 7, 25 mg.L ⁻¹).....	81
FIGURA 5. 28 –	REPRESENTAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS NA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.....	82
FIGURA 5.29 –	REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS (pH 11; 26,5 mgL ⁻¹ ; 25 gO ₃ m ⁻³ , 0,5 g mcat.)	83
FIGURA 5. 30 –	ESPECTRO DE VARREDURA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS – 0 min – 1 min – 3 min – 5 min – 7 min – 10 min – 15 min – 20 min – 30 min – 40 min – 60 min (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L ⁻¹ ; 25 gO ₃ .m ⁻³ , TEMPO 60 min, MASSA DO CATALISADOR 0,5 g).	84
FIGURA 5. 31 –	REMOÇÃO DO DQO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 26,5 mgL ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO 25gO ₃ .m ⁻³ , CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO 1,550 mg.L ⁻¹ , MASSA DO CATALISADOR 0,5 g, TEMPO 60 min, DQO _{inicial} 35,229 mg.L ⁻¹).....	84
FIGURA 5. 32 –	REMOÇÃO DO TOC DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 26,5 mg.L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO 25gO ₃ .m ⁻³ , CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO 1,550 mg.L ⁻¹ , MASSA DO CATALISADOR 0,5 g, TEMPO DE REAÇÃO 60 min, TOC _{inicial} 57,992 m.gL ⁻¹).....	85
FIGURA 5.33 –	REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 5; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 40 mg.L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO 15 gO ₃ .m ⁻³ ;	

	MASSA DO CATALISADOR 1g, TEMPO DE REAÇÃO 60 min).....	86
FIGURA 5. 34 – ESPECTRO DE VARREDURAS DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA – 0 min – 1 min – 3 min – 5 min – 7 min – 10 min – 15 min – 20 min – 30 min – 40 min – 60 min (pH 5; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 40mg.L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO 15g _{O3} .m ⁻³ , MASSA DO CATALISADOR 1g, TEMPO DE REAÇÃO 60 min).....		86
FIGURA 5. 35 – REMOÇÃO DA DQO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 5; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 40mg.L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO 15 g _{O3} .m ⁻³ , MASSA DO CATALISADOR 1 g, TEMPO DE REAÇÃO 60 min).....		87
FIGURA 5. 36 – REMOÇÃO DO TOC DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 5; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 40 mg.L ⁻¹ ; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO 15 g _{O3} .m ⁻³ , MASSA DO CATALISADOR 1 g, TEMPO DE REAÇÃO 60 min).....		87
FIGURA 5. 37 – AJUSTE DO MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE POR OZONIZAÇÃO (a) CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25mg.L ⁻¹ , CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO 15 g _{O3} .m ⁻³ ; (b) pH 7, CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO 15 g _{O3} .m ⁻³ , (c) (CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L ⁻¹ , pH 7);.....		89
FIGURA 5. 38 – AJUSTE DO MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (a) CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L ⁻¹ , CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO 15 g _{O3} .m ⁻³ , MASSA DO CATALISADOR 0,5 g; (b) pH 7, CONCENTRAÇÃO DO		

	<p>OZÔNIO $15 \text{ g}_{\text{O}_3}.\text{m}^{-3}$, MASSA DO CATALISADOR 0,5 g (c) CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $25 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$, pH 7, MASSA DO CATALISADOR 0,5 g; (d) CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $25 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$, pH 7, CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO $15 \text{ g}_{\text{O}_3}.\text{m}^{-3}$.....</p>	90
FIGURA 5.39 –	<p>PORCENTAGEM DE <i>ARTEMIAS SALINAS</i> VIVAS EM DIFERENTES DILUIÇÕES DA SOLUÇÃO SINTÉTICA (SS); SOLUÇÃO TRATADA (ST) POR 30 min E 60 min NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO (CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE $45 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$, CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO 5 $\text{g}_{\text{O}_3}.\text{m}^{-3}$, pH 7).....</p>	93
FIGURA 5.40 –	<p>PORCENTAGEM DE <i>ARTEMIAS SALINAS</i> VIVAS EM DIFERENTES DILUIÇÕES DA SOLUÇÃO SINTÉTICA (SS); SOLUÇÃO TRATADA (ST) POR 30 MIN E 60 MIN NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE $40 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$, CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO $15 \text{ g}_{\text{O}_3}.\text{m}^{-3}$, pH 5, MASSA DE CATALISADOR 1 g).</p>	93
FIGURA 5. 41 –	<p>GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS DOS FATORES MAIS SIGNIFICATIVOS NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR ÓXIDO DE FERRO.....</p>	95
FIGURA 5. 42 –	<p>GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS DOS FATORES MAIS SIGNIFICATIVOS NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR MEIO DO ÓXIDO DE FERRO ATÉ O PONTO DE EQUILÍBRIO.....</p>	97

LISTA DE QUADROS

QUADRO 3. 1 – SISTEMAS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS. 29

LISTA DE TABELAS

TABELA 3. 1 –	CORANTES ARTIFICIAIS PERMITIDOS NO BRASIL.....	24
TABELA 3. 2 –	DESCRIÇÃO DOS CORANTES ARTIFICIAIS	25
TABELA 4.1 –	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DCCR PARA OZONIZAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO .	45
TABELA 4. 2 –	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DCCR PARA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.....	46
TABELA 4. 3 –	FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA O PROCESSO E ADSORÇÃO DE 24 h E 1 h.....	49
TABELA 5. 1 –	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO CATALISADOR.....	51
TABELA 5. 2 –	COMPARAÇÃO ENTRE O CATALISADOR E A GOETITA E HEMATITA.....	53
TABELA 5. 3 –	CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO CATALISADOR.....	54
TABELA 5. 4 –	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO ÓXIDO DE FERRO	55
TABELA 5. 5 –	MATRIZ DO DCCR E RESPOSTA DA REMOÇÃO DA COR POR MEIO DA OZONIZAÇÃO.	59
TABELA 5.6 –	ANÁLISE DE FATORES SIGNIFICATIVOS E SEUS COEFICIENTES DE REGRESSÃO NA OZONIZAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.....	60
TABELA 5. 7 –	ANÁLISE DE ANOVA PARA A RESPOSTA DO MODELO QUADRÁTICO.....	62
TABELA 5. 8 –	MATRIZ DO DCCR E VARIÁVEL RESPOSTA DA REMOÇÃO DA COR EM 5 MINUTOS POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA	76

TABELA 5. 9 – ANÁLISE DE FATORES SIGNIFICATIVOS E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO NA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.....	77
TABELA 5. 10 – ANÁLISE ANOVA E TESTE PARA FALTA DE AJUSTE DO MODELO PARA A REMOÇÃO DA COR POR MEIO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.....	79
TABELA 5. 11 – CONSTANTES CINÉTICAS DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO.....	91
TABELA 5. 12 – CONSTANTES CINÉTICAS DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.....	91
TABELA 5. 13 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO NO CATALISADOR ÓXIDO DE FERRO PARA UMA HORA.....	94
TABELA 5. 14 – ANÁLISE DE FATORES SIGNIFICATIVOS E SEUS RESPECTIVOS EFEITOS ESTIMATIVOS NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO ATÉ UMA HORA....	95
TABELA 5.15 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^{-3} PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE NO CATALISADOR ATÉ 24 HORAS	96
TABELA 5. 16 – ANÁLISE DE FATORES SIGNIFICATIVOS E SEUS RESPECTIVOS EFEITOS ESTIMATIVOS NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO OXIDO DE FERRO PARA O CORANTE AMARELO CREPÚSCULO ATÉ 24 HORAS.....	97

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 CORANTES	22
3.2 CORANTES AZÓICOS NOS EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS	26
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)	28
3.4 OZONIZAÇÃO	31
3.5 OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.....	34
3.6 TRATAMENTO DO AMARELO CREPÚSCULO POR POA'S E DE CORANTES AZOICOS POR OZONIZAÇÃO.....	37
4. MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 REAGENTES E CATALISADOR.....	41
4.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	41
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OZONIZAÇÃO NÃO-CATALÍTICA E CATALÍTICA DO CORANTE.	42
4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO	43
4.5 DQO.....	43
4.6 COT.....	43
4.7 TOXICIDADE	44
4.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	44
4.9 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CATALISADOR	48

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	50
5.2 DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO	55
a. Efeito da concentração inicial do corante.....	56
b. Efeito da concentração do ozônio.....	56
c. Efeito do pH inicial	57
5.2.1 Otimização do Processo de Ozonização do corante	58
5.3 DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.....	71
a. Efeito do pH inicial, concentração do ozônio, concentração inicial do corante	72
b. Efeito da dosagem do catalisador	74
5.3.1 Otimização do processo de Ozonização Catalítica do corante	75
5.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.....	88
5.5 ENSAIO DE TOXICIDADE	92
5.6 ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.....	94
6. CONCLUSÕES.....	98
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
REFERÊNCIAS.....	101
APÊNDICE 1.....	115

1. INTRODUÇÃO

Inúmeros são os aditivos utilizados pela indústria alimentícia que possuem, como propósito, manter ou modificar a aparência ou melhorar o sabor dos alimentos. A cor é a primeira qualidade sensorial pelo qual os alimentos são julgados; sendo assim, os corantes são os aditivos de maior utilização. Ainda que, devido ao aumento da consciência ambiental, estudos com corantes naturais tenham crescido, os corantes sintéticos ainda são os mais utilizados. Isto se dá em virtude de seu elevado poder de tingimento, estabilidade e uniformidade da cor.

Dentre os corantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos, destaca-se o corante azóico amarelo crepúsculo. Apesar de seu uso regularizado e limitado, este corante é largamente empregado como aditivo de sucos, refrigerantes, gelatina, embutidos, dentre outros. E, por se tratar de um corante que apresenta na sua estrutura uma ligação azo e anéis aromáticos, é considerado um composto recalcitrante.

Compostos recalcitrantes, ou refratários, são compostos de difícil degradação; sendo assim, tratamentos convencionais possuem limitações quando aplicados a efluentes contendo estes tipos de compostos. Por outro lado, os processos de oxidação avançada (POA's) têm ganhado popularidade no tratamento destes efluentes contendo este tipo de compostos, devido a sua grande efetividade, simplicidade e baixo custo. Os POA's são definidos como processos envolvendo a geração de radicais altamente oxidantes: principalmente radicais hidroxila (OH^\bullet). Existem inúmeras formas de se obter os radicais que atuam como agentes oxidantes em POA's.

O poder oxidante do ozônio é bastante conhecido. Através de uma reação direta, ozônio pode oxidar diferentes tipos de compostos. No entanto, este tipo de reação é seletiva e possui cinética lenta se comparada com a reação indireta. Através do mecanismo indireto, a ozonização é considerada um processo oxidativo avançado em que a formação de radicais hidroxila se dá através da decomposição do ozônio, favorecida em condições alcalinas. Também, a decomposição do ozônio por íons metálicos – ozonização catalítica

– pode seguir diferentes mecanismos que levam à formação de radicais hidroxilas.

Na ozonização catalítica homogênea, íons metálicos solúveis são utilizados como catalisadores do processo. No entanto, na eleição do íon metálico, deve-se também considerar a toxicidade do metal e as possibilidades de reaproveitamento e custo. Considerando este fator, tem se proposto a utilização de catalisadores heterogêneos. Na ozonização heterogênea, o catalisador sólido insolúvel pode ser recuperado e reutilizado em vários ciclos. Ainda mais; quando utilizados catalisadores provenientes de resíduos, o processo se torna mais atrativos também do ponto de vista econômico e ambiental.

A utilização de um delineamento composto central rotacional (DCCR) tem a vantagem de reduzir o número de ensaios sem prejudicar a interpretação e análise estatística dos resultados obtidos. É uma ferramenta para ser aplicada quando se deseja determinar a influencia de diversos fatores (ou variáveis) em um processo.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da ozonização convencional e catalítica e sua otimização, utilizando partículas de óxidos de ferro – sintetizadas a partir de um resíduo da atividade mineradora –, para a decomposição do azo corante alimentício amarelo crepúsculo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da ozonização e da ozonização catalítica heterogênea com óxido de ferro na descoloração e degradação do corante amarelo crepúsculo presente em solução aquosa.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a ozonização e ozonização catalítica do corante amarelo crepúsculo, avaliando os efeitos do catalisador, pH, concentração de ozônio e concentração da solução contendo o corante;
- Otimizar as variáveis do processo de ozonização e ozonização catalítica a partir dos resultados obtidos pela matriz do DCCR.
- Avaliar a capacidade de adsorção do catalisador para o corante amarelo crepúsculo;
- Avaliar a eficiência do processo de oxidação através de parâmetros como a DQO, COT e toxicidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORANTES

Os corantes são uns dos aditivos mais usados na indústria alimentícia. A cor dos alimentos e das bebidas é fundamental na escolha dos consumidores no momento da compra, ou seja, os consumidores deixam-se levar primeiramente pela percepção do sentido da visão. Os corantes são usados nos produtos pela única razão de melhorar a aparência do produto. Podem corrigir as variações naturais de cor dos alimentos ou também melhorar as mudanças de cor que ocorrem durante o armazenamento (BRANEN *et al.*, 2002).

O corante é uma substância ou mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir, intensificar ou restaurar a coloração de alimento (e bebida) (ANVISA, Brasil). Dentro dos corantes para alimentos, se distinguem dois grupos principais: os corantes naturais e os sintéticos (BRANEN *et al.*, 2002). Segundo a Resolução nº 44/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) os corantes se classificam em: (1) Corante orgânico natural – de origem vegetal ou animal; (2) Corante orgânico artificial – não encontrado em fontes naturais e obtido por síntese orgânica; (3) corante orgânico sintético idêntico ao natural – obtido por síntese orgânica e cuja estrutura química é semelhante ao corante orgânico natural e (4) corante inorgânico ou pigmento – obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimentos.

Em 1856, William Henry Perkins ¹ sintetizou a malva (ou malveína) e foi, a partir de então, que os corantes naturais – extraídos de plantas e animais – foram paulatinamente substituídos pelos corantes sintéticos os quais oferecem maior coloração com maior estabilidade e menor custo. Entretanto, com o

¹ William Henry Perkin (químico britânico, 1838-1907).

passar do tempo, investigações mostraram que alguns corantes sintéticos podem ocasionar problemas à saúde por apresentarem neurotoxicidade, genotoxicidade ou carcinogenicidade. (DOWNHAM e COLLINS, 2000; BRANEN *et al.*, 2002).

Os testes para utilização de corantes naturais apresentam menor exigência e existe um crescimento em sua demanda pelos consumidores conscientes. Portanto, as indústrias estão com uma nova visão nos corantes naturais, aumentando seu interesse no desenvolvimento neste tipo de corantes (BRANEN *et al.*, 2002). Os corantes naturais mais usados na indústria alimentícia têm sido os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianina, betalaínas e carotenóides.

Devido aos exigentes testes de segurança requeridos para que os corantes sintéticos sejam utilizados em alimentos, muitos deles têm sido proibidos ou têm o uso restringido. Ainda assim, estes corantes têm um aporte mais técnico e comercial e, sendo assim, atraem maior interesse da indústria (PRADO *et al.*, 2013). Os corantes sintéticos são largamente utilizados por possuírem elevado poder tintorial e conferirem uniformidade de cor; apresentarem isenção de contaminação microbiológica, baixo custo de produção e elevada estabilidade (à luz, ao oxigênio, à temperatura e ao pH) durante a produção, transporte e armazenagem (ANDRADE, 2012).

Os corantes sintéticos permitidos no Brasil e suas respectivas características encontram-se na Tabela 3.1. Os termos INS (*International Numbering System*), E (prefixo usado na união Europeia) e FD&C (*Federal Food, Drug and Cosmetic Act*) são os códigos utilizados para a identificação dos corantes. O INS é um código elaborado pelo Comitê do Codex sobre Aditivos Alimentares e Contaminantes de Alimentos (CCFAC) para estabelecer um sistema numérico internacional. A FD&C é a numeração usada pela FDA (*Food and Drug Administration*) para os aditivos de cor que estão certificados para seu uso em alimentos.

TABELA 3.1 – CORANTES ARTIFICIAIS PERMITIDOS NO BRASIL

Corante	Outros nomes e códigos	Origem	IDA (mg/Kg peso corpóreo)	Aplicação/Uso
Amarelo Tartrazina	FD&C yellow nº5; INS 102; E102	Tinta do alcatrão de Carvão.	7,5	Laticínios, licores, fermentados, produtos de cereais, frutas, iogurtes
Amarelo Crepúsculo	FD&C yellow nº6; INS 110; E110	Sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão e tintas azóicas	2,5	Cereais, balas, caramelos, coberturas, xaropes, laticínios, gomas de mascar. Refrigerantes sabor laranja.
Amaranto	FD&C red nº 2; INS 123; E123	Sintetizado a partir do alcatrão de carvão	0,5	É aplicado em cereais, balas, laticínios, geléias, gelados, recheios, xaropes, preparados líquidos, etc.
Ponceau 4R	INS 124; E124	Tinta do alcatrão de carvão.	4,0	Frutas em caldas, laticínios, xaropes de bebidas, balas, cereais, refrescos e refrigerantes, sobremesas
Vermelho 40	FD&C Red nº 40; INS 129; E129	Sintetizado quimicamente	7,0	Alimentos à base de cereais, balas, laticínios, recheios, sobremesas, xaropes para refrescos, refrigerantes, geleias.
Eritrosina	FD&C Red nº 3; INS 127; E127	Tinta do alcatrão de carvão.	0,1	Pós para gelatinas, laticínios, refrescos, geléias
Azul Indignota	FD&C Blue nº 2; INS 132; E132	Tinta do alcatrão de carvão.	5,0	Gomas de mascar, iogurtes, balas, caramelos, pós para refrescos artificiais.
Azul Brilhante	FD&C Blue nº 1; INS 133; E133	Sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão.	10,0	Laticínios, balas, cereais, queijos, recheios, gelatinas, licores, refrescos.
Verde Rápido	FD&C Green nº3; INS 143; E143	Obtêm-se derivado do petróleo.	10,0	Bebidas à base de chá verde, balas e chicletes.
Azul Patente V	INS 131; E131	Extraído sinteticamente a partir do petróleo.	15,0	Bebidas isotônicas, gelatinas, balas e chicletes coloridos.
Azorrubina	INS 122; E122.	Obtêm-se derivado do petróleo.	4,0	Bebidas, iogurtes, sorvetes, pasteis, chocolates, salsa vermelhas, produtos marinos.

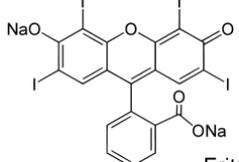
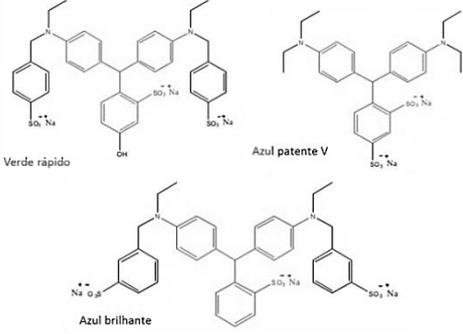
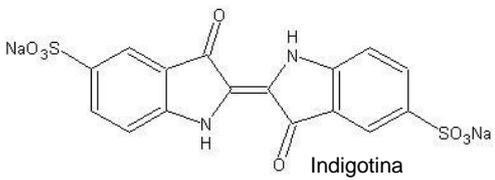
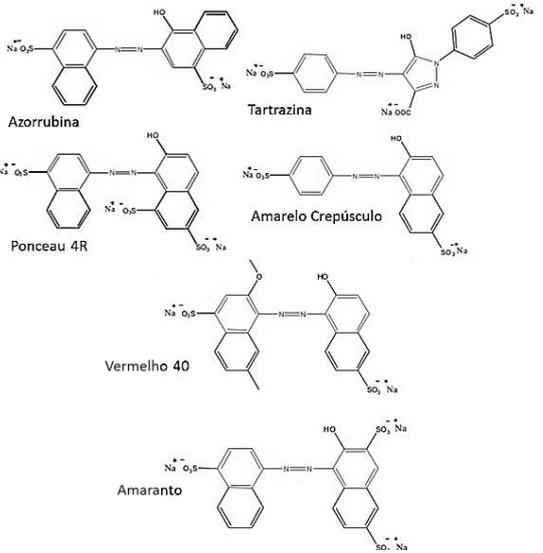
IDA: Ingestão Diária Aceitável (mg/kg de peso corporal)

Fonte: Modificado (NETTO, 2009)

Por outro lado, os corantes artificiais usados nos alimentos se classificam em quatro grupos: Xantenos, Trifenilmetanos, Indigóides e Azo. Na

Tabela 3.2 são apresentados os corantes com suas características e estruturas químicas.

TABELA 3. 2 – DESCRIÇÃO DOS CORANTES ARTIFICIAIS

Corante	Estrutura química
<p>Xantenos: A Eritrosina (Vermelho) é o único representante desta classe permitido no Brasil. Há estudos de uma possível associação com tumores na tireóide pela provável liberação de iodo no organismo, porém não se tem uma certificação.</p>	 <p>Eritrosina</p>
<p>Trifenilmetanos: Estes corantes apresentam em sua estrutura três radicais arila ligados a um átomo de carbono central, além de grupos sulfônicos que lhes outorgam solubilidade na água. São eles: Azul Brillante, Verde Rápido e Azul Patente V.</p>	 <p>Verde rápido</p> <p>Azul patente V</p> <p>Azul brilhante</p>
<p>Indigóides: Representando pelo corante azul indigotina, o qual apresenta baixa estabilidade à luz, calor e ácido, assim como também baixa estabilidade oxidativa e descoloração na presença de SO₂.</p>	 <p>Indigotina</p>
<p>Azo: Estes corantes apresentam um anel naftalênico e outro benzênico, unidos por uma ligação azo (N=N). Estes corantes são os mais usados entres os corantes sintéticos. Devido a sua estruturação, podem ser precursores de intermediários com alto potencial cancerígeno e mutagênico durante sua metabolização. São eles: Amaranto, Ponceau 4R, Vermelho 40, Amarelo Tartrazina, Azorrubina e Amarelo Crepúsculo.</p>	 <p>Azorrubina</p> <p>Tartrazina</p> <p>Ponceau 4R</p> <p>Amarelo Crepúsculo</p> <p>Vermelho 40</p> <p>Amaranto</p>

FONTE: Adaptado (PRADO e GODOY, 2003)

Entre os azocorantes, o amarelo crepúsculo e a tartrazina são corantes sintéticos bastantes utilizados em alimentos; sendo que as suas quantidades devem ser controladas devido aos seus elevados potenciais de toxicidade (mutagenicidade e carcinogenicidade) (KOBYLEWSKI e JACOBSON, 2010).

O corante amarelo crepúsculo é largamente utilizado como aditivo de refrigerantes sabor laranja. Por ser um corante azóico, possui grupamento azo (-N=N-) ligado a anéis aromáticos que não são facilmente biodegradáveis e, sendo assim, é considerado um composto recalcitrante ou persistente (FERREIRA, 1998; STYLIDY *et al.*, 2003). Também conhecido como *Sunset Yellow FCF*, é um sal dissódico do ácido 6-hidroxi-5 - [(4-sulfofenil) azo] -2 naftaleno sulfônico e cuja estrutura química está representada da Figura 3.1. Este sal possui uma boa estabilidade na presença de luz, calor e ácido. No entanto sofre descoloração na presença de ácido ascórbico e SO₂ (PRADO e GODOY, 2003).

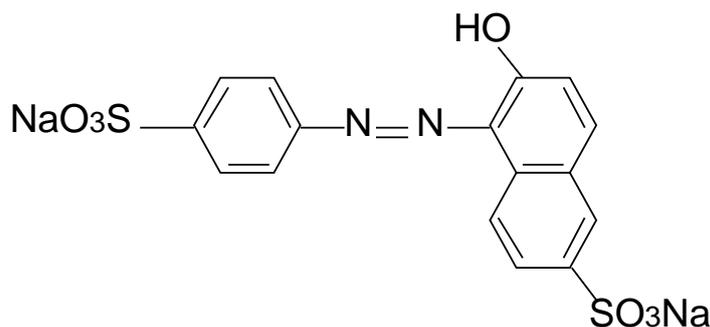


FIGURA 3. 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

3.2 CORANTES AZÓICOS NOS EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Os efluentes da indústria alimentícia se caracterizam por apresentarem caráter ácido ou básico, altas concentrações de sólidos suspensos e fortes colorações. Estes efluentes, quando assim lançados nos corpos d'água, alteram as características físico-químicas e biológicas destes cursos d'água, levando à redução do oxigênio dissolvido e modificações no habitat marinho

(ANDRADE *et al.*, 1998). Sobretudo, as fortes colorações atuam de modo a diminuir a capacidade de penetração de luz no leito receptor (MARMITT *et al.*, 2010).

Além disso, do ponto de vista ambiental; a utilização destes corantes gera efluentes significativamente tóxicos, com elevada carga de compostos orgânicos, muitas vezes recalcitrantes, e com intensa coloração, mesmo quando utilizados em baixas concentrações. Estes compostos recalcitrantes não são completamente biodegradados pelos processos convencionais de tratamento pode tão somente levar a formação de compostos de degradação com toxicidade mais elevada (KUNZ *et al.*, 2002). Como no caso dos corantes azoicos, o amarelo crepúsculo quando é tratado por estes processos, há a clivagem redutiva (Figura 3.2) gerando aminas aromáticas, que são incolores, que podem ser tóxicas e potencialmente cancerígenas (BAUGHMAN e WEBER, 1994). Portanto, quando lançados nos corpos d'água receptores, podem se encontrar em concentrações superiores à dose letal para alguns organismos (SPELLMEIER e STÜLP, 2009).

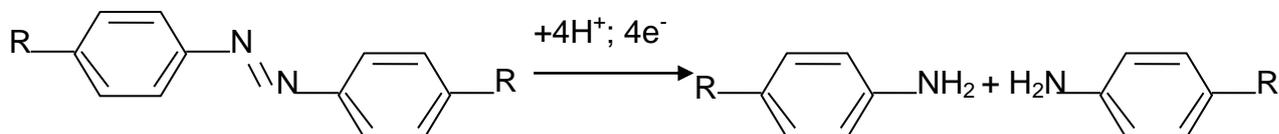


FIGURA 3. 2 – CLIVAGEM REDUTIVA DE AZOCORANTE COM FORMAÇÃO DE AMINAS
 FONTE: SWEENEY *et al.*, 1994.

Os tratamentos mais utilizados e implantados nas indústrias de alimentos são os tratamentos biológicos aeróbicos e anaeróbicos (SERENO *et al.*, 2013). Sendo assim, este tipo de tratamento se torna ineficiente para as substâncias recalcitrantes tais como os corantes azóicos. Outras técnicas tradicionais como a floculação e coagulação são também aplicadas. São processos químicos que obtêm bons resultados na remoção da DQO e DBO, mas geram lodos e outros resíduos, portanto não conseguem ser suficientemente efetivos (SILVA, 2009; ARSLAN-ALATON *et al.*, 2009).

Entre os processos físicos propostos para a eliminação de azo corantes, pode-se citar também a adsorção e os métodos de filtração com membranas. A

adsorção é considerada um método eficiente, simples e econômico para a remoção destes compostos (FORGACS *et al.*, 2004; GUPTA e SUHAS, 2009). Estes processos, contudo, possuem o inconveniente de tão somente transferirem o poluente da fase líquida para a fase sólida.

Nos casos em que tratamentos físicos e biológicos não são suficientes, pode-se destacar a elevada eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA's). Os POA's são uns dos métodos mais efetivos na degradação de poluentes tóxicos e biologicamente recalcitrantes. Estes processos se destacam pela mineralização dos poluentes orgânicos, e por transformá-los em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos por meio de reações de degradação, que envolvem espécies altamente oxidantes, principalmente os radicais livres (ANDREOZZI *et al.*, 1999; VIANNA *et al.*, 2008; GHONEIM *et al.*, 2011; HISAINDEE *et al.*, 2013). Podem ser consideradas também tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Com o objetivo de melhorar a eficiência de remoção de compostos recalcitrantes, recorre-se a processos não convencionais de tratamento: os processos oxidativos avançados (POA's). Os POA's são uma alternativa que apresenta maior eficiência e possibilitam a remoção dos compostos recalcitrantes ou sua modificação em constituintes mais simples e biodegradáveis (RODRIGUEZ *et al.*, 2008; AMORIM *et al.*, 2009; MARMITT *et al.*, 2010).

Embora existam diferentes processos de oxidação avançada, todos eles são caracterizados por um mesmo fator: a produção de radicais livres, principalmente o radical hidroxila. A versatilidade destes processos para produzir os radicais hidroxila permite um melhor desempenho em relação aos requisitos específicos do tratamento (ANDREOZZI *et al.*, 1999; RODRIGUEZ *et al.*, 2008).

Os POA's se baseiam na geração de espécies altamente oxidantes, os radicais hidroxila (OH^\bullet), os quais reagem rapidamente e podem degradar facilmente substâncias orgânicas que não podem ser degradadas através de outros tratamentos convencionais (físicos ou biológicos). Depois do flúor, o radical livre OH^\bullet é o agente com maior potencial de oxidação (FIOREZE *et al.*, 2014).

Os radicais hidroxila são extremamente instáveis e reativos. Através de sua alta reatividade, eles atacam as moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações (AMORIM *et al.*, 2009). Os radicais hidroxila podem atacar a maioria das moléculas com uma taxa usualmente constante, ao redor de $10^6\text{--}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ANDREOZZI *et al.*, 1999; ESPLUGAS *et al.*, 2001).

Alguns processos típicos de formação do radical hidroxil são apresentados no Quadro 3.1.

HOMOGÊNEO	COM IRRADIAÇÃO
	O_3/UV
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	Foto-Fenton
	SEM IRRADIAÇÃO
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	O_3/OH^-
	Reativo de Fenton
HETEROGÊNEO	COM IRRADIAÇÃO
	Fotocatálise Heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
	SEM IRRADIAÇÃO
	$\text{O}_3/\text{catalisador}$

QUADRO 3. 1 – SISTEMAS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Fonte: SOUZA (2010).

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas e aqueles que envolvem reações heterogêneas – utilizando óxidos ou metais fotoativos (que convertem a energia luminosa em energia química). Entre os POA's mais usados na degradação de corantes azóicos estão os processos Fenton e foto-Fenton, a fotocatalise heterogênea e a ozonização (GHONEIM *et al.*, 2011; FRAGOSO *et al.*, 2009).

O reagente Fenton é um dos POA's mais atrativos devido à sua simplicidade: o ferro é abundante e não tóxico e o peróxido de hidrogênio é de fácil manuseio e não é danoso ao meio ambiente (ANDREOZZI *et al.*, 1999; SHARMA *et al.*, 2011; M. GAMA, 2012). Porém, requer a adição contínua e estequiométrica do Fe(II) e H₂O₂, mas também o excesso do Fe(II) pode atrapalhar a geração de HO[•]. A formação de radicais hidroxil também pode ser potencializada através da utilização de radiação Ultra-Violeta. O processo foto-Fenton promove a formação adicional de radicais hidroxila e íons Fe²⁺ através da irradiação de complexos de ferro presentes em solução aquosa. A dificuldade de se utilizar ferro em fase homogênea é que existe a formação de lodo a pH perto ou maior à neutralidade, na qual ocorre a formação de hidróxido Fe³⁺, o que faz necessário um processo posterior de separação. Sendo assim, atualmente, uma maior atenção tem sido dada aos processos Fenton Heterogêneo. Possui a vantagem de não requerer controle rígido do pH e não formar lodo. Em substituição ao Fe²⁺ solúvel, os compostos mais utilizados neste processo são principalmente os óxidos de ferro (DANTAS *et al.*, 2005; GARCÍA *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Trabalhos de fotocatalise heterogênea (LACHHEB *et al.*, 2002; STYLIDI *et al.*, 2003; TANAKA *et al.*, 2000) têm demonstrado que é efetiva a degradação de corantes azo. Porém, a cinética de degradação varia dependendo de vários fatores como a concentração do corante, a massa do catalisador, a radiação UV e a presença natural de substâncias húmicas e/ou íons inorgânicos (KONSTANTINOUS e ALBANIS, 2004; AKPAN e HAMEED, 2009). O processo de fotocatalise heterogênea faz uso de um semicondutor óxido metálico como catalisador e do oxigênio como um agente oxidante. A fotocatalise consiste na absorção direta ou indireta da energia luminosa (raios ultravioleta) por um

sólido semicondutor (fotocatalisador), usualmente o dióxido de titânio (TiO_2). Isto leva à formação de pares elétron-lacuna (e^-/h^+) que podem dirigir-se para a superfície do fotocatalisador e se recombinarem para produzir energia térmica ou participarem de reações de oxidação com os compostos que são adsorvidos na superfície do fotocatalisador (ANDREOZZI *et al.*, 1999; ESPLUGAS *et al.*, 2002).

3.4 OZONIZAÇÃO

O emprego do ozônio no tratamento e desinfecção de águas vem sendo utilizado desde o início do século XX. Em 1891, Frölich demonstrou as propriedades bactericidas do ozônio no tratamento de águas em uma planta piloto na Alemanha. O ozônio foi usado pela primeira vez no tratamento de águas potáveis numa escola municipal em 1906 na França (GRASSI e JARDIM, 1993). Devido à sua alta capacidade de oxidar compostos de difícil degradação, sua utilização em efluentes industriais está sendo cada vez mais citada na literatura.

O ozônio é uma molécula formada por três átomos de oxigênio e sua estrutura e a sua configuração eletrônica confere uma alta reatividade. O poder oxidante do ozônio é bastante conhecido ($E_0=2,08$ V). A ausência de elétrons em um dos terminais dos átomos de oxigênio, em algumas das estruturas de ressonância, confirma o caráter eletrofílico do ozônio. Não obstante, o excesso de carga negativa presente em algum outro átomo de oxigênio, confere um caráter nucleofílico (BELTRAN, 2004).

O ozônio pode reagir por meio de dois mecanismos, o direto e indireto. A reação direta implica no ataque eletrolítico pelo ozônio molecular que reage com substâncias dissolvidas, sejam produtos moleculares ou radicais livres. Este tipo de reação é atribuído a compostos que contêm ligações do tipo $\text{C}=\text{C}$, grupos funcionais específicos ($-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). As formas ionizadas ou dissociadas dos compostos orgânicos reagem muito mais rapidamente com o ozônio que

as formas neutras (MAHMOUD e FREIRE, 2007). Ocorre predominante em meio ácido (GENENA, 2009; TAMBOSI, 2009). A oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e apresenta cinéticas relativamente lentas, dependendo das espécies envolvidas.

Alguns exemplos por oxidação direta são apresentados nas Equações 3.15, 3.16 e 3.17(FREIRE *et al.*, 2000).



Por outro lado; sob condições adequadas, o ozônio pode se decompor em radicais hidroxila (reação indireta) (HOIGNÈ *et al.*, 1983). As reações são ilustradas nas Equações (3.18) e (3.19).



A ozonização indireta é fortemente dependente do pH do meio. A presença do íon hidroxila permite iniciar a decomposição do ozônio em radicais hidroxila, ou seja, no meio alcalino é fortemente favorecida – Equações (3.20) e (3.21) (ALMEIDA *et al.*, 2004; BELTRAN, 2004; DANTAS *et al.*, 2007).



Por haver a formação de radicais hidroxila ($E_0 = 3,06 \text{ V}$), a ozonização indireta é não seletiva e capaz de promover um ataque a compostos orgânicos 10^6 - 10^9 vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes como o H_2O_2 e o próprio O_3 (ALVARES *et al.*, 2001). Por outro lado, a matéria orgânica

naturalmente presente no meio aquoso pode afetar o processo de oxidação pela presença de substâncias que reagem com os radicais hidroxila e formam radicais secundários atuando como inibidores das reações de cadeia (Equação 3.22 e 3.23), diminuindo e/ou provocando a parada do processo (VON GUNTEN, 2003; MAHMOUD e FREIRE, 2007).



Quando combinado com radiação UV, o ozônio absorve no comprimento de onda de 254 nm e se decompõe em radicais OH^\bullet . A radiação UV promove a fotólise do ozônio, gerando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os radicais hidroxila gerados podem se recombinar e formar H_2O_2 , que pode sofrer fotólise ou reagir com ozônio (PEYTON e GLAZE, 1988). O mecanismo de formação dos radicais é complexo e pode ser representado pelas Equações (3.24) a (3.26).

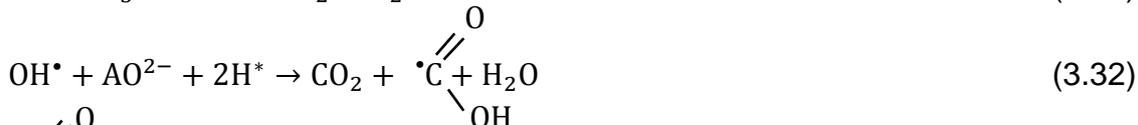
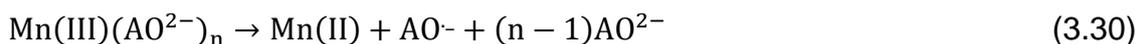
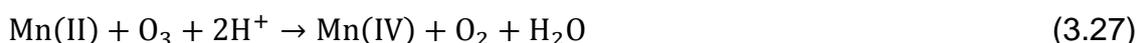


Uma forma de se melhorar a eficiência das reações de ozonização, ou seja, eliminar a maior carga orgânica com menor quantidade de ozônio, é através da ozonização catalítica (ASSALIN et al., 2006).

3.5 OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

Na ozonização catalítica se utiliza os íons e óxidos metálicos, livres ou suportados, como catalisadores. Na ozonização catalítica homogênea, íons metálicos são utilizados como catalisadores do processo. A decomposição do ozônio por íons metálicos pode seguir diferentes mecanismos que levam à formação de radicais hidroxilas (MAHMOUD; FREIRE, 2007). Existe um grande número de sais metálicos que são utilizados na ozonização catalítica homogênea, e que são de diferente natureza, por exemplo: Fe (II), Mn (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Ag (I), Cr (III), Zn (II) (ASSALIN; DURÁN, 2007).

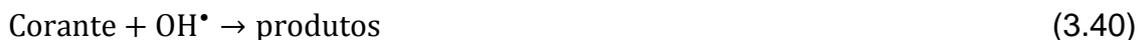
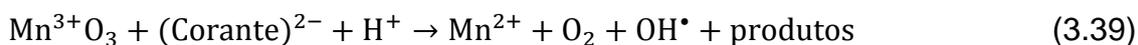
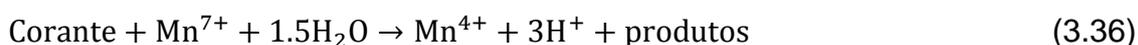
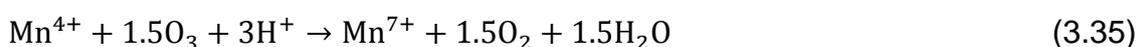
A natureza do íon metálico pode influenciar tanto na seletividade da reação de oxidação como também pode estar relacionado com a concentração do ozônio consumido pelos processos de oxidação. Têm-se como hipóteses dois processos principais que acontecem na ozonização catalítica homogênea: a decomposição do ozônio pelo metal, seguida da geração de radicais, e a formação de complexo entre o catalisador e o composto orgânico seguido de uma reação final de oxidação (Equações 3.27 a 3.33) (ANDREOZZI *et al.*, 1992; MAHMOUD e FREIRE, 2007). A escolha do íon metálico deve também considerar a toxicidade do metal, as possibilidades de reaproveitamento e o custo.



Os íons metálicos mais utilizados na ozonização catalítica por apresentarem, uma maior eficiência são na ordem: Mn(II), Ti(II), Fe (II) e Cu(II) (NI *et al.*, 2002; CANTON *et al.*, 2003).

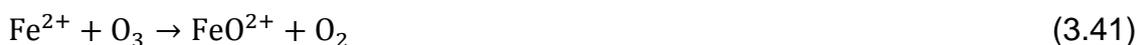
O Mn(II) apresenta uma maior eficiência na presença de ácidos húmicos (GRACIA *et al.*, 1996) e assim também um alto rendimento em compostos recalitrantes como a atrazina (MA e GRAHAM, 1997).

A seguir são apresentados os mecanismos das reações proposto por Wu e colaboradores (2008) para a degradação de um corante utilizando O₃/Mn(II) (Equações de 3.34 a 3.40).



Por outro lado, segundo Canton *et al.* (2003), a utilização de íons Fe (II) no processo oxidativo é restringida a meios ácidos. Em meio neutro ou alcalino, a solubilidade dos íons Fe (II) é baixa e, portanto, pode ocorrer a precipitação de íons ferro nestas condições.

Em seus trabalhos, Assalin e Duran (2007) e Brillas *et. al* (2003) apresentam o Fe²⁺ como catalisador da decomposição do O₃ para gerar radicais hidroxila (Equações 3.41 e 3.42). O sistema catalítico O₃/Fe²⁺ envolve a reação direta de Fe²⁺ com ozônio, levando a formação do intermediário FeO²⁺, espécie que promove a formação de OH[•].



O intermediário FeO^{2+} é capaz de oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+} (Equação 3.43), mas com uma velocidade menor. Sendo assim, esta reação pode limitar a geração de radicais hidroxila, principalmente na presença de altas concentrações de Fe^{2+} :



Na ozonização catalítica heterogênea, as propriedades oxidativas do ozônio são combinadas com as propriedades adsorptivas e oxidativas dos catalisadores em fase sólida. Catalisadores metálicos são usados na forma sólida e eles, na sua maioria são óxidos metálicos (TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , CoO , V_2O_5 , CuO , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3) e que também podem estar suportados por outros metais ($\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, Cu-TiO_2 , Ru-CeO_2 , V-O/TiO_2 , V-O/silica gel e $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) que muitas vezes incrementa a eficiência do processo. Estes óxidos são os mais empregados, devido às suas características físicas (área superficial; densidade; volume, quantidade e tamanho de poro; resistência mecânica, etc.) e químicas (estabilidade química e presença de sítios ativos na superfície, principalmente sítios ácidos de Lewis) (LEGUBE e LEITNER, 1999; KASPRZYK-H. *et al.*, 2003; ASSALIN e DURAN, 2007). A eficiência da ozonização catalítica heterogênea depende não só do pH da solução e da quantidade de catalisador, mas também das propriedades superficiais do sólido catalisador. Neste processo o catalisador cumpre duas funções: a presença da superfície heterogênea aumenta a dissolução do ozônio e o catalisador também age como iniciador para a reação de decomposição do ozônio (KASPRZYK-H *et al.*, 2003; MAHMOUD e FREIRE, 2007).

As taxas das reações catalíticas são estabelecidas de acordo com o regime cinético, e ele pode ser classificado da seguinte forma:

- Regime cinético lento.
- Regime cinético rápido ou regime cinético de difusão externa
- Regime cinético de difusão interna.

Os parâmetros principais que determinam as propriedades catalíticas de óxidos de metais são acidez e alcalinidade. Os grupos hidroxila estão

presentes em toda a superfície de óxidos de metal. No entanto, a quantidade e as propriedades dos radicais hidroxila dependem do óxido metálico. Os grupos hidroxila formados na superfície de óxidos se comportam como sítios ácidos de Brönsted. Ácidos de Lewis e bases de Lewis são sítios localizados no cátion do metal e coordenativamente no oxigênio insaturado. Os sítios ácidos de Brönsted e Lewis são considerados os centros catalíticos de óxido de metal (KASPRZYK-H. *et al.*, 2003)

3.6 TRATAMENTO DO AMARELO CREPÚSCULO POR POA'S E DE CORANTES AZOICOS POR OZONIZAÇÃO.

Os tratamentos físicos e biológicos convencionais utilizados para efluentes com corantes recalcitrantes podem ser ineficientes ou inadequados.

Entre os processos de oxidação avançada (POA's) mais usados na degradação de corantes azóicos estão a fotólise de peróxido de hidrogênio; os processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton; a fotocatalise heterogênea e a ozonização (FRAGOSO *et al.*, 2009; GHONEIM *et al.*, 2011).

Trabalhos de fotocatalise heterogênea (TANAKA *et al.*, 2000; LACHHEB *et al.*, 2002; STYLIDI *et al.*, 2003) têm demonstrado que este é um processo efetivo na degradação de corantes azo. Porém a cinética de degradação varia dependendo de vários fatores como a concentração do corante, a massa do catalisador, a radiação UV e a presença natural de substâncias húmicas e/ou íons inorgânicos (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; AKPAN e HAMEED, 2009). Rigoni (2006) estudou a descoloração do corante amarelo crepúsculo através de fotocatalise heterogênea com TiO_2 ; eles observaram uma descoloração de 100%.

Moreira e colaboradores (2013) realizaram estudos de degradação do corante amarelo crepúsculo utilizando processos EAOP's – *Electrochemical Advanced Oxidative Processes*: eletro-Fenton, UV fotoeletro-Fenton e Solar fotoeletro-Fenton, que geram radicais hidroxila por meio de reações eletroquímicas. Todos eles conseguiram alta eficiência na remoção do corante

amarelo crepúsculo e mineralização (redução do COT acima de 90%), e conseguiu-se identificar os produtos intermediários durante a degradação (14 produtos aromáticos e 34 derivados hidroxilatos, e alguns ácidos oxálicos). Em outro estudo, através do processo eletro-Fenton em solução aquosa os autores observaram um resultado ótimo na remoção da cor (100 %) e uma eliminação de 95 % do DQO (GHONEIM *et al.*, 2011). Na utilização de foto-Fenton heterogêneo com bentonita carregada de cobre, obteve-se uma eficiência de 62,47 % DQO na descoloração total do corante e pequenos produtos da degradação como H_2O , CO_3^{-2} , SO_2^{-3} , NO^{-3} ions, etc. (CHANDERIA *et al.*, 2012).

Em relação à ozonização, tem-se vários trabalhos de investigação em que se realizou com sucesso a remoção de corante azóicos. Shu e Huang (1995) estudaram a degradação de uma mistura de 8 (oito) diferentes azo corantes comerciais obtendo bons resultados de remoção de cor com e sem a presença de radiação UV.

Em estudo realizado por Silva *et al.* (2009); foram alcançados ótimos resultados na degradação da cor de soluções contendo o azo corante laranja II e o corante ácido reativo vermelho 27 em diferentes pH's e em meio salino. Neste estudo; também se observou uma eliminação quase completa do DQO e de até 45% do COT. Wang e colaboradores (2003) conseguiram remover o azo corante Remazol Preto 5. Apesar da redução do COT e DQO ter sido parcial – 44% e 20 %, respectivamente após 360 minutos –, houve um incremento na biodegradabilidade: nos primeiros 150 minutos de oxidação foram formados intermediários com alta toxicidade, mas completados os 360 minutos, a toxicidade diminuiu.

Koch *et al.* (2002) estudaram a degradação do corante amarelo reativo 84 e observaram, após 90 minutos, uma completa descoloração e redução de 50% da DQO e 30% do COT. Eles também identificaram a presença de ácido oxálico e ácido fórmico ao final do processo; portanto não se conseguiu uma mineralização completa, mas um incremento da sua biodegradabilidade. Maiormente, se recomenda que o processo de ozonização esteja seguido por algum tratamento de efluentes biológico para a completa mineralização dos produtos intermediários produzidos durante o processo (WU e WANG, 2010;

SOUZA *et al.*, 2010; SANTOS, *et al.*, 2011). Também se torna necessário o acompanhamento do processo através de testes de toxicidade devido ao aumento da toxicidade (em alguns casos) pela presença dos intermediários formados (KUNZ *et al.*, 2002). Outros estudos na degradação de corantes por meio da ozonização: laranja II (LIAKOU *et al.*, 1997); azul Reativo 15 (WU *et al.*, 2008); laranja 16 (TIZAOUI e GRIMA, 2011), vermelho GRLX-220 (SANTOS, *et al.*, 2011) obtiveram ótimos resultados na remoção da cor.

Nos últimos anos, alguma atenção se tem dado à ozonização catalítica. A ozonização catalítica apresenta uma maior eficiência na remoção de cor, podendo levá-lo a uma completa mineralização (PIRGALIOĞ˘LU e O˘ZBELGE, 2009; WU *et al.*, 2008; MOUSSAVI; MAHMOUDI, 2009; LIU *et al.*, 2013). A presença do catalisador no processo de ozonização ajuda na decomposição do ozônio para formação de radicais e, portanto, permite uma maior e melhor oxidação (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2003; WU *et al.*, 2008; HASSAN *et al.*, 2006). Além disto, tem se demonstrado que os catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados várias vezes mantendo sua performance como da primeira vez de uso (MURUGANANDHAM e WU, 2007; WANG *et al.*, 2012).

Observou-se, na ozonização a diferentes pH's do corante reativo vermelho 98, que a maior eficiência se obteve em pH básico, tanto com ou sem catalisador (MgO nanocristal). Na presença do catalisador, obtiveram-se as maiores taxas de degradação em tempos menores para todos os pH's (MOUSSAVI; MAHMOUDI, 2009). Pırgalıođlu e O˘zbelge (2009) usaram o sulfeto de Cobre (Cu-S) na ozonização catalítica homogênea para a degradação dos corantes vermelho ácido 151, azul remazol brilhante e preto reativo 5. Foi observado que o pH não influenciou significativamente na remoção do corante e mineralização (azul remazol brilhante). Além disso, para o corante vermelho ácido 151, obteve-se uma maior taxa de descoloração em pH básico. No entanto, ao contrario, para o corante preto reativo 5 se obteve um melhor resultado em pH ácido. Assim pode-se concluir, que para cada sistema o efeito do pH difere.

Outros catalisadores estudados na ozonização catalítica foram o Mn II (homogênea), MnO₂ e TiO₂ (heterogênea) para a degradação do corante vermelho reativo 2, onde a degradação foi maior e mais efetiva comparando

com a ozonização convencional. Porém, devido à alta rapidez da descoloração (6 min) a mineralização nesse tempo não foi significativo (Wu *et al.*, 2008). Na utilização de catalisadores naturais, presentes na natureza, como a brucita obteve-se ótimos resultados, onde a descoloração do vermelho brilhante X-3B comparado com a ozonização convencional foi maior, de 47% a 89% respectivamente, e na remoção da DQO de 9 a 32% (DONG *et al.*, 2007).

Muruganandham e Wu (2007) estudaram a estabilidade da goetita como catalisador granular na decomposição do ozônio em solução aquosa ácida. Neste estudo, observou-se um incremento na decomposição do ozônio (10% a 98%) na presença da goetita (2 a 30 gL⁻¹). Neste trabalho, também foi estudada a reutilização do catalisador: após 5 (cinco) ciclos sucessivos e através de análises morfológicas e de composição, não se observou mudança no comportamento do catalisador. Sendo assim, concluiu-se que o uso da goetita granular é promissor como catalisador no processo de ozonização.

Existem outros trabalhos que utilizaram óxidos de ferro na composição de catalisadores usados na degradação por ozonização catalítica (ANDERSEN *et al.*, 2012; NOGUEIRA, 2014; SUAVE *et al.*, 2014). Liu e colaboradores (2013) usaram Fe-Cu-O como catalisador na remoção do corante vermelho ácido. Eles demonstraram que, ao se utilizar o catalisador, uma maior taxa de remoção da cor e da DQO foi alcançada quando comparada com a ozonização convencional. Os resultados obtidos também foram comparados com aqueles obtidos utilizando catalisadores de Fe₂O₃ e CuO; entre todos, o catalisador Fe-Cu-O foi o que demonstrou maior rendimento. Gu^l *et al.* (2007) estudaram a ozonização dos corantes vermelho 194 e amarelo 145 reativo, usando carvão ativado como catalisador, e obtiveram uma redução da DQO de até 95%. Manivel e colaboradores (2013) encontraram 100% de oxidação do corante laranja II através da ozonização catalítica por meio do nanopartículas de MoO₃.

Não foram encontrados na literatura, de nosso conhecimento, trabalhos que relatam a degradação do corante amarelo crepúsculo com o processo de ozonização catalítica, especialmente usando o óxido de ferro como catalisador. Assim, neste trabalho se estudará a eficiência da ozonização e da ozonização catalítica na remoção e mineralização deste corante, usando a hematita como o catalisador.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E CATALISADOR

Neste trabalho foi utilizado o corante sintético amarelo crepúsculo (INS 110), fornecido pela empresa Duas Rodas Ltda.

O catalisador utilizado neste trabalho foi constituído por um óxido de ferro (hematita) recuperado de um lodo químico industrial (FLORES, 2012). Todos os demais reagentes utilizados foram de pureza analítica.

4.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador foi caracterizado por meio da avaliação da morfologia e composição por microscopia eletrônica de varredura (MEV), identificação de fases cristalinas por difração de raio X (DRX), determinação de área superficial (BET) e análise granulométrica.

A análise morfológica das partículas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360-LVFEI do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, com resolução de 3 nm, o qual permite ampliações de até 300kX, e detectores de elétrons secundários. A análise do MEV foi complementado com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) para a determinação semiquantitativa da composição química elementar pontual da superfície com resolução de 134 eV e detector Pioneer Si(Li). A análise foi realizada a 10 kV, com cobertura das partículas com ouro.

A identificação de cristais foi realizado por meio da análise de Difração de Raios X. Este análise foi realizada no Laboratório do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR) através de um Difratômetro X'Pert Multi-Purpose Philips com scan 0,038/s e radiação Cu K α . Os dados foram na faixa 2 θ de 3-80 graus.

As medidas de isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196,15°C (77K), ou seja, no ponto normal ebulição do nitrogênio, foram

realizadas em analisador automático de sorção de gases AUTOSORB-1 (*Quantachrome Instruments*, EUA).

A análise granulométrica foi realizada pelo método de peneiras via úmida, no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da UFPR (LAMIR).

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OZONIZAÇÃO NÃO-CATALÍTICA E CATALÍTICA DO CORANTE.

Os ensaios de ozonização foram realizados no laboratório de catálise e processos químicos (LCPQ). A ozonização do corante amarelo crepúsculo foi realizada em reator de vidro encamisado com capacidade de 1200 mL. Em cada ensaio, foram adicionados ao reator 1000 mL de solução de corante nas diferentes concentrações. A entrada do reator é conectada ao ozonizador ID-10 (*Philozon O3R*, Brasil) por meio de uma mangueira de polietileno, e o ozônio era borbulhado por um difusor (pedra porosa). Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 25 °C, mantido por um banho termostático e sob agitação magnética constante. A vazão do ozônio é controlada pelo fluxímetro de oxigênio do ozonizador. A Figura 4.1 mostra um esquema experimental do sistema de ozonização (catalítica).

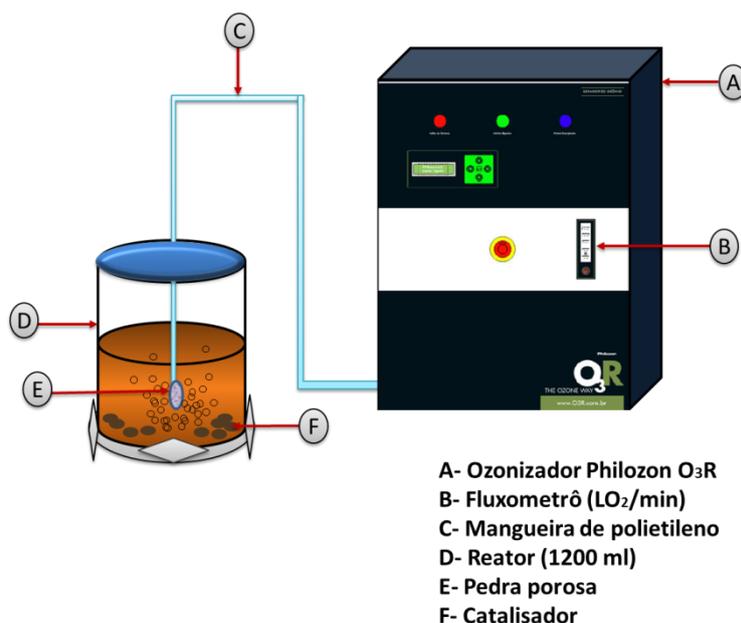


FIGURA 4. 1 – SISTEMA DE REAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA
FONTE: Autor

A cinética de descoloração para a ozonização foi realizada por meio da leitura da cor a cada 10 (dez) segundos até um tempo total de 30 min, em um espectrofotômetro UV-6300 PC (Pró-Análise, Brasil) em um comprimento de onda de 480 nm. O reator de ozonização foi conectado ao espectrofotômetro com o auxílio de uma bomba peristáltica (pró-análise A-101 *standard sipper system*) e de uma cubeta para cinética.

O procedimento foi semelhante para a ozonização catalítica, entretanto, as alíquotas foram retiradas nos tempos (1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30 min) para as cinéticas de descoloração, sendo filtradas por meio de uma membrana PVDF de 22 µm Millipore para a leitura no espectrofotômetro.

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO

A concentração de ozônio dissolvido foi determinada através de um Kit (Alfakit®), o qual está baseada no método DPD (APHA 2012) 4500 B.

4.5 DQO

As análises de DQO foram realizadas pelo método colorimétrico de refluxo fechado (APHA, 1999).

4.6 COT

As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas de acordo com a metodologia contida no Standard Methods (APHA 2012) 5310B.

4.7 TOXICIDADE

Para a medição da toxicidade do efluente sintético antes e depois do processo oxidativo, foi utilizada a *Artemia salina* segundo metodologia adaptada de Matthews (1995). A *Artemia salina* foi escolhida como padrão de toxicidade porque responde rapidamente a poluentes (comparando com outros organismos aquáticos). Portanto, é uma metodologia rápida e fácil para indicar o efeito agudo da toxicidade (DANTAS, 2005; PALÁCIO *et al.*, 2009).

Para este ensaio, primeiramente os cistos de *Artemia salina* foram incubados em água do mar artificial iluminado por uma luz com filamento de tungstênio e mantidos a 25 °C. Após 24 horas, foram postos em cubetas contendo 10 ml de solução. Cerca de 10 náupilos de artemias foram transferidas da incubação para cada uma das cubetas juntamente com 10 mL de efluente tratado e sem tratar, em concentrações variando de 0 a 100%. Após 24 horas a 25 °C, as mortes foram contabilizadas e registradas.

4.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para este estudo foi escolhido o planejamento experimental de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Este planejamento foi escolhido visando avaliar as variáveis que influenciam o processo de ozonização, determinar seu efeito e poder otimizar o processo. As variáveis selecionadas para a ozonização foram o pH, a concentração do ozônio, concentração inicial do corante, e tempo reacional. O total de ensaios foram 28, determinados pela expressão: 2^n ($2^4 = 16$ pontos fatoriais) + $2n$ ($2 \times 4 = 8$) pontos axiais + 4 (pontos centrais = 4 replicas) (Tabela 4.1).

As variáveis independentes foram codificadas usando-se a Equação 4.1:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} \quad (4.1)$$

Onde x_i é o valor codificado da variável independente i , X_i o valor natural da variável i independente, X_{i0} o valor natural da variável independente no ponto central, e ΔX_i é o espaçamento (diferença entre a média e os valores correspondentes aos níveis, -1 e +1).

Na Tabela 4.1 são apresentados os ensaios com os valores reais e codificados dos fatores.

TABELA 4. 1 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DCCR PARA OZONIZAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

Ensaio	pH X_1	[O ₃] (g _{O₃} ·m ⁻³) X_2	Co (mg·L ⁻¹) X_3	Tempo (min) X_4	Variáveis em valores codificados			
					X_1	X_2	X_3	X_4
1	5	10	15	3	-1	-1	-1	-1
2	5	10	15	7	-1	-1	-1	+1
3	5	10	35	3	-1	-1	+1	-1
4	5	10	35	7	-1	-1	+1	+1
5	5	20	15	3	-1	+1	-1	-1
6	5	20	15	7	-1	+1	-1	+1
7	5	20	35	3	-1	+1	+1	-1
8	5	20	35	7	-1	+1	+1	+1
9	9	10	15	3	+1	-1	-1	-1
10	9	10	15	7	+1	-1	-1	+1
11	9	10	35	3	+1	-1	+1	-1
12	9	10	35	7	+1	-1	+1	+1
13	9	20	15	3	+1	+1	-1	-1
14	9	20	15	7	+1	+1	-1	+1
15	9	20	35	3	+1	+1	+1	-1
16	9	20	35	7	+1	+1	+1	+1
17	3	15	25	5	-2	0	0	0
18	11	15	25	5	+2	0	0	0
19	7	5	25	5	0	-2	0	0
20	7	25	25	5	0	+2	0	0
21	7	15	5	5	0	0	-2	0
22	7	15	45	5	0	0	+2	0
23	7	15	25	1	0	0	0	-2
24	7	15	25	9	0	0	0	+2
25	7	15	25	5	0	0	0	0
26	7	15	25	5	0	0	0	0
27	7	15	25	5	0	0	0	0
28	7	15	25	5	0	0	0	0

Do mesmo modo foi gerado o planejamento experimental para a ozonização catalítica do corante amarelo crepúsculo usando o Delineamento do Composto Central Rotacional. As variáveis em estudo foram o pH, a concentração do ozônio e a concentração inicial do corante e a dosagem do catalisador. O total de ensaios foram 28, determinados pela expressão: 2^n ($2^4 = 16$ pontos de fatores) + $2n$ ($2 \times 4 = 8$) pontos axiais + 4 (pontos centrais = 4 replicas). Na Tabela 4.2 são apresentados os ensaios com os respectivos valores reais e codificados das variáveis em estudo.

TABELA 4.2 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DCCR PARA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

Ensaio	pH X_1	[O ₃] (gO ₃ m ⁻³) X_2	Co (mgL ⁻¹) X_3	Massa catalisador (gL ⁻¹) X_4	Variáveis em valores codificados			
					X_1	X_2	X_3	X_4
1	5	10	17,5	0,25	-1	-1	-1	-1
2	5	10	17,5	0,75	-1	-1	-1	+1
3	5	10	32,5	0,25	-1	-1	+1	-1
4	5	10	32,5	0,75	-1	-1	+1	+1
5	5	20	17,5	0,25	-1	+1	-1	-1
6	5	20	17,5	0,75	-1	+1	-1	+1
7	5	20	32,5	0,25	-1	+1	+1	-1
8	5	20	32,5	0,75	-1	+1	+1	+1
9	9	10	17,5	0,25	+1	-1	-1	-1
10	9	10	17,5	0,75	+1	-1	-1	+1
11	9	10	32,5	0,25	+1	-1	+1	-1
12	9	10	32,5	0,75	+1	-1	+1	+1
13	9	20	17,5	0,25	+1	+1	-1	-1
14	9	20	17,5	0,75	+1	+1	-1	+1
15	9	20	32,5	0,25	+1	+1	+1	-1
16	9	20	32,5	0,75	+1	+1	+1	+1
17	3	15	25	0,5	-2	0	0	0
18	11	15	25	0,5	+2	0	0	0
19	7	5	25	0,5	0	-2	0	0
20	7	25	25	0,5	0	+2	0	0
21	7	15	10	0,5	0	0	-2	0
22	7	15	40	0,5	0	0	+2	0
23	7	15	25	0	0	0	0	-2
24	7	15	25	1	0	0	0	+2
25	7	15	25	0,5	0	0	0	0
26	7	15	25	0,5	0	0	0	0
27	7	15	25	0,5	0	0	0	0
28	7	15	25	0,5	0	0	0	0

A variável de resposta para o estudo da descoloração em ambos os processos foi a taxa de remoção da cor representada pela Equação 4.2

$$\% \text{ Remoção} = \frac{\text{Abs}_o - \text{Abs}_f}{\text{Abs}_o} * 100 \quad (4.2)$$

Onde Abs_o é a absorvância inicial antes do início de processo, e Abs_f a absorvância no tempo determinado.

O modelo polinomial foi ajustado aos dados experimentais (Equação 4.3).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i=1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (4.3)$$

Para a análise de variância ANOVA foi utilizada uma probabilidade de 95% de confiabilidade, o qual foi empregada para conhecer a significância e o efeito das variáveis independentes na remoção da cor por meio do processo de ozonização e ozonização catalítica.

Para a otimização do processo, foi utilizada a função *desirability* do Statística[®], que é uma ferramenta matemática para encontrar os valores ótimos de entrada e saída (resposta) simultaneamente, utilizando os melhores níveis de parâmetros de entrada. O Statística[®] utiliza a abordagem empregada por Derringer e Suich, que primeiro converte a resposta (Y_n) numa função individual *desirability* (d_i), variando numa faixa de 0 a 1. A função *desirability* 1 visa maximizar (Max) e a função *desirability* 0 é para situações não desejáveis ou mínimo (Min). Derringer e Suich propuseram a Equação (4.4) (CALADO e MONTGOMERY, 2003; AZHARUL *et al.*, 2010):

$$d_i = \left(\frac{y-L}{T-L} \right)^s, \quad L \leq y \leq T \quad (4.4)$$

$$d_i = 0, \quad y < L$$

$$d_i = 1, \quad y > T$$

Na equação, L e T são os valores mais baixos e altos, respectivamente, obtidos pela resposta i , e s é o peso.

Após as transformações de todos os pontos de *desirability* individuais para os valores previstos estes são convertidos em função de *desirability* global (D) calculando a sua média geométrica, conforme mostra na Equação (4.5)

$$D = [d_1^{v_1} \times d_2^{v_2} \times \dots \times d_n^{v_n}]^{1/n}, \quad 0 \leq v_i \leq 1 (i = 1, 2, \dots, n), \quad \sum_{i=1}^n v_i = 1 \quad (4.5)$$

onde d_i indica a *desirability* da resposta y_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) e v_i representa a importância das respostas.

Por meio do software *Statistica*[®] foi possível calcular os pontos ótimos usando a função de *desirability*, por meio da opção *Response desirability profiling*.

4.9 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CATALISADOR

A determinação da capacidade de adsorção do catalisador foi realizada no laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS/UFPR). Para a determinação da capacidade de adsorção do catalisador para o corante amarelo crepúsculo, foram realizados dois planejamentos. O primeiro foi utilizado para a obtenção da capacidade de adsorção do catalisador até o tempo de uma hora, que foi o tempo máximo de duração do processo de ozonização catalítica. O segundo planejamento foi utilizado para a obtenção da capacidade de adsorção no tempo de 24 horas. As variáveis e seus níveis foram escolhidos de forma a contemplar as mesmas condições utilizadas na ozonização catalítica (concentração do corante, pH e dosagem do catalisador).

O planejamento escolhido, tanto para o de uma hora como o de 24 horas, foi o fatorial 2^3 com três variáveis (pH, concentração do corante, dosagem do catalisador), com dois níveis (+1, -1) e 4 pontos centrais. Os fatores com seus respectivos níveis se encontram na Tabela 4.3.

TABELA 4. 3 – FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA O PROCESSO E ADSORÇÃO DE 24 h E 1 h.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
pH	3	7	11
Co (mgL ⁻¹)	10	25	40
Dosagem cat. (g)	0,0125	0,025	0,0375

O procedimento experimental foi realizado em uma incubadora com controle de temperatura e agitação (Tecnal TE-421) a uma velocidade constante de 150 min⁻¹ e temperatura de 25 °C. Com o auxílio de uma micropipeta, 50 mL de solução aquosa foram transferidos para erlenmeyers de 125 mL contendo a dosagem definida de catalisador. Em seguida, vedaram-se os frascos com filme de PVC. Após a adsorção, as amostras foram filtradas por meio da membrana 22µm Millipore e a quantificação foi realizada no espectrofotômetro UV-6300 PC (Pró-Análise, Brasil) em um comprimento de onda de 480 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A caracterização quanto à morfologia e composição química do óxido de ferro foi realizada por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

A Figura 5.1 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do óxido de ferro com distintas ampliações. Na Figura 5.1. (a), aumento de 20000x, é possível observar uma distribuição de partículas aciculares. Já na imagem com aumento de 80000x, Figura 5.1 (b), podem ser observados os cristais que apresentam um formato alongado, com superfícies lisas, por vezes apresentando arestas retilíneas. Esta descrição é consistente com a morfologia cristalina acicular a qual é observada comumente em óxidos de ferro e, especialmente, na goetita e hematita (ATKINSON *et al.*, 1968; CORNELL *et al.*, 1983).

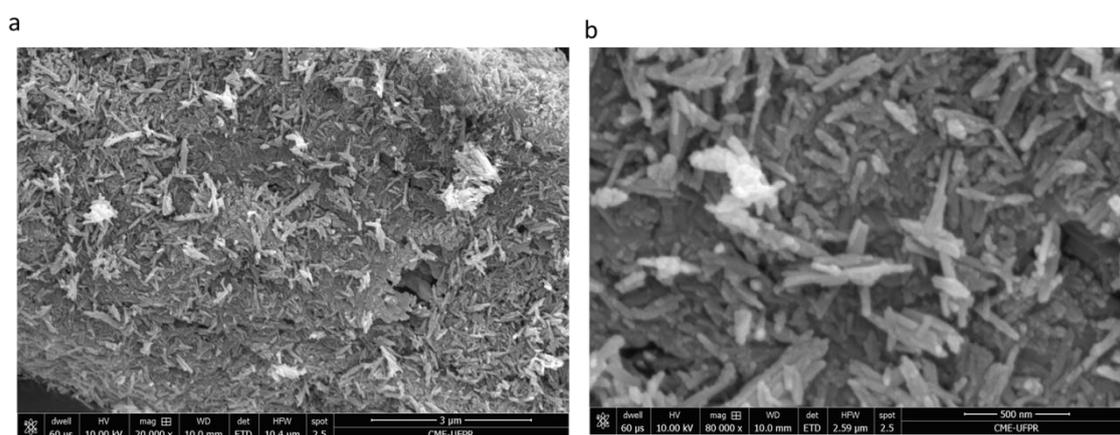


FIGURA 5. 1 – MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ÓXIDO DE FERRO. (A) AUMENTO DE 20000X. (B) AUMENTO DE 80000X

A Tabela 5.1 apresenta a composição elementar do material que foi utilizado como catalisador neste trabalho. Observa-se que os elementos com

maior porcentagem em massa foram o ferro e oxigênio, seguido do carbono, cálcio e enxofre. Em uma menor porcentagem encontra-se o alumínio e silício.

TABELA 5. 1 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO CATALISADOR.

	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5
	massa %				
C	9,0	10,9	39,3	11,7	5,4
O	40,9	36,4	15,4	38,1	39,1
Al	0,4	0,5	0,1	0,6	0,5
Si	0,4	0,6	0,1	0,6	0,4
S	6,5	0,9	0,5	0,5	7,5
Ca	6,6	0,6	0,8	0,3	8,5
Fe	36,2	50,1	43,8	48,2	38,6
Total	100	100	100	100	100

A Figura 5.2 apresenta a difração de raio-x (DRX) do óxido de ferro. Nota-se que o catalisador apresenta um difratograma semelhante à hematita e a goetita. Entretanto, o perfil do difratograma deste catalisador apresenta maior semelhança com a hematita. A Tabela 5.2 corrobora este resultado, observa-se uma maior quantidade de picos presentes no catalisador que coincidem com a hematita. Os outros picos, que não se ajustaram a nenhum dos dois cristais (hematita ou goetita), referem-se à presença de outros minerais presentes no catalisador.

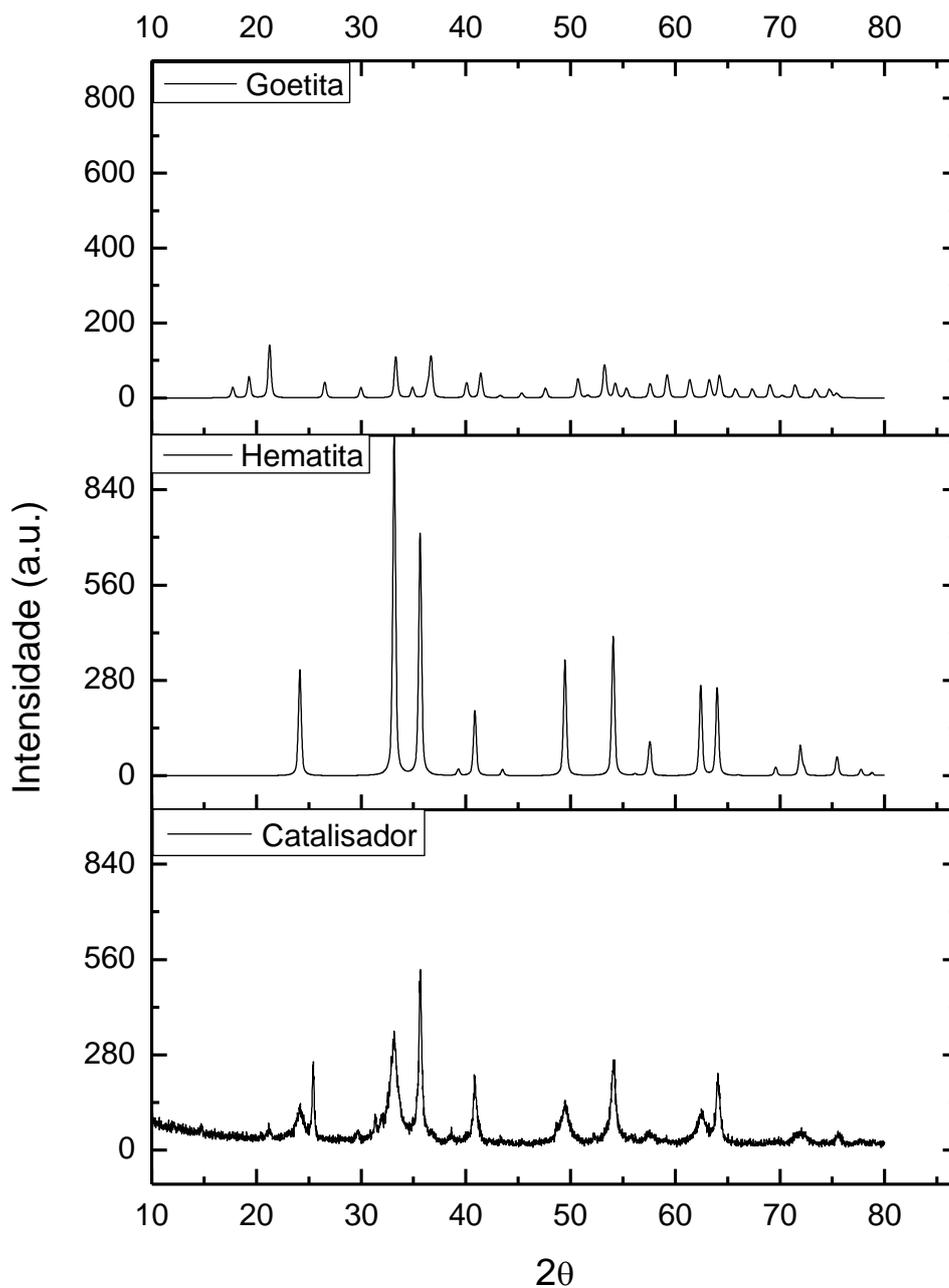


FIGURA 5. 2 – RESULTADO DO DRX DO CATALISADOR E PADRÕES DO GOETITA E HEMATITA.

TABELA 5. 2 – COMPARAÇÃO ENTRE O CATALISADOR E A GOETITA E HEMATITA

2θ	Peso	Largura	Confiança	Coincidência
14,701	17	0,235	98,0%	
21,182	19	0,264	100,0%	Goetita
24,158	49	0,353	100,0%	Hematita
25,418	127	0,230	100,0%	
29,632	18	0,255	100,0%	
31,333	43	0,235	100,0%	
31,917	23	0,219	99,6%	
33,132	130	0,297	100,0%	Hematita
35,647	290	0,240	100,0%	Hematita/ Goetita
38,642	10	0,180	97,3%	
40,861	120	0,261	100,0%	Hematita
43,407	10	0,234	99,3%	Hematita
45,436	7	0,220	95,6%	
49,510	45	0,300	100,0%	Hematita
52,257	17	0,230	100,0%	
54,099	152	0,273	100,0%	Hematita
55,722	10	0,213	97,6%	
62,463	30	0,343	100,0%	Hematita
64,084	125	0,269	100,0%	Hematita /Goetita
75,566	17	0,306	100,0%	Hematita

A Figura 5.3 apresenta as isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio a 77,4 K. Observa-se que as isotermas apresentam comportamento do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC. Este tipo de isoterma de adsorção em que observa-se uma pequena histerese à alta pressão relativa é consistente com a presença de mesoporos e partículas aciculares (GREGG e SING, 1982).

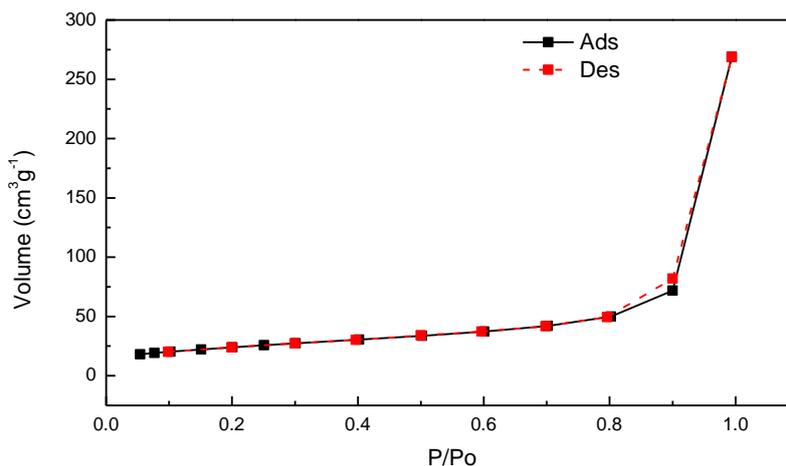


FIGURA 5.3 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO EM ÓXIDO DE FERRO A 77,4 K

A Tabela 5.3 apresenta as características texturais do óxido de ferro utilizado neste trabalho como catalisador. O catalisador apresentou uma área superficial de $86,49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Como a área superficial do óxido de ferro depende das condições nas quais o material foi sintetizado, esta pode variar de $153 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ até $11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; FLORES, 2012; KOSMULSKI et al., 2004).

O volume dos microporos (diâmetro menor que 20 \AA) representa 1,6 % do volume total, o volume dos mesoporos (diâmetro entre 20 \AA e 500 \AA) representa 27,9 % e o volume dos macroporos (diâmetro maior do que 500 \AA) representa 70,5% o que confirma a predominância de mesoporos e macroporos no catalisador.

TABELA 5.3 – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO CATALISADOR

Parâmetros	Unidade	Valores
Área BET	$(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	86,49
Volume total de poros	$(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	0,4110
Volume dos microporos	$(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	0,00646
Volume dos mesoporos	$(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	0,11454
Volume dos macroporos	$(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	0,29
Diâmetro médio dos poros	\AA	192,9

A Tabela 5.4 apresenta a distribuição granulométrica do óxido de ferro. Observa-se que 97,5% das partículas apresenta um diâmetro inferior a 0,044 mm.

TABELA 5. 4 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO ÓXIDO DE FERRO

Malhas (Tyler)	Abertura (mm)	Massa retida (g)	%massa	% Acumulada acima	% Acumulada abaixo
5	4,000	0,00	0,00	0,00	100,00
9	2,000	0,00	0,00	0,00	100,00
16	1,000	0,00	0,00	0,00	100,00
32	0,500	0,44	0,22	0,22	99,78
60	0,250	1,15	0,58	0,80	99,20
115	0,125	0,49	0,25	1,04	98,96
250	0,063	2,02	1,01	2,05	97,95
325	0,044	0,90	0,45	2,50	97,50
<325		195,00	97,50	100,00	0,00

5.2 DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO

A descoloração do corante por meio da ozonização foi rápida e efetiva. A Figura 5.4 (a) apresenta o reator contendo a solução, e a Figura 5.4 (b) apresenta a solução após o processo de ozonização. É possível observar que a remoção visual da cor foi completa, resultando em uma solução virtualmente ausente de cor.

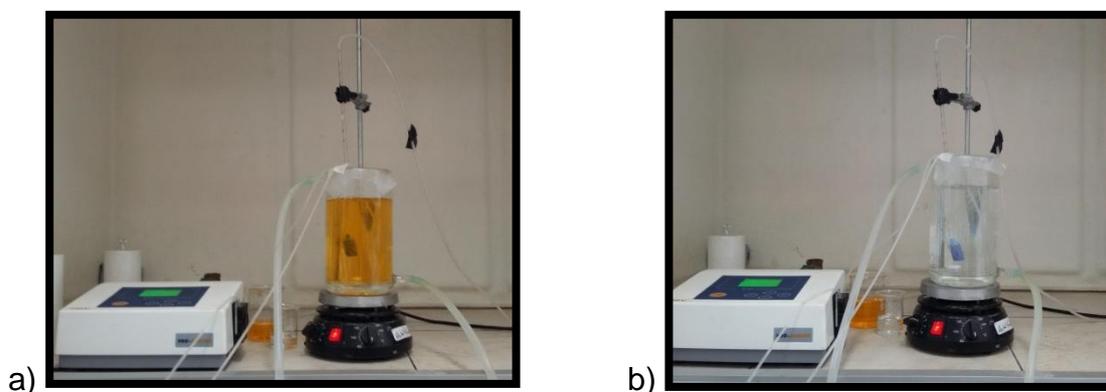


FIGURA 5. 4 – DEGRADAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO (a) INÍCIO E (b) FIM DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO (25°C; 15 g_{O3}.m⁻³; 25 mg.L⁻¹; pH 7)

A seguir serão avaliados os resultados preliminares dos parâmetros que influenciam o processo de ozonização.

a. Efeito da concentração inicial do corante

O efeito da concentração inicial do corante influencia diretamente o tempo para a remoção da cor. É possível observar na Figura 5.5 que com o aumento da concentração inicial do corante: 5 mg.L⁻¹; 25 mg.L⁻¹; 45 mg.L⁻¹ houve um aumento no tempo para a remoção total da cor: 4 min; 9 min; 18 min, respectivamente. Tizaoui e Grima (2011) observaram que o tempo de remoção cresceu proporcionalmente quando a concentração do corante inicial foi incrementando.

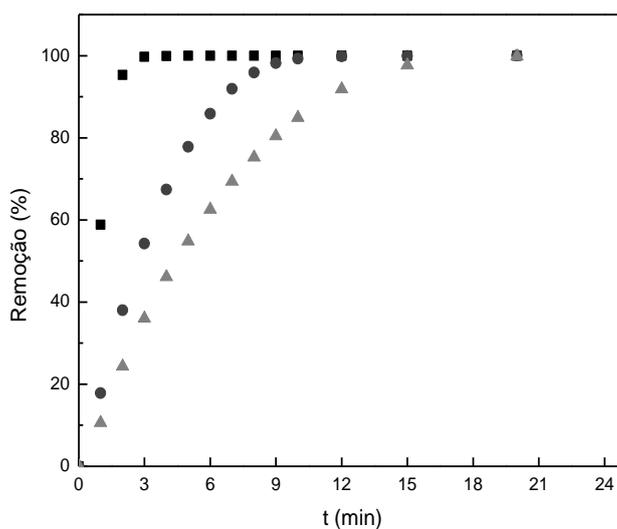


FIGURA 5. 5 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO A 25 °C, pH = 7 E [O₃] = 15 g_{O₃}.m⁻³; (■) 5 mg.L⁻¹; (●) 25 mg.L⁻¹; (▲) 45 mg.L⁻¹.

b. Efeito da concentração do ozônio.

A Figura 5.6 indica que o aumento na dosagem de ozônio promove uma maior formação de agentes oxidativos como os radicais hidroxila e o ozônio

molecular fazendo com que a remoção da cor presente em solução aquosa seja mais rápida. Assim, observa-se que com uma entrada de ozônio de $25 \text{ gO}_3\text{m}^{-3}$ o tempo de remoção é de aproximadamente 7 minutos, enquanto que com $5 \text{ gO}_3\text{m}^{-3}$ o tempo de remoção aumenta para aproximadamente 20 minutos.

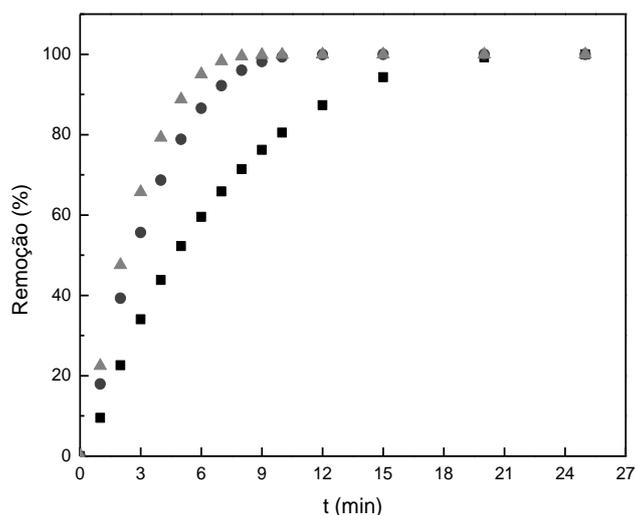


FIGURA 5. 6 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO EM $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 7$ e $\text{Co}= 25 \text{ mg.L}^{-1}$: (■) $5 \text{ gO}_3.\text{m}^{-3}$; (●) $15 \text{ gO}_3.\text{m}^{-3}$; (▲) $25 \text{ gO}_3.\text{m}^{-3}$.

c. Efeito do pH inicial

O pH é um parâmetro que influencia diretamente no processo de ozonização (BELTRAN, 2004). Por meio da Figura 5.7 observa-se que a remoção foi mais rápida em condições básicas (pH 11) o que coincide com outros trabalhos, onde a remoção da cor foi mais efetiva nessas condições (SOARES *et al.*, 2006; LÓPEZ-LÓPEZ *et al.*, 2007; SEVIMLI e SARIKAYA, 2002; TIZAOUI e GRIMA, 2011). Porém, também se observa que a degradação em condições ácidas (pH 3), obteve uma remoção rápida, alcançando a maior descoloração no mesmo tempo que no pH 11 (7 minutos). Existem estudos que reportam que em condições ácidas a remoção da cor foi igual ou superior que em condições alcalinas (ZHANG *et al.*, 2015; WEI CHU e CHI-WAI MA, 2000;

SANTANA *et al.*, 2009; KUSVURAN *et al.*, 2010). Em condições neutras (pH 7) o processo de descoloração foi mais lento.

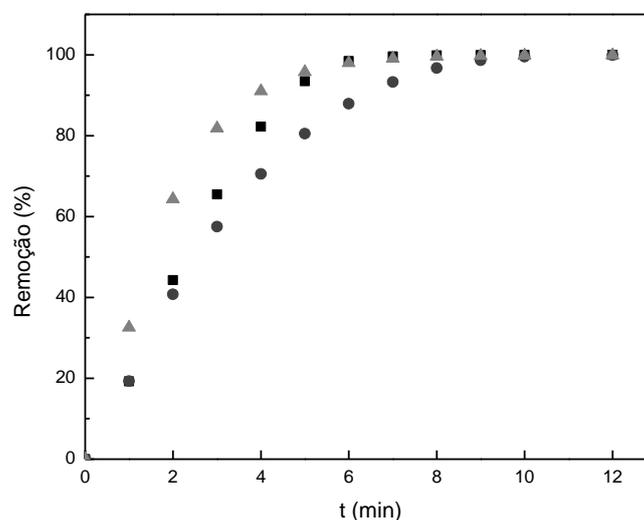


FIGURA 5.7 – EFEITO DO pH NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO A 25 °C, $[O_3] = 15 \text{ g}_{O_3} \cdot \text{m}^{-3}$ e $C_0 = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$: (■) pH= 3; (●) pH= 7; (▲) pH= 11.

5.2.1 Otimização do Processo de Ozonização do corante

A Tabela 5.5. apresenta a matriz de Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR) com os resultados da remoção da cor (variável resposta) por meio da ozonização, para cada um dos ensaios. Os fatores (pH, concentração de ozônio, concentração inicial da cor e tempo) são apresentados com seus valores reais e codificados.

TABELA 5.5 – MATRIZ DO DCCR E RESPOSTA DA REMOÇÃO DA COR POR MEIO DA OZONIZAÇÃO.

Ensaio	pH X_1	[O ₃] (g _{O₃} .m ⁻³) X_2	Co (mg.L ⁻¹) X_3	Tempo (min) X_4	Remoção da cor %
1	5(-1)	10(-1)	15(-1)	3(-1)	59,8
2	5(-1)	10(-1)	15(-1)	7(+1)	91,7
3	5(-1)	10(-1)	35(+1)	3(-1)	34,0
4	5(-1)	10(-1)	35(+1)	7(+1)	71,6
5	5(-1)	20(+1)	15(-1)	3(-1)	80,6
6	5(-1)	20(+1)	15(-1)	7(+1)	100,0
7	5(-1)	20(+1)	35(+1)	3(-1)	42,5
8	5(-1)	20(+1)	35(+1)	7(+1)	79,9
9	9(+1)	10(-1)	15(-1)	3(-1)	65,1
10	9(+1)	10(-1)	15(-1)	7(+1)	96,5
11	9(+1)	10(-1)	35(+1)	3(-1)	40,5
12	9(+1)	10(-1)	35(+1)	7(+1)	75,5
13	9(+1)	20(+1)	15(-1)	3(-1)	79,9
14	9(+1)	20(+1)	15(-1)	7(+1)	100,0
15	9(+1)	20(+1)	35(+1)	3(-1)	51,8
16	9(+1)	20(+1)	35(+1)	7(+1)	88,6
17	3(-2)	15(0)	25(0)	5(0)	93,5
18	11(+2)	15(0)	25(0)	5(0)	95,7
19	7(0)	5(-2)	25(0)	5(0)	52,2
20	7(0)	25(+2)	25(0)	5(0)	85,8
21	7(0)	15(0)	5(-2)	5(0)	100,0
22	7(0)	15(0)	45(+2)	5(0)	54,8
23	7(0)	15(0)	25(0)	1(-2)	17,9
24	7(0)	15(0)	25(0)	9(+2)	98,2
25	7(0)	15(0)	25(0)	5(0)	77,5
26	7(0)	15(0)	25(0)	5(0)	78,8
27	7(0)	15(0)	25(0)	5(0)	80,5
28	7(0)	15(0)	25(0)	5(0)	76,1

A Tabela 5.6 apresenta a análise estatística dos fatores e a combinação deles visando determinar quais foram estatisticamente significativos na remoção da cor no processo de ozonização. O valor de $P < 0,05$ indica que o fator tem um efeito significativo sobre a variável de remoção da cor.

TABELA 5.6 – ANÁLISE DE FATORES SIGNIFICATIVOS E SEUS COEFICIENTES DE REGRESSÃO NA OZONIZAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(4)	p	Estimativas por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Media	46,31	7,44	6,22	*0,00837	22,63	70,00
(1) pH (L)	-12,98	1,73	-7,48	*0,00495	-18,50	-7,46
pH (Q)	0,92	0,10	9,65	*0,00236	0,62	1,23
(2) O ₃ (L)	5,58	0,66	8,47	*0,00345	3,48	7,68
O ₃ (Q)	-0,11	0,02	-7,08	*0,00581	-0,16	-0,06
(3) Co (L)	-1,85	0,31	-5,90	*0,00971	-2,85	-0,85
Co (Q)	-0,01	0,00	-1,58	0,21250	-0,02	0,01
(4) tempo (L)	21,11	1,57	13,46	*0,00089	16,11	26,10
tempo (Q)	-1,36	0,10	-14,21	*0,00075	-1,66	-1,05
pH(L) O ₃ (L)	-0,02	0,05	-0,45	0,68453	-0,17	0,13
pH(L) Co(L)	0,06	0,02	2,54	0,08486	-0,02	0,13
pH(L) tempo(L)	-0,05	0,12	-0,41	0,71258	-0,42	0,33
O ₃ (L) Co(L)	-0,10	0,01	-0,82	0,47158	-0,04	0,02
O ₃ (L) tempo(L)	-0,14	0,05	-2,96	0,05954	-0,29	0,01
Co(L) tempo(L)	0,14	0,02	5,88	*0,00983	0,06	0,21

*Fatores significativos ($p < 0,05$)

Os resultados obtidos indicam que os termos lineares e quadráticos do tempo de reação, da concentração de ozônio e do pH inicial foram estatisticamente significativos, assim como o termo linear da concentração inicial da cor. A combinação entre os fatores de concentração inicial e tempo foi a única estatisticamente significativo.

O diagrama de Pareto (Figura 5.8) apresenta o efeito que cada variável significativa tem sobre a remoção da cor. Os resultados sugerem que o tempo, a concentração inicial da solução e a dosagem de ozônio são os fatores que afetam significativamente a descoloração do corante. O termo linear do pH e a

combinação entre o tempo e a concentração inicial do corante, possuem um efeito menos significativo sobre a variável resposta.

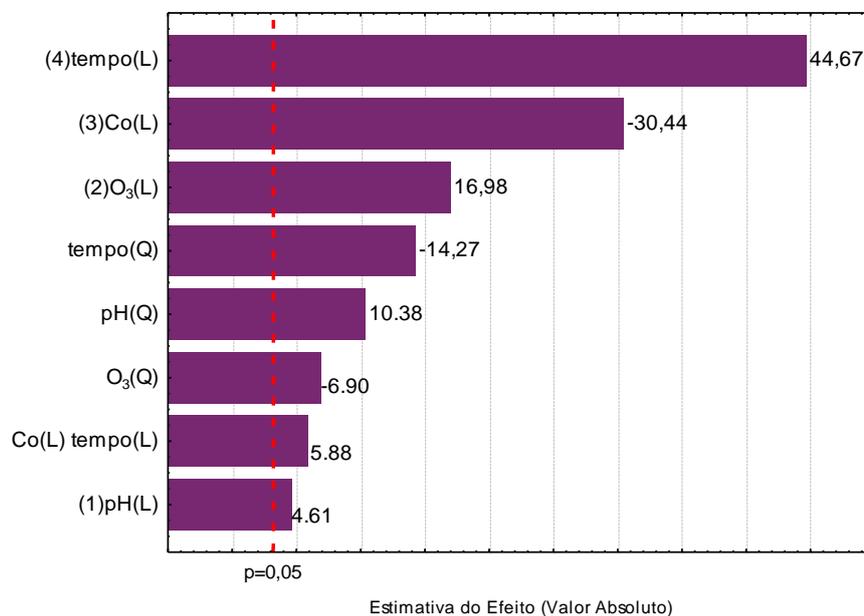


FIGURA 5. 8 – DIAGRAMA DE PARETO, EFEITOS DOS FATORES SIGNIFICATIVOS NA REMOÇÃO DA COR POR MEIO DA OZONIZAÇÃO.

O modelo quadrático foi ajustado aos dados experimentais dos fatores considerados significativos na descoloração do corante (Eq. 5.1.) utilizando o software Statistic® 7.0:

$$Y = 46,31 - 12,57x_1 + 0,96x_1^2 + 4,37x_2 - 0,1x_2^2 - 1,85x_3 + 18,32x_4 - 1,32x_4^2 + 0,14x_3x_4 \quad (5.1.)$$

Onde Y é a variável resposta, o qual representa a % da remoção da cor, x_1, x_2, x_3 e x_4 são os valores codificados do pH, da concentração do ozônio, da concentração inicial do corante e do tempo, respectivamente.

O modelo empírico obtido para a remoção da cor apresenta coeficientes de determinação R^2 e $R^2_{ajustado}$ de 0,975 e 0,964, respectivamente, indicando que o modelo explica 97,5% da variação das respostas (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

Na Tabela 5.7 se observa que o $F_{calculado}$ (89,538) é maior que o $F_{tabelado}$ ($F_{(8;19;0,05)} = 2,48$) o que indica que existe uma regressão linear. Neste estudo,

os 5 pontos centrais foram utilizados para o cálculo do erro puro, se o modelo não se ajustar bem aos dados experimentais, este será significativo. Neste caso, com relação à remoção da cor do corante Amarelo Crepúsculo, a falta de ajuste não foi significativa em relação ao erro puro, indicando boa resposta ao modelo.

TABELA 5. 7 – ANÁLISE DE ANOVA PARA A RESPOSTA DO MODELO QUADRÁTICO

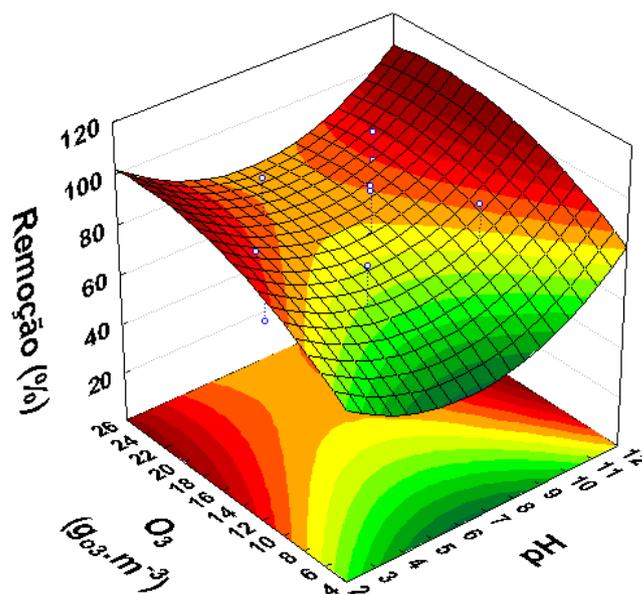
Fatores	Soma de Quadrados	GL	Quadrados Médios	F _{calc}	p
Regressão	12730,64	8	1591,33	89,538	0,000000
Desvios da regressão	337,68	19	17,77		
Falta de ajuste	327,15	16	20,447	5,822	0,086085
Erro Puro	10,54	3	3,512		
Total	13310,43	27			

R²=0,97463; R² Ajustável= 0,96395

A superfície de resposta permite prever a eficiência da remoção da cor para os diferentes valores das variáveis testadas, e as curvas de contorno ajudam a identificar o tipo de interação entre as variáveis (MONTGOMERY, 2001). Cada curva de contorno representa um infinito número de combinações de duas variáveis quando as outras variáveis se encontram constantes nos valores dos pontos centrais.

Na Figura 5.9 se apresenta a interação entre o pH e a concentração do ozônio quando a concentração inicial do corante e o tempo são constantes, e estão nas condições do ponto central (25 mgL⁻¹; 5 min). É possível observar que em relação ao pH, a maior remoção se deu em condições alcalinas e ácidas qual também se viu anteriormente no estudo preliminar do efeito do pH. Também torna-se evidente que a maior concentração de ozônio proporcionou maior remoção do corante. As curvas de contorno permitiram visualizar melhor os níveis ou regiões ótimas do pH e do dosagem do ozônio para a descoloração. A partir de 15 gO₃.m⁻³ em pH 3 e 11, já se encontram na região de descoloração alta.

a



b

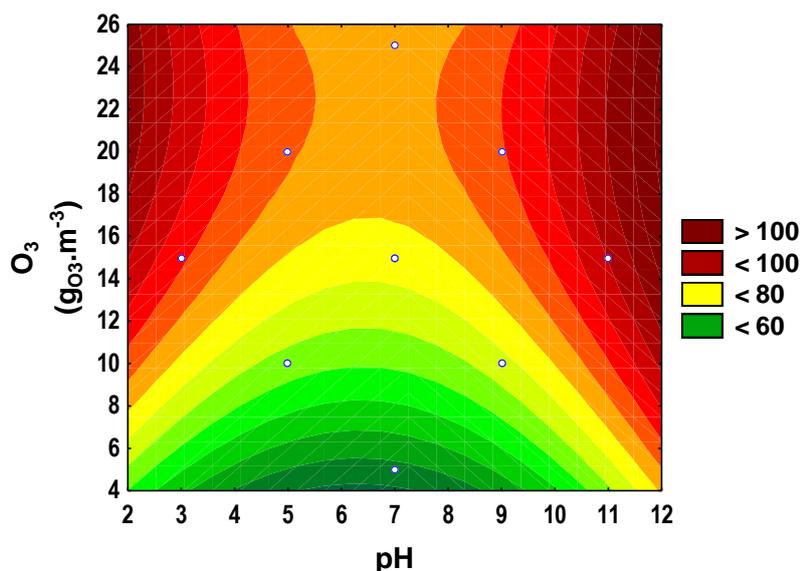
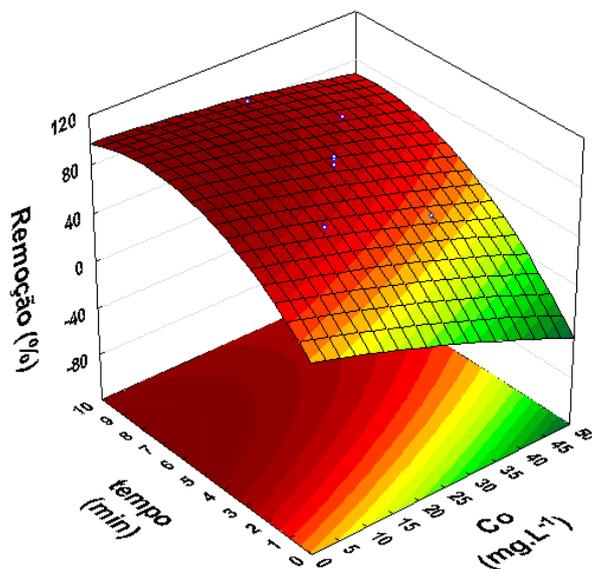


FIGURA 5.9 – (a) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA QUE RELACIONA A CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO, pH E PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO CORANTE (b) CURVAS DE CONTOURNO ENTRE O pH E A CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO, CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L⁻¹ E TEMPO 5 min.

Na Figura 5.10 (a) observa-se a superfície de resposta que relaciona o tempo e a concentração inicial da solução contendo o corante e na Figura 5.10 (b) as curvas de contorno da interação entre o tempo e a concentração inicial do corante. Quando o pH e a concentração do ozônio estão sobre as condições do ponto central (pH 7, 15 g_{O₃}.m⁻³) observa-se que as regiões ótimas se encontram quando concentração inicial é menor e o tempo de reação é mais

alto. A partir do tempo de reação de 5 minutos, já se observa uma remoção próxima a 100%.

a.



b.

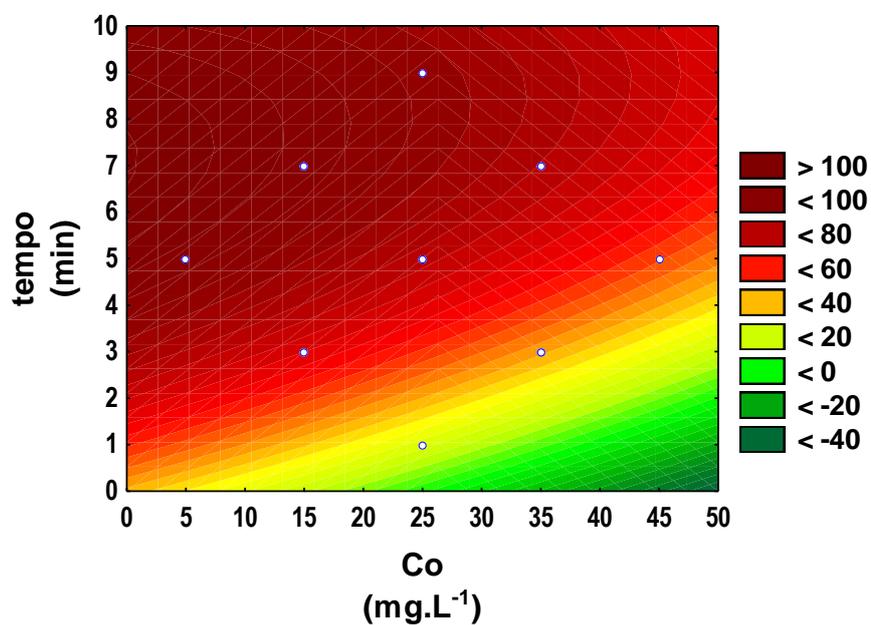


FIGURA 5. 10 – (a) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA QUE RELACIONA A REMOÇÃO DA COR, O TEMPO E A CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO CONTENDO O CORANTE; (b) CURVAS DE CONTORNO ENTRE O TEMPO E A CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE ($\text{pH } 7, 15 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$).

Para a validação do modelo, as condições ótimas escolhidas foram obtidas usando o software Statistica® por meio da opção *Response desirability profiling* o qual é um método matemático com a finalidade de encontrar os valores ótimos dos parâmetros de entrada e de saída (variável resposta).

A Figura 5.11 apresenta o valor do ponto ótimo da variável resposta (remoção da cor de 99,64%) e as condições operacionais que levam a este valor ótimo: pH 11; concentração de ozônio 25 $\text{g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$; concentração inicial de corante 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; tempo 9 min.

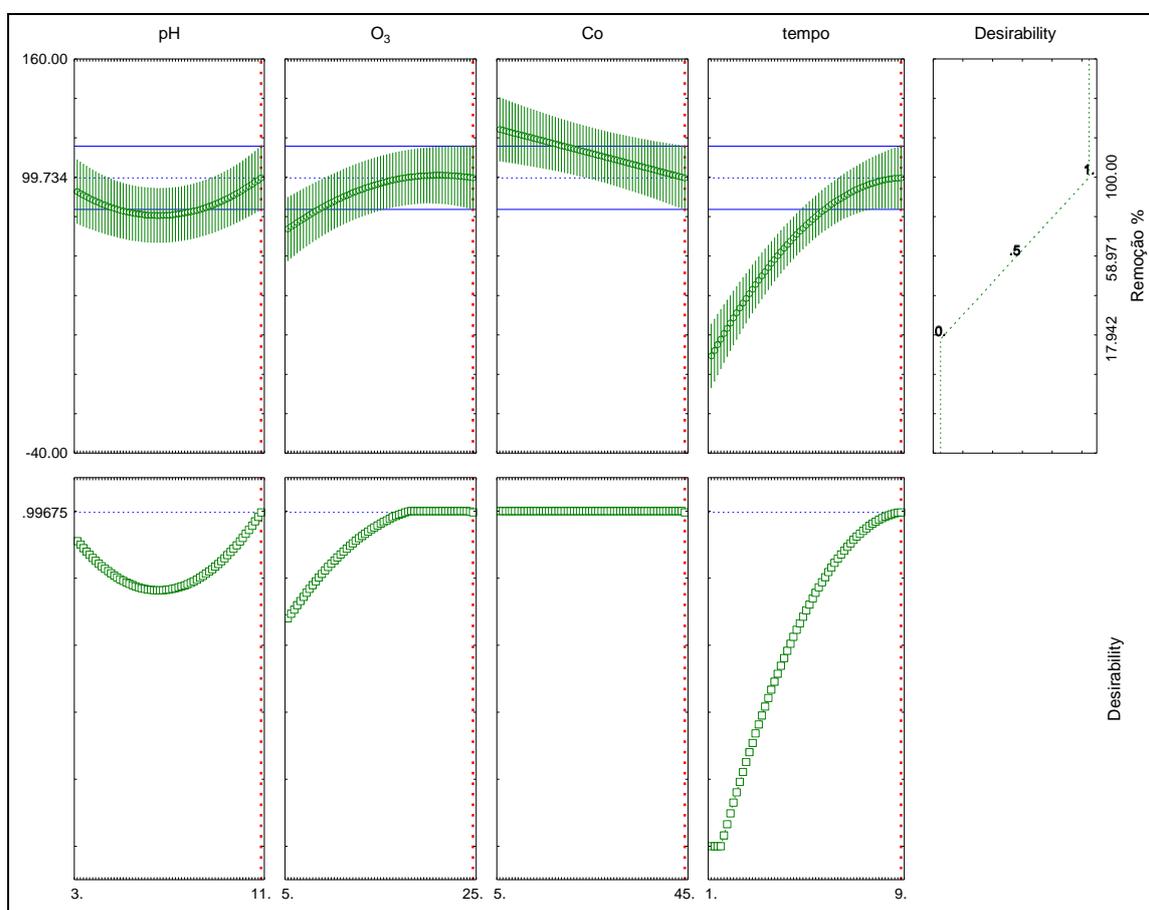


FIGURA 5.11 – PARÂMETROS ÓTIMOS DE ENTRADA E DE SAÍDA (VARIÁVEL DE RESPOSTA) PARA O PROCESSO DE OZONIZAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.

Os parâmetros ótimos obtidos de entrada e saída foram pH 11; concentração de ozônio 25 $\text{g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$; concentração inicial de corante 45 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; tempo 9 min. Estes parâmetros ótimos de entrada foram utilizados para a

realização de ensaios experimentais resultando um experimento com aproximadamente 99,3 % de remoção da cor o qual corrobora com o resultado predito pelo modelo quadrático empírico de 99,7%. O desvio entre a remoção experimental e predito pelo modelo foi pequeno (0,4) e este desvio foi menor do que o valor do erro experimental (2,17), validando assim a equação empírica obtida.

Observa-se por meio da Figura 5.12 que a partir de 9 minutos a descoloração do corante é de cerca de 100%. Entretanto, a Figura 5.13 que apresenta a varredura do comprimento de onda do corante durante o processo de ozonização, indica que apesar da ausência do pico cromóforo na região do visível ainda é possível observar picos na região UV. Segundo FRANCO *et al.* (2008) existe uma diferença entre a descoloração e a degradação total do corante, sendo que a descoloração ocorre facilmente por ozonização quando o grupo cromóforo é removido. Entretanto, existem produtos remanescentes que ficam muitas vezes estáveis na solução. Logo, a descoloração é só o primeiro passo no processo de degradação do corante.

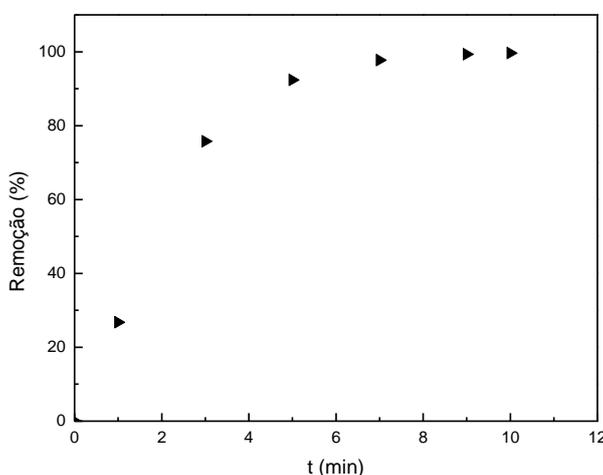


FIGURA 5. 12 – REMOÇÃO DA COR NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA UM TEMPO DE 9 MINUTOS (pH 11; CONCENTRAÇÃO INICIAL DO OZÔNIO $25 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

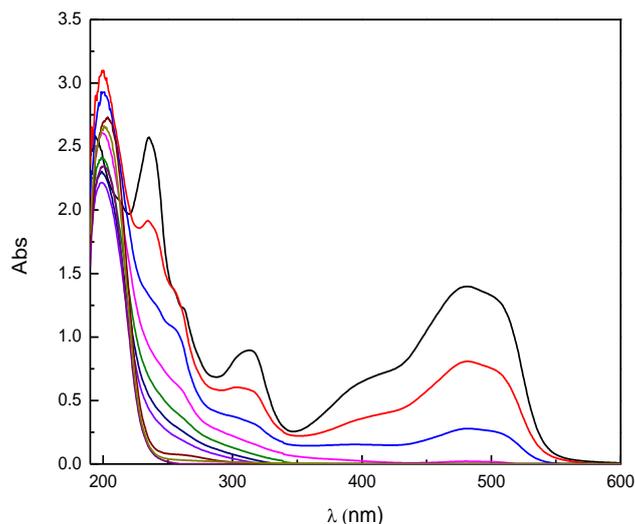


FIGURA 5. 13 – VARREDURAS DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS – 1 min — 3 min — 6 min — 9 min — 12 min — 15 min — 20 min — 30 min — 40 min — 60 min (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45 mg.L⁻¹; CONCENTRAÇÃO INICIAL DO OZÔNIO 25g_{O₃}.m⁻³, 60 min).

A presença do pico próximo a 200 nm pode indicar a formação de produtos intermediários que podem ser ácidos (razão pela qual o pH diminui), cetonas, aminas e outros (WU *et al.*, 2008; TIZAOUI e GRIMA, 2011; HAMID, 2007). Koch e colaboradores (2002) após o processo de ozonização de um azo corante, identificou como principais produtos o sulfato, nitrato, formiato e oxalato.

Visando avaliar a degradação do corante, ao final do processo de ozonização no ponto ótimo, foram realizadas as análises da remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e do Carbono Orgânico Total (COT) (Figuras 5.14 e 5.15).

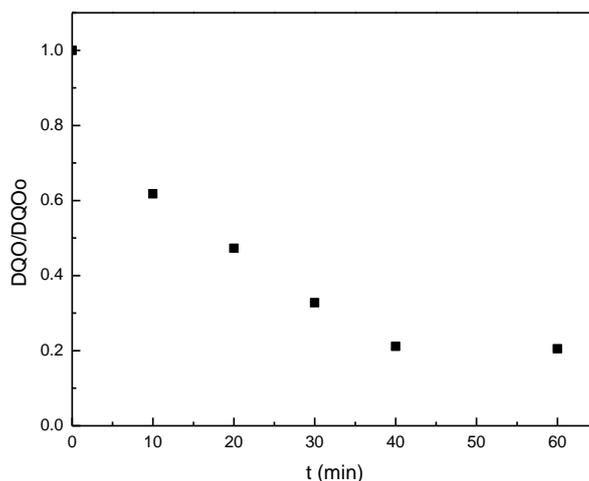


FIGURA 5. 14 – REMOÇÃO DO DQO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 11; CONCENTRAÇÃO INICIAL DO OZÔNIO $25 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; CONCENTRAÇÃO FINAL DO OZÔNIO DISSOLVIDO $1,615 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 60 min, $\text{DQO}_{\text{inicial}} 75,806 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

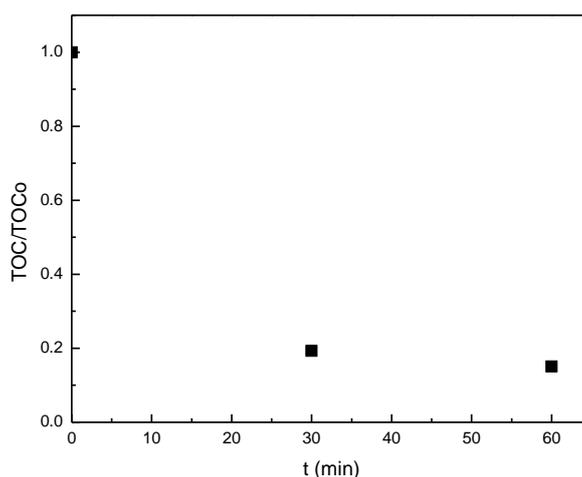


FIGURA 5. 15 – REMOÇÃO DO TOC DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; CONCENTRAÇÃO INICIAL DO OZÔNIO $25 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$, 60 min, $\text{TOC}_{\text{inicial}} 94,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Os resultados obtidos indicaram uma degradação de DQO e COT de aproximadamente 80% e 85% respectivamente, após uma hora de tratamento. Na remoção de DQO observa-se que a maior degradação ocorre nos primeiros 10 minutos de reação (40% de degradação), em seguida reduz até cerca de 80% nos 40 min, mantendo-se constante até atingir os 60 minutos. Isto indica que durante os 10 primeiros minutos de reação onde a solução encontrava-se virtualmente ausente de cor, a degradação do corante ainda não tinha sido

completa. O COT apresentou um comportamento semelhante, indicando que a partir de aproximadamente 30 minutos os valores não são alterados.

Também foram avaliadas as condições que forneceram menores porcentagens de descoloração, obtidas utilizando a função *desirability* (Apêndice 1), pH 7; concentração de ozônio $5 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$; $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e 4 minutos.

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam a remoção da cor durante a ozonização e a varredura do comprimento de onda durante o processo de ozonização, respectivamente.

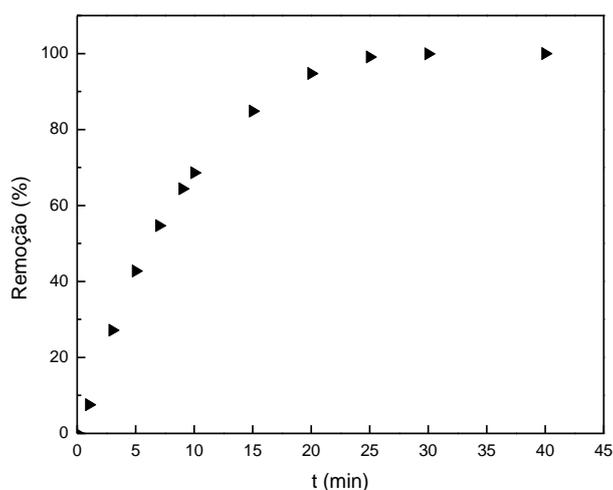


FIGURA 5.16 – REMOÇÃO DA COR DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 7; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OZÔNIO $5 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$; CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO DE $1,613 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$, CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

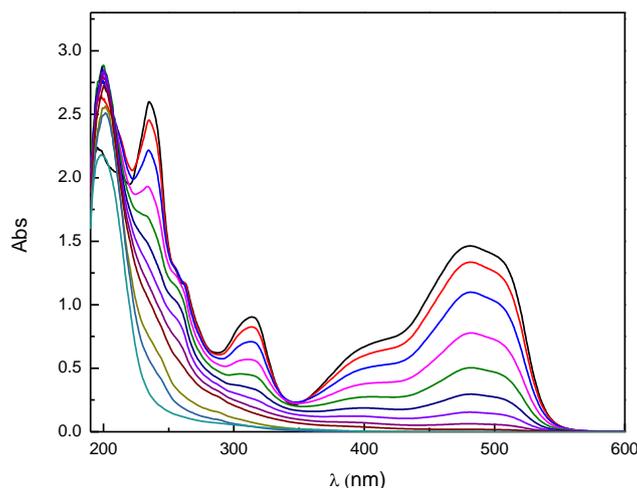


FIGURA 5. 17 – VARREDURAS DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO – 0 min — 1 min — 3 min — 6 min — 9 min — 12 min — 15 min — 20 min — 30 min — 40 min — 60 min (pH 7; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OZÔNIO $5 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$; CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO DE $1,613 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$, CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Como se observa na Figura 5.16 a descoloração de 100% da solução ocorre em aproximadamente 30 minutos. Entretanto, na Figura 5.17 observa-se que a eliminação do pico da região do visível (480 nm) é mais demorada, assim como os picos encontrados na região UV, em comparação com os resultados obtidos na condição ótima. A formação dos produtos intermediários obtidas ao final do processo de ozonização foi semelhante ao obtido nas condições ótimas, pois se observa um pico de absorbância próxima no comprimento próximo de 200 nm, após 60 minutos de ozonização.

A degradação do corante (DQO e COT) para a remoção da cor são observadas nas Figuras 5.18 e 5.19 que apresentam a remoção da DQO e do COT, respectivamente. Observa-se pelas Figuras que os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos nas condições ótimas, 81% de remoção de DQO e 78% de remoção do COT. Essa tendência indica que as condições ótimas obtidas por meio do modelo nos permitiram otimizar apenas o processo de descoloração do corante.

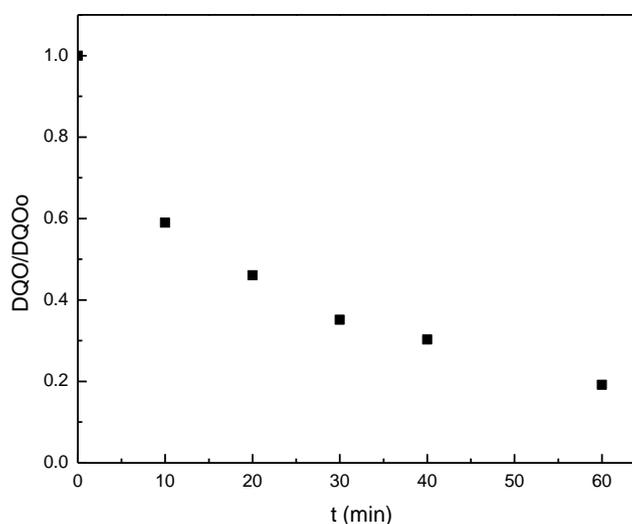


FIGURA 5. 18 – REMOÇÃO DO DQO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 7; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45mg.L^{-1} ; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OZÔNIO $5\text{ gO}_3.\text{m}^{-3}$, CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO DE $1,208\text{ gO}_3.\text{m}^{-3}$, TEMPO 60 min; $\text{DQO}_{\text{inicial}} 75,806\text{ mg.L}^{-1}$).

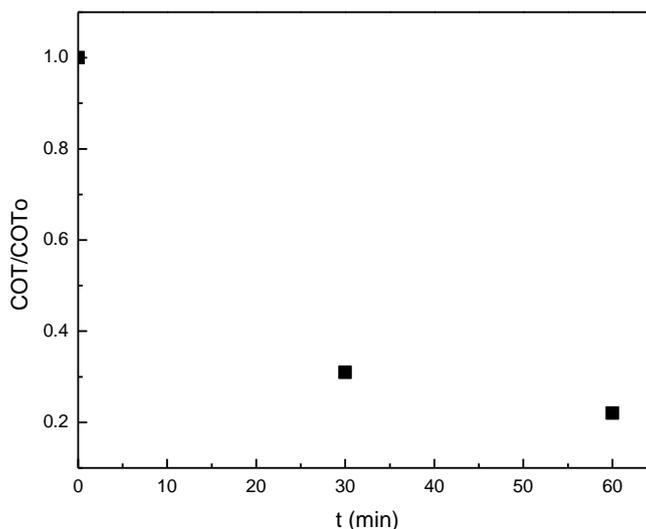


FIGURA 5. 19 – REMOÇÃO DO TOC DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO (pH 7; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 45 mg.L⁻¹; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OZÔNIO 5 g_{O₃}.m⁻³, CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO DE 1,208 g_{O₃}.m⁻³, TEMPO 60 min; TOC_{inicial} 94,9 mgL⁻¹).

Os resultados obtidos permitiram otimizar o processo de descoloração da solução de corante. Entretanto, observou-se que para a degradação do corante podem ser utilizadas condições aonde é possível trabalhar com uma menor concentração de ozônio e pH mais ameno, obtendo resultados de degradação similares aos obtidos nas condições ótimas de descoloração.

5.3 DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

A Figura 5.20 (a) apresenta o reator contendo a solução com o corante e o catalisador (cor avermelhado) antes do processo e a Figura 5.20 (b) apresenta a solução após o processo de ozonização catalítica. A cor da solução após o processo foi completamente removida, restando apenas a coloração do catalisador. Por isso, para todas as análises, a solução foi filtrada utilizando as membranas PVDF de 22 µm para a remoção do catalisador.

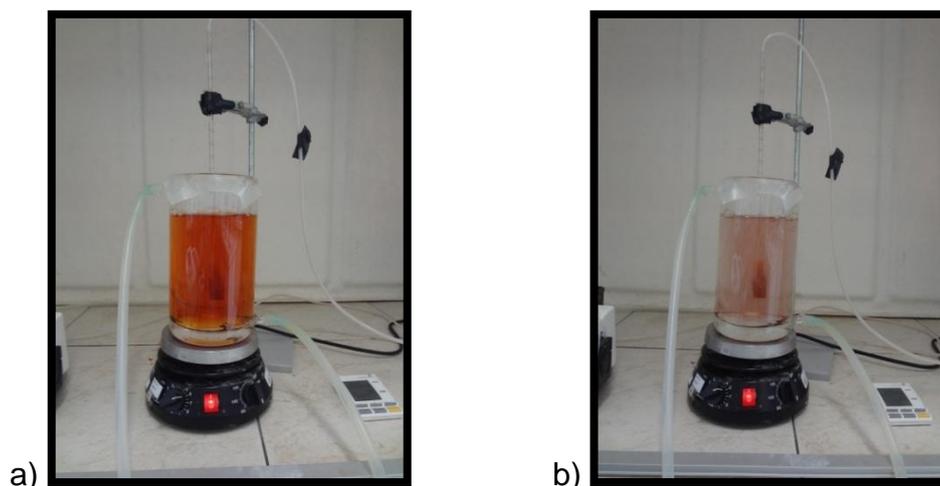


FIGURA 5. 20 – DEGRADAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO: (a) ANTES DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA E (b) APÓS O PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (25 °C; 15 g_{O₃} m⁻³; 25 mg.L⁻¹; pH 7; 0,5 g catalisador).

- a. Efeito do pH inicial, concentração do ozônio, concentração inicial do corante

As Figuras 5.21 5.22 e 5.23 apresentam o comportamento das variáveis pH, concentração do ozônio e a concentração inicial do corante durante a remoção da cor do corante amarelo crepúsculo por ozonização catalítica. Como se observa, o efeito destas variáveis foi similar as encontradas na ozonização sem o catalisador (Figuras 5.5, 5.6 e 5.7).

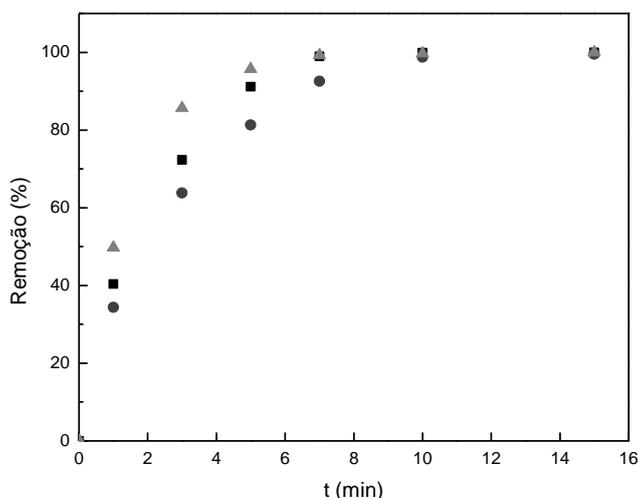


FIGURA 5. 21 – EFEITO DO pH NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA A 25 °C, [O₃] = 15 g_{O₃}.m³ e C_o = 25 mg.L⁻¹: (■) pHo= 3; (●) pHo= 7; (▲) pHo= 11.

Assim como na ozonização não catalítica, durante o processo de ozonização catalítica a cinética de descoloração do corante foi mais rápida no pH 11 e pH 3. A cinética mais lenta foi obtida utilizando o pH 7. No trabalho de Moussavi e Mahmoudi (2009) também foi avaliada uma ampla faixa de pH para a descoloração do corante vermelho reativo 198. Os resultados obtidos corroboraram com a tendência observada neste trabalho.

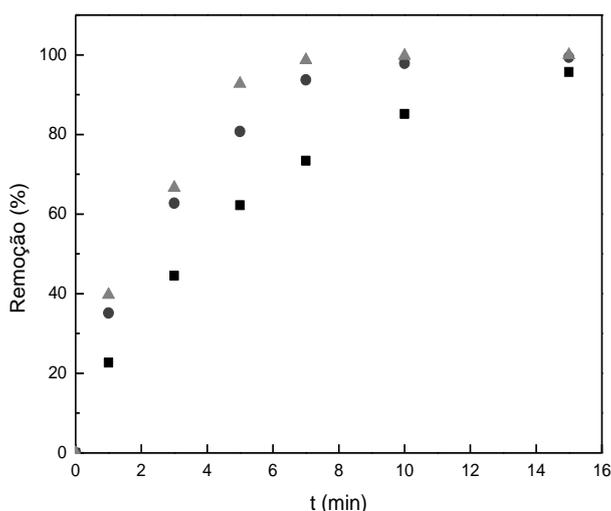


FIGURA 5. 22 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO NA DESCOLORAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO EM 25 °C, pH= 7 e $C_o = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{cat.}} = 0,5\text{g}$ (■) $5 \text{ gO}_3\text{m}^3$ (●) $15 \text{ gO}_3\text{m}^3$ (▲) $25 \text{ gO}_3\text{m}^3$.

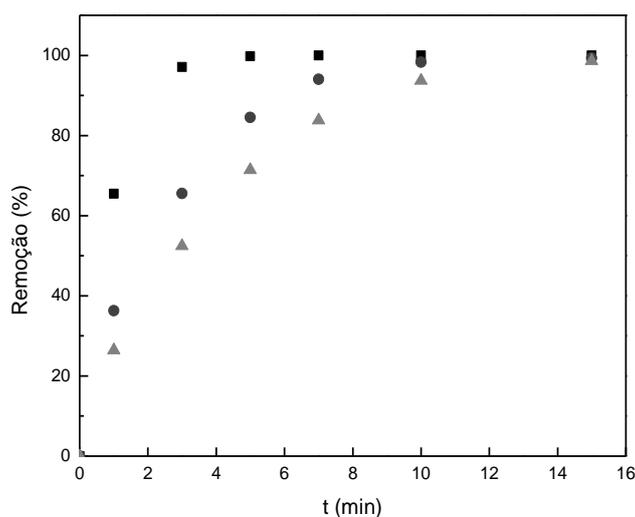


FIGURA 5. 23 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE NA REMOÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO A 25 °C, pH = 7 E $[\text{O}_3] = 15 \text{ gO}_3.\text{m}^{-3}$: (■) 10 mg.L^{-1} ; (●) 25 mg.L^{-1} ; (▲) 40 mg.L^{-1} .

A cinética de descoloração foi mais rápida quando a concentração de ozônio foi maior, e a concentração do corante foi menor.

b. Efeito da dosagem do catalisador

Na Figura 5.24 é avaliado o efeito do catalisador no processo de ozonização em duas condições diferentes.

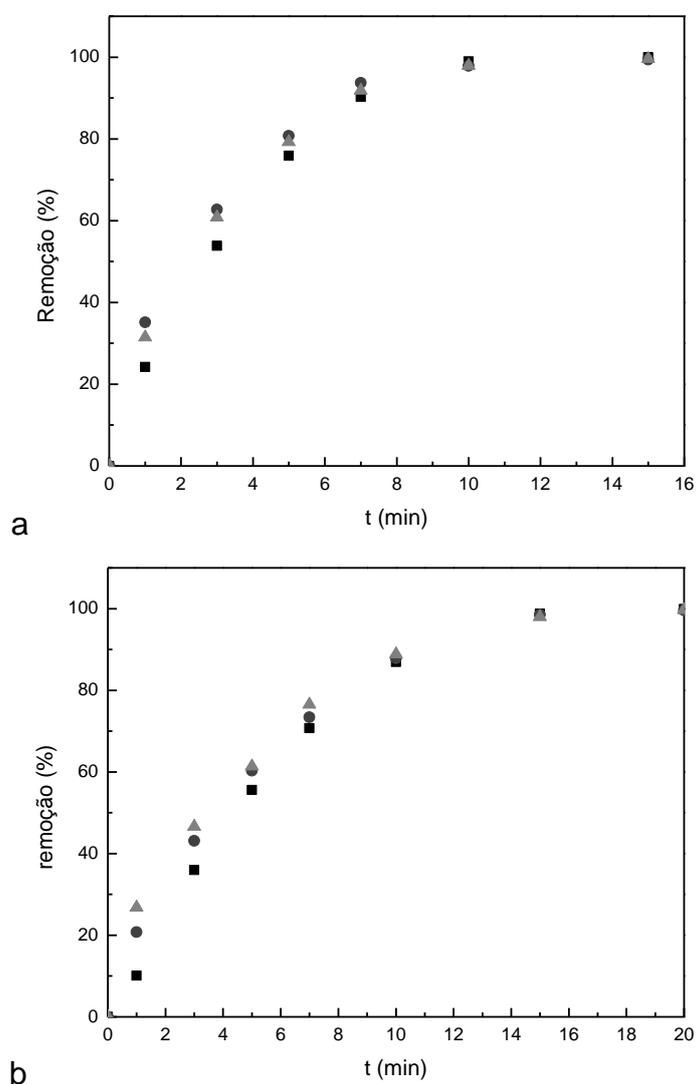


FIGURA 5. 24 – EFEITO DA MASSA DO CATALISADOR NA DESCOLORAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO O CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR OZONIZAÇÃO A 25 °C. (a) pH 7, [O₃] 15 g_{O₃}·m⁻³, CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg·L⁻¹: (■) SEM CATALISADOR; (●) 0,5 g; (▲) 1g. (b) pH 5 e [O₃] 10 g_{O₃}·m⁻³, CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 32,5 mg·L⁻¹: (■) SEM CATALISADOR; (●) 0,25g; (▲) 0,75g.

Em geral se observou que o efeito do catalisador foi pequeno, nas condições avaliadas neste trabalho. Nos primeiros minutos é possível observar o efeito positivo do catalisador no processo de descoloração.

Na Figura 5.24 (a) se observa que o aumento da massa catalisador no processo (0,5g e 1,0g) não alterou significativamente o resultado de descoloração. Tendência semelhante foi obtida por NOGUEIRA (2014) na análise de COT. Segundo Carbajo *et al.* (2007) e Chen *et al.* (2013) existe uma dosagem ótima para as reações catalíticas, e uma dosagem muito alta do catalisador pode inibir as colisões entre os radicais hidroxila e os compostos orgânicos (HOU *et al.*, 2013).

Na figura 5.24 (b) também se observa uma pequena diferença na descoloração na presença ou ausência do catalisador. Entretanto, nessas condições o aumento na massa do catalisador (0,25 g para 0,75 g) alterou de forma significativa a descoloração. É importante ressaltar que a dosagem do catalisador depende significativamente do tipo de catalisador, dos reagentes e das condições da reação (MOUSSAVI e MAHMOUDI, 2009). Neste caso, a concentração de ozônio foi menor e a concentração inicial do corante foi maior, por tanto, se precisou de maior geração de radicais para a oxidação, e por isso, o incremento da dosagem do catalisador favoreceu o processo nesta condição.

5.3.1 Otimização do processo de Ozonização Catalítica do corante

Na ozonização catalítica foram realizados 25 ensaios e 3 repetições do ponto central para avaliar o efeito dos parâmetros, as condições otimizadas afim de obter um modelo empírico que descreva a remoção da cor por meio da ozonização catalítica.

A Tabela 5.8 apresenta os valores reais e os codificados dos parâmetros escolhidos no planejamento e a variável resposta, que foi a remoção da cor. Neste sistema os parâmetros em estudo foram o pH, concentração do ozônio, concentração inicial do corante e massa do catalisador. Neste caso o tempo foi fixado em 5 minutos. Pode-se observar que os resultados obtidos foram eficientes, obtendo descolorações de 60% até 99% em um tempo de 5 minutos.

TABELA 5. 8 – MATRIZ DO DCCR E VARIÁVEL RESPOSTA DA REMOÇÃO DA COR EM 5 MINUTOS POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

Ensaio	pH X_1	[O ₃](gO ₃ .m ⁻³) X_2	Co (mg.L ⁻¹) X_3	m cat. (g.L ⁻¹) X_4	Remoção da cor %
1	5(-1)	10(-1)	17,5(-1)	0,25(-1)	85,69
2	5(-1)	10(-1)	17,5(-1)	0,75(+1)	80,93
3	5(-1)	10(-1)	32,5(+1)	0,25(-1)	60,33
4	5(-1)	10(-1)	32,5(+1)	0,75(+1)	61,41
5	5(-1)	20(+1)	17,5(-1)	0,25(-1)	97,60
6	5(-1)	20(+1)	17,5(-1)	0,75(+1)	98,15
7	5(-1)	20(+1)	32,5(+1)	0,25(-1)	71,10
8	5(-1)	20(+1)	32,5(+1)	0,75(+1)	74,88
9	9(+1)	10(-1)	17,5(-1)	0,25(-1)	86,52
10	9(+1)	10(-1)	17,5(-1)	0,75(+1)	85,73
11	9(+1)	10(-1)	32,5(+1)	0,25(-1)	64,38
12	9(+1)	10(-1)	32,5(+1)	0,75(+1)	67,12
13	9(+1)	20(+1)	17,5(-1)	0,25(-1)	94,98
14	9(+1)	20(+1)	17,5(-1)	0,75(+1)	96,54
15	9(+1)	20(+1)	32,5(+1)	0,25(-1)	82,67
16	9(+1)	20(+1)	32,5(+1)	0,75(+1)	79,00
17	3(-2)	15(0)	25(0)	0,5(0)	91,17
18	11(+2)	15(0)	25(0)	0,5(0)	95,71
19	7(0)	5(-2)	25(0)	0,5(0)	62,23
20	7(0)	25(+2)	25(0)	0,5(0)	92,73
21	7(0)	15(0)	10(-2)	0,5(0)	99,75
22	7(0)	15(0)	40(+2)	0,5(0)	71,44
23	7(0)	15(0)	25(0)	0(-2)	75,86
24	7(0)	15(0)	25(0)	1(+2)	79,27
25	7(0)	15(0)	25(0)	0,5(0)	82,09
26	7(0)	15(0)	25(0)	0,5(0)	84,49
27	7(0)	15(0)	25(0)	0,5(0)	81,28
28	7(0)	15(0)	25(0)	5(0)	81,33

A Tabela 5.9 apresenta os coeficientes de cada um dos parâmetros analisados.

TABELA 5.9 – ANÁLISE DE FATORES SIGNIFICATIVOS E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO NA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(3)	p	Estimativas por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	118,732	10,912	10,881	*0,002	84,006	153,457
(1) pH (L)	-9,290	1,429	-6,500	*0,007	-13,839	-4,741
pH (Q)	0,568	0,077	7,380	*0,005	0,323	0,813
(2) O ₃ (L)	3,249	0,544	5,972	*0,009	1,518	4,981
O ₃ (Q)	-0,069	0,012	-5,578	*0,011	-0,108	-0,030
(3) Co (L)	-2,483	0,375	-6,624	*0,007	-3,676	-1,290
Co (Q)	0,006	0,005	1,009	0,387	-0,012	0,023
(4) m _{cat} (L)	19,964	9,973	2,002	0,139	-11,774	51,701
m _{cat} (Q)	-27,148	4,927	-5,510	*0,012	-42,829	-11,467
pH (L) O ₃ (L)	-0,025	0,038	-0,652	0,561	-0,145	0,095
pH (L) Co (L)	0,100	0,025	3,983	*0,028	0,020	0,180
pH (L) m _{cat} (L)	-0,102	0,754	-0,136	0,901	-2,503	2,298
O ₃ (L) Co (L)	0,010	0,010	0,995	0,393	-0,022	0,042
O ₃ (L) m _{cat} (L)	0,198	0,302	0,656	0,559	-0,762	1,158
Co (L) m _{cat} (L)	0,246	0,201	1,223	0,308	-0,394	0,886

*Fatores significativos ($p < 0,05$)

Os resultados apresentados na Tabela 5.9 indicam que o pH e a concentração do ozônio são parâmetros significativos, tanto o termo linear e o quadrático, a concentração inicial do corante foi significativo somente no termo linear e a massa do catalisador foi significativo somente no termo quadrático. A única interação significativa foi referente ao pH e a concentração inicial do corante.

No gráfico de Pareto (Figura 5.25) são apresentados os efeitos das variáveis significativas com seus valores. Como se observa, a concentração inicial do corante e a concentração do ozônio são variáveis significativas no processo de descoloração. A concentração inicial do corante tem um efeito negativo (quanto maior sua presença, menor a descoloração) e a concentração de ozônio tem um efeito positivo (quanto maior sua quantidade, maior a descoloração). As outras variáveis tem um efeito um pouco menor, porém todas elas são representativas estatisticamente na ozonização catalítica.

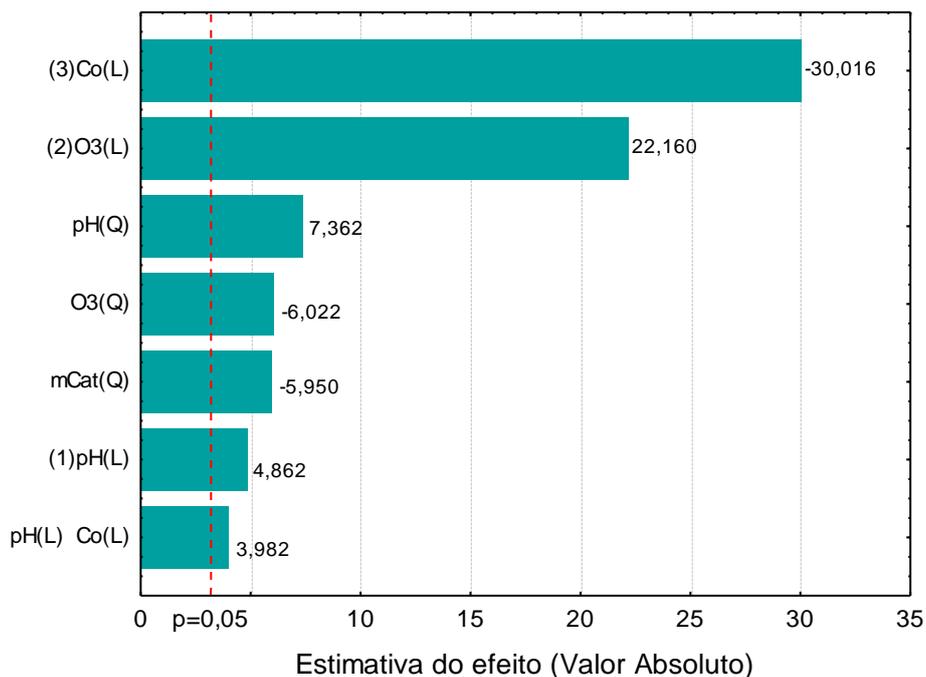


FIGURA 5. 25. GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS DOS FATORES MAIS SIGNIFICATIVOS

Uma vez descartadas as variáveis não significativas, um modelo quadrático foi ajustado aos dados experimentais (Equação 5.2). Onde Y representa a variável de resposta de remoção da cor, representada em %; e x_1 , x_2 , x_3 , x_4 são as variáveis independentes codificadas que representam o pH, concentração de ozônio, concentração inicial do corante e massa do catalisador

$$Y = 121,57 - 10,65x_1 + 0,64x_1^2 + 3,10x_2 - 0,06x_2^2 - 1,93x_3 - 0,63x_4^2 - 0,10x_3x_1 \quad (5.2)$$

A Tabela 5.10 apresenta os resultados da ANOVA para remoção da cor. Os resultados obtidos indicam que o modelo pode ser usado para fins preditivos, uma vez que o mesmo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,95 e um coeficiente ajustável de 0,93.

O teste F mostrou que o valor de $F_{\text{Calculado}} = 55,907$ é maior que o valor $F_{\text{Tabelado}} (2,51)$, aproximadamente 22,6 vezes, representando uma boa adequação do modelo proposto aos dados experimentais. Além disso, a falta

de ajuste não foi significativa com relação ao erro puro ($0,12 > 0,05$), permitindo com isso indicar que a expressão polinomial é capaz de prever estatisticamente a remoção da cor por meio da ozonização catalítica.

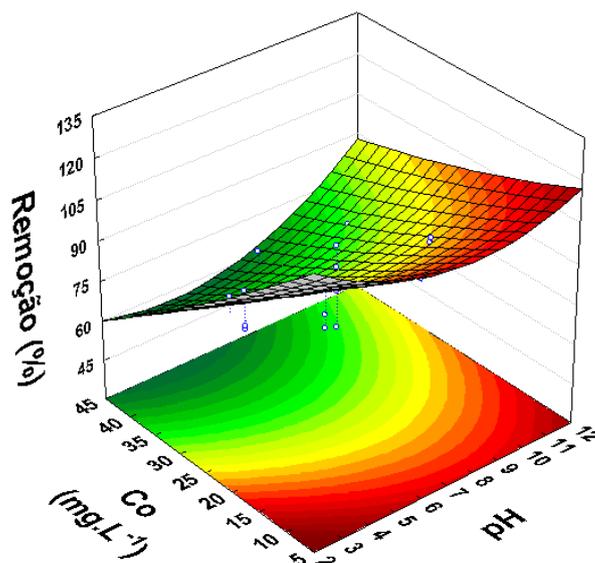
TABELA 5. 10 ANÁLISE ANOVA E TESTE PARA FALTA DE AJUSTE DO MODELO PARA A REMOÇÃO DA COR POR MEIO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.

Fatores	Suma de Quadrados	GL	Quadrados Médios	F	p
Regressão	3544,82	7	506,403	55,907	0,000000
Desvios da regressão	181,169	20	9,058		
Falta de ajuste	174,340	17	10,255	4,5055	0,120191
Erro Puro	6,828	3	2,276		
Total	3788,978	27			

$R^2 = 0,95219$; R^2 ajustável = 0,93545

A Figura 5.26 apresenta a superfície de resposta 5.26 (a) da remoção da cor em função da interação entre o pH e a concentração inicial do corante. Neste gráfico as outras variáveis (concentração do ozônio e massa do catalisador) se encontram constantes (ponto central: 25 mg.L^{-1} , 0,5 g). As curvas de contorno 5.26 (b) permitem visualizar as regiões que nos fornecem os maiores valores de descoloração. No caso do pH, é possível observar que a região ótima encontra-se nos valores ácidos e básicos. Em relação a concentração inicial do corante, observa-se que a descoloração é maior quanto menor o valor da concentração. Estas tendências foram similares aos obtidos na ozonização convencional.

a



b

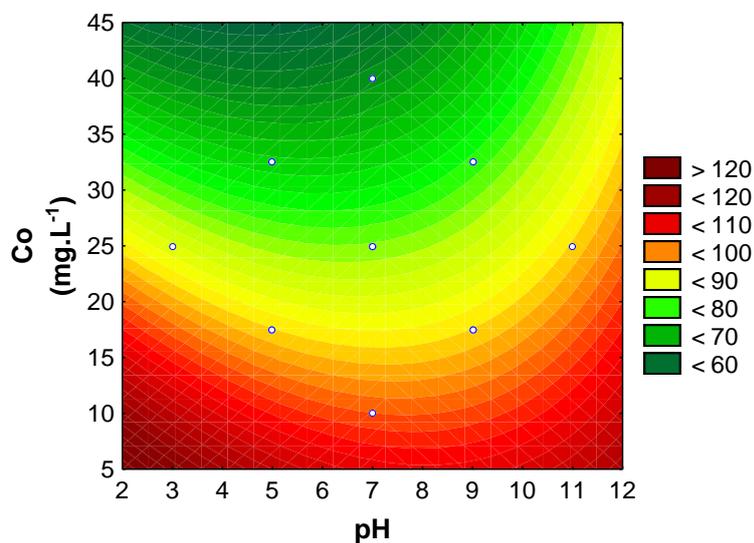
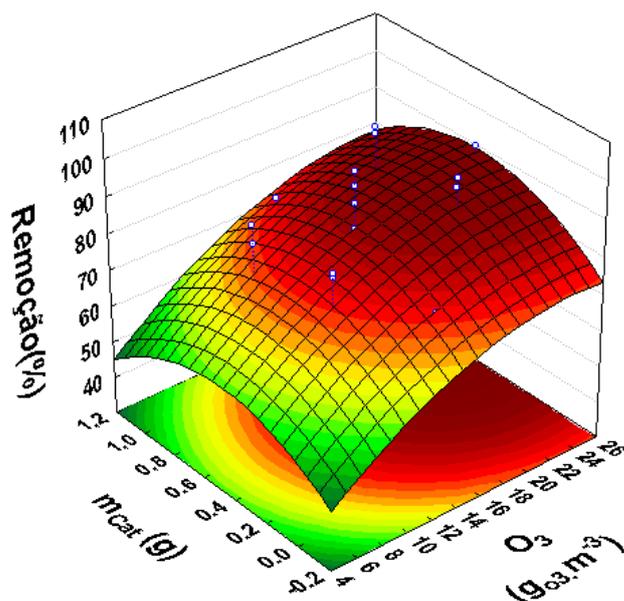


FIGURA 5. 26 – a) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA QUE RELACIONA O pH, A CONCENTRAÇÃO INICIAL CONTENDO O CORANTE E A REMOÇÃO DO CORANTE; b) CURVAS DE CONTORNO ENTRE O pH E A CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE ($15 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$, $m_{\text{cat}} 0,5 \text{ g}$).

Na Figura 5.27 se visualiza a interação entre as variáveis da concentração do ozônio e a massa do catalisador na superfície de resposta 5.27 (a) e nas curvas de contorno 5.27 (b) para a remoção da cor. É possível observar que as regiões ótimas se encontram nas regiões de maior concentração de ozônio. Observa-se também que a variação na dosagem do catalisador não apresenta um efeito significativo, somente a sua presença favorece a descoloração do corante.

a



b

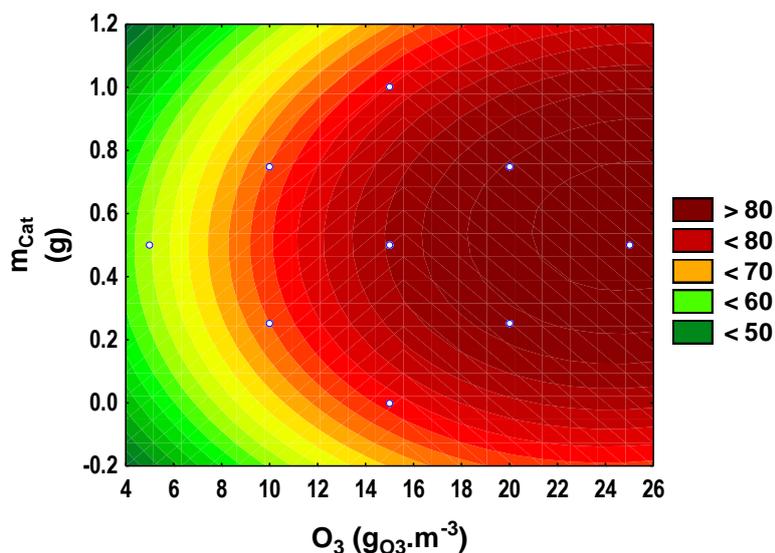


FIGURA 5. 27 – (a) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA QUE RELACIONA A REMOÇÃO DA COR, A CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO E A MASSA DO CATALISADOR. (b) CURVAS DE CONTORNO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO E A MASSA DO CATALISADOR (pH 7, 25 mg.L⁻¹)

Para a validação do modelo quadrático para a remoção da cor por meio da ozonização catalítica foram utilizadas as condições ótimas fornecidas pelo software Statistica® por meio da opção *Response desirability profiling*.

A Figura 5.28 apresenta o valor do ponto ótimo da variável resposta (remoção da cor 100%) e as condições operacionais para a obtenção desta

resposta: pH 11; concentração de ozônio 25 $\text{g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$; concentração do corante 26,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do catalisador 0,5 g.

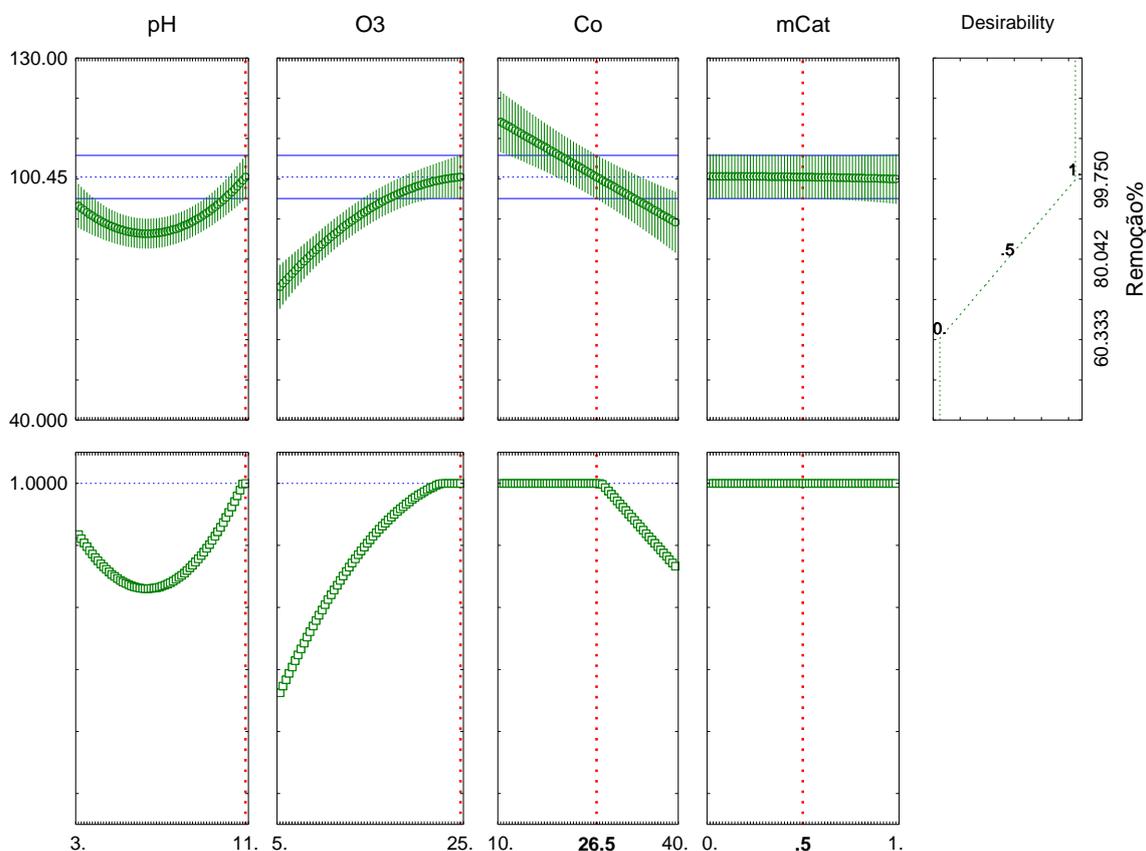


FIGURA 5. 28 – REPRESENTAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS NA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

As condições ótimas operacionais foram utilizadas para realizar a validação do modelo empírico proposto. O resultado experimental obtido foi de 96,77 % (Figura 5.29) e a comparação com o resultado teórico (99,75 % de descoloração) resultou com um desvio de 3,02. Desta forma, foi possível otimizar o processo e validar a equação empírica para a descoloração do colorante amarelo crepúsculo por meio da ozonização catalítica.

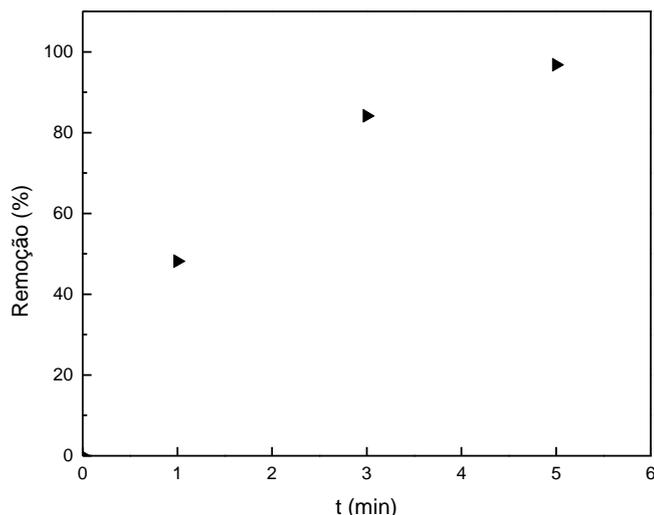


FIGURA 5.29 – REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS (pH 11; $26,5 \text{ mgL}^{-1}$; $25 \text{ gO}_3\text{m}^{-3}$, $0,5 \text{ g mcat.}$)

A Figura 5.30 apresenta as varreduras em diferentes intervalos de tempo durante a ozonização catalítica. Nesta Figura é possível observar o decréscimo do pico correspondente a cor no espectro visível (480 nm) assim como a remoção dos outros picos da faixa UV. Em 5 minutos de reação, se observa que o pico está quase desaparecido (absorbância próxima de zero) na região do visível, e os picos presentes no UV também apresentam uma grande diminuição (de 1,3 a 0,5 de absorbância, aproximadamente). Entretanto, a formação dos intermediários podem ser observados na região de 200 nm.

A descoloração muitas vezes, como foi dito anteriormente, não representa a degradação completa do corante. Os radicais hidroxila e agentes oxidantes inicialmente atacam os grupos azo e abrem a ligação $-\text{N}=\text{N}-$, este tipo de ligação é mais facilmente destruída que as estruturas aromáticas (Wu *et al.*, 2008).

A Figura 5.30 indica que após 60 minutos de reação o pico próximo a região de 200 nm, formado durante os primeiros minutos da ozonização catalítica, tem uma redução de 60% aproximadamente. Logo, os resultados obtidos demonstram que para uma degradação maior do corante, é necessário incrementar o tempo de reação. Pois, ainda que a cor esteja completamente ausente é necessário degradar os produtos intermediários ou os que foram convertidos em produtos não tóxicos e de difícil degradação.

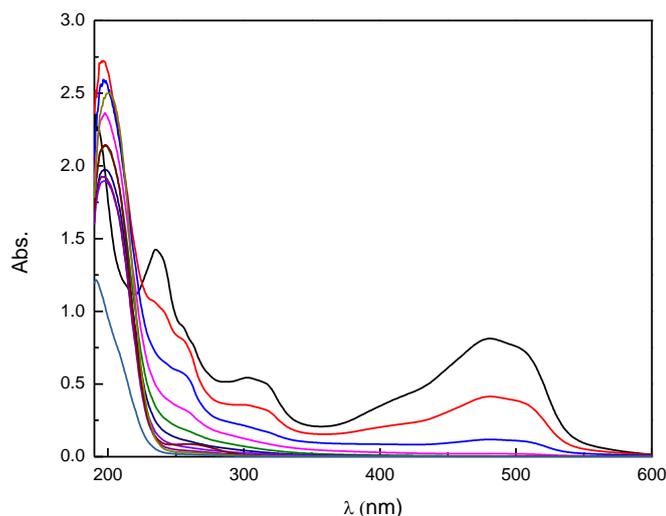


FIGURA 5. 30 – ESPECTRO DE VARREDURA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS – 0 min — 1 min — 3 min — 5 min — 7 min — 10 min — 15 min — 20 min — 30 min — 40 min — 60 min (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L^{-1} ; $25 \text{ g}_{\text{O}_3}.\text{m}^{-3}$, TEMPO 60 min, MASSA DO CATALISADOR 0,5 g).

Visando avaliar a degradação do corante nos pontos ótimos foram realizados as análises da remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e do Carbono Orgânico Total (COT) (Figuras 5.31 e 5.32).

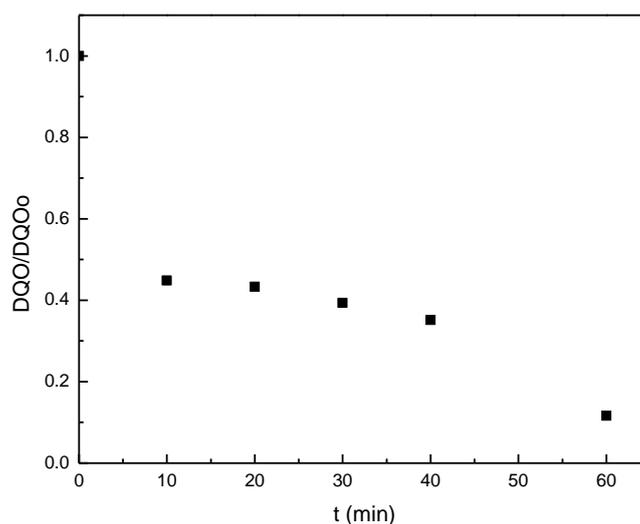


FIGURA 5. 31 – REMOÇÃO DO DQO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $26,5 \text{ mg.L}^{-1}$; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO $25 \text{ g}_{\text{O}_3}.\text{m}^{-3}$, CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO $1,550 \text{ mg.L}^{-1}$, MASSA DO CATALISADOR 0,5 g, TEMPO 60 min, $\text{DQO}_{\text{inicial}} 35,229 \text{ mg.L}^{-1}$)

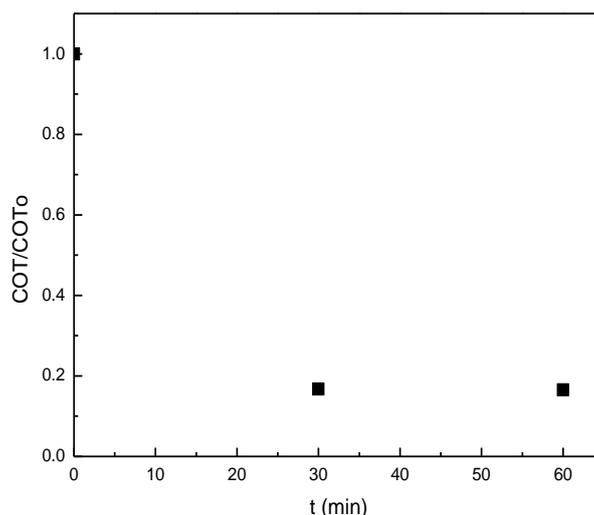


FIGURA 5. 32 – REMOÇÃO DO TOC DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 11; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $26,5 \text{ mg.L}^{-1}$; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO $25 \text{ gO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$, CONCENTRAÇÃO FINAL DE OZÔNIO DISSOLVIDO $1,550 \text{ mg.L}^{-1}$, MASSA DO CATALISADOR $0,5 \text{ g}$, TEMPO DE REAÇÃO 60 min , $\text{TOC}_{\text{inicial}} 57,992 \text{ m.gL}^{-1}$).

Os resultados obtidos apresentaram uma elevada degradação da DQO e do COT presente na solução. Houve uma degradação da DQO em torno de 94,7% e do COT em torno de 85%, após 60 minutos de reação. Apesar da presença do catalisador não afetar significativamente na descoloração, o mesmo exerceu um papel importante no processo de redução da DQO, uma vez que sem a presença do catalisar obteve-se uma redução da DQO em torno de 80%.

Para a ozonização catalítica também foram avaliadas as condições que forneceram menor porcentagem de descoloração: pH 5,5; concentração de ozônio $15 \text{ gO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$; concentração de corante de 40 mg.L^{-1} e massa do catalisador de 1 g . Observa-se na Figura 5.33 que a remoção da cor nos primeiros 5 minutos de reação foi de aproximadamente 60%, e a remoção completa foi alcançada em 15 minutos de reação.

A Figura 5.34 que apresenta o espectro do corante durante o processo de ozonização catalítica, indicando um comportamento similar às obtidas nas condições ótimas. Observa-se uma redução dos picos na região visível e UV e o aparecimento de um pico na região de 200 nm , indicando a formação de produtos intermediários. Em 60 minutos de reação existe uma degradação

destes produtos demonstrada pela redução de aproximadamente 63% da absorvância.

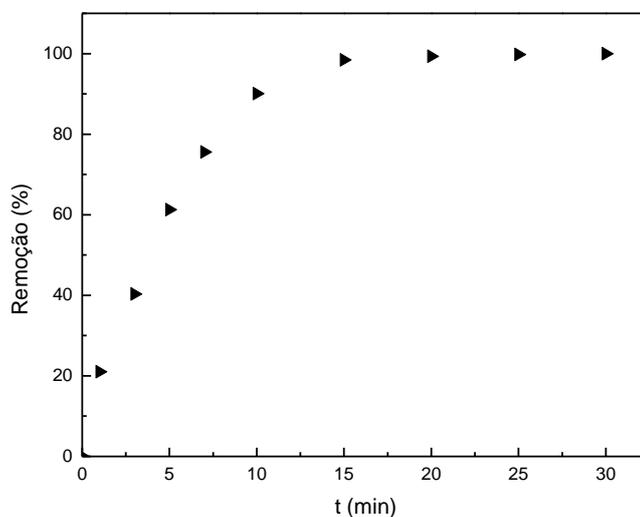


FIGURA 5.33 – REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 5; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 40 mg.L⁻¹; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO 15 g_{O₃}.m⁻³; MASSA DO CATALISADOR 1g, TEMPO DE REAÇÃO 60 min)

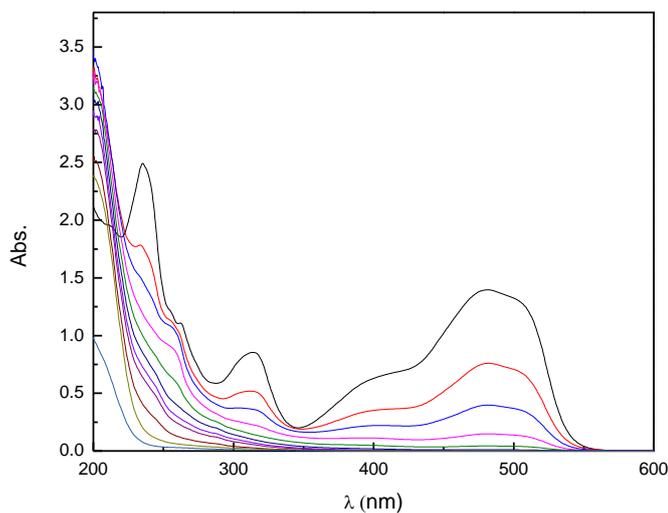


Figura 5. 34 – ESPECTRO DE VARREDURAS DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA — 0 min — 1 min — 3 min — 5 min — 7 min — 10 min — 15 min — 20 min — 30 min — 40 min — 60 min (pH 5; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 40mg.L⁻¹; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO 15g_{O₃}.m⁻³, MASSA DO CATALISADOR 1g, TEMPO DE REAÇÃO 60 min).

As Figuras 5.35 e 5.36 apresentam os resultados da degradação da DQO e COT, respectivamente.

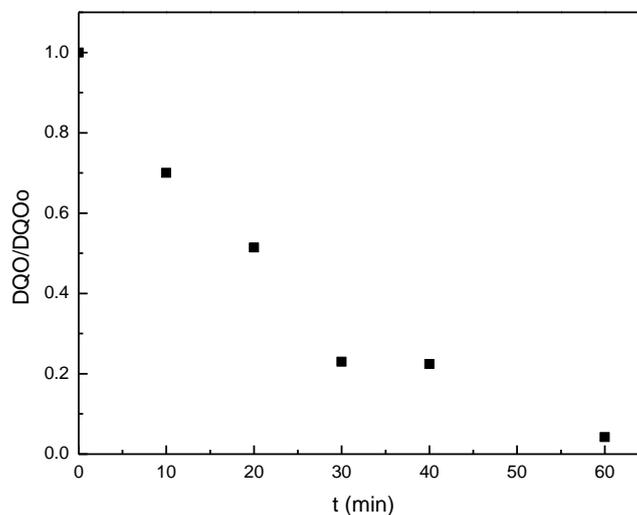


FIGURA 5. 35 – REMOÇÃO DA DQO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 5; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO $15\text{g}_{\text{O}_3}\cdot\text{m}^{-3}$, MASSA DO CATALISADOR 1 g, TEMPO DE REAÇÃO 60 min)

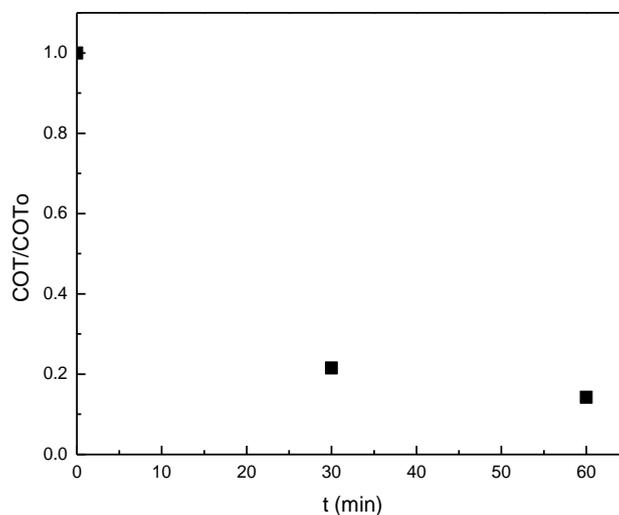


FIGURA 5. 36 – REMOÇÃO DO COT DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO DURANTE A OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (pH 5; CONCENTRAÇÃO DO CORANTE $40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DO OZÔNIO $15\text{g}_{\text{O}_3}\cdot\text{m}^{-3}$, MASSA DO CATALISADOR 1 g, TEMPO DE REAÇÃO 60 min)

Observa-se uma redução em torno de 95% do valor da DQO da solução contendo o corante e de 85% no valor do COT, após 60 minutos de reação.

Percebe-se novamente que nestas condições de operação o catalisador influenciou positivamente na degradação do corante, uma vez que na ausência do catalisador obteve-se uma degradação de cerca de 81% no valor da DQO e 78% no valor do COT.

Os resultados obtidos comprovaram que no processo de ozonização catalítica se consegue uma alta degradação e mineralização, além da descoloração rápida, corroborando com as conclusões dos trabalhos de Wu (2008), Liu (2013).

5.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.

O modelo empírico de pseudo-primeira ordem foi empregado no ajuste aos dados de descoloração do corante amarelo crepúsculo em diferentes condições. A Equação 5.3 apresenta o modelo de pseudo-primeira ordem.

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (5.3)$$

Onde C é a concentração do corante, t o tempo de reação e k , a constante cinética.

Diversos autores empregaram o modelo de pseudo-primeira ordem nos estudos de degradação de corantes por meio da ozonização e ozonização catalítica (DA SILVA *et al.*, 2006; FRANCO *et al.*, 2008; WEI CHU e CHI-WAI MA, 2000; WU e WANG, 2001; SHU e HUANG, 1995; LÓPEZ-LÓPEZ *et al.*, 2007; KUSVURAN *et al.*, 2009).

O modelo trabalha com hipótese de (i) entrada de ozônio constante, (ii) o ozônio se encontra em excesso e a concentração de O_3 e OH^\bullet é considerado constante (iii) a cinética de descoloração é dependente da concentração de ozônio e da natureza química do corante (CHU e MA, 1999; DA SILVA *et al.*, 2006).

A Figura 5.37 e Figura 5.38 apresentam o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais e as Tabelas 5.11 5.12 apresentam as constantes cinéticas do modelo.

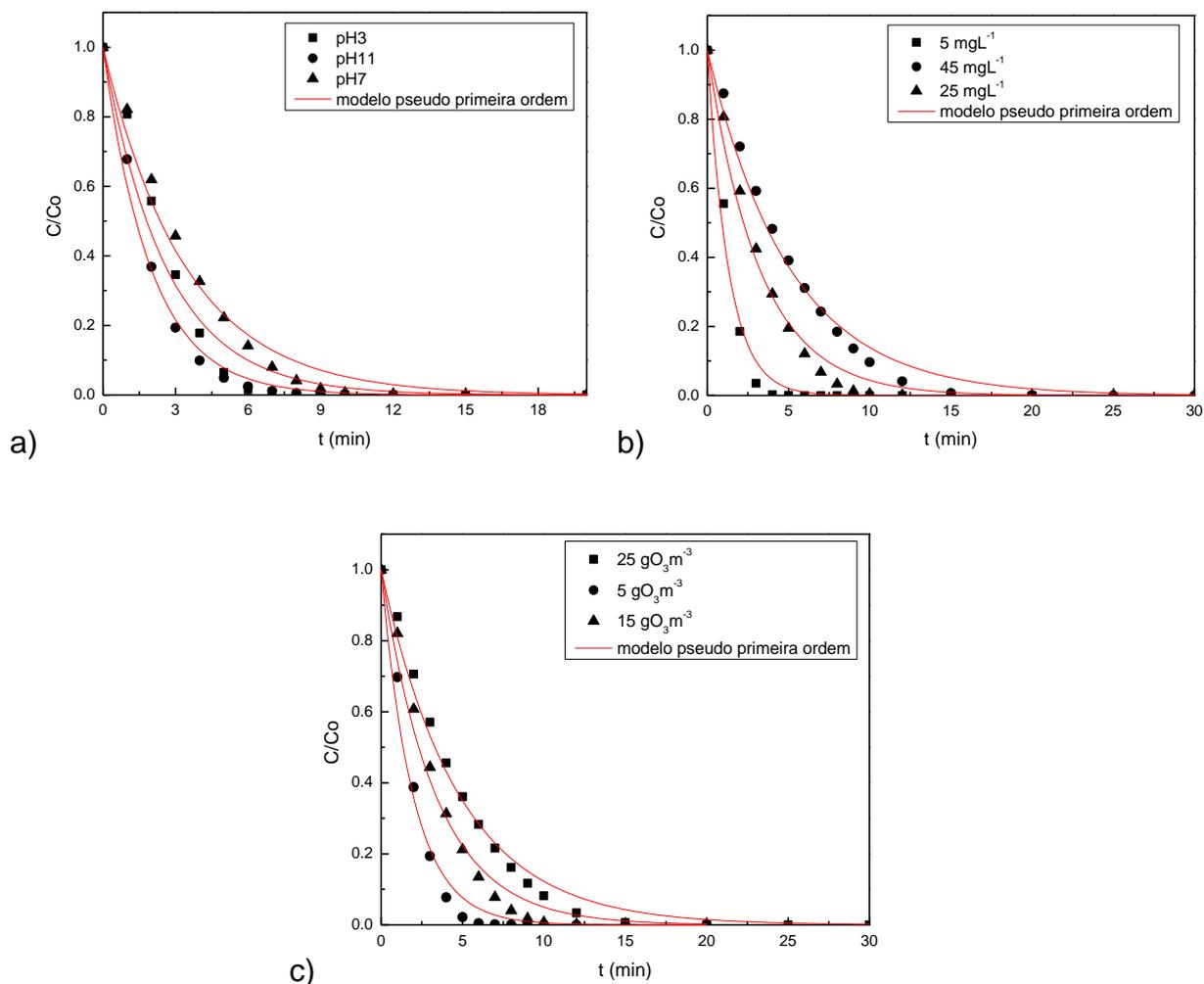


FIGURA 5. 37 – AJUSTE DO MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE POR OZONIZAÇÃO (a) CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L^{-1} , CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO $15 \text{ g.O}_3.\text{m}^{-3}$; (b) pH 7, CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO $15 \text{ g.O}_3.\text{m}^{-3}$, (c) (CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L^{-1} , pH 7);

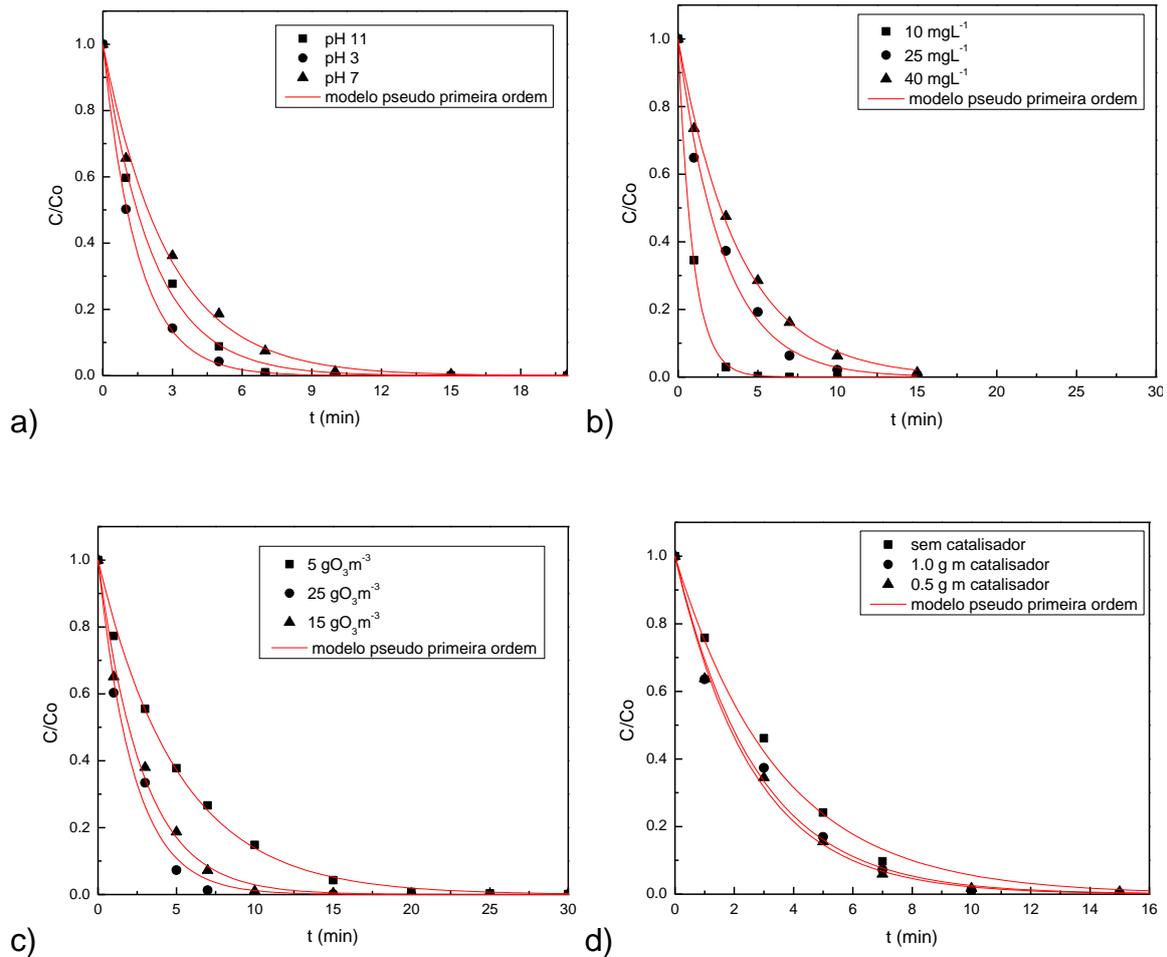


FIGURA 5. 38 – AJUSTE DO MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (a) CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L^{-1} , CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO 15 $\text{gO}_3\text{.m}^{-3}$, MASSA DO CATALISADOR 0,5 g; (b) pH 7, CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO 15 $\text{gO}_3\text{.m}^{-3}$, MASSA DO CATALISADOR 0,5 g (c) CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L^{-1} , pH 7, MASSA DO CATALISADOR 0,5 g; (d) CONCENTRAÇÃO DO CORANTE 25 mg.L^{-1} , pH 7, CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO 15 $\text{gO}_3\text{.m}^{-3}$.

TABELA 5. 11 – CONSTANTES CINÉTICAS DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO.

Variáveis			Ozonização Convencional	
pH	[corante] (mg.L ⁻¹)	[O ₃] (g _{O₃} .m ⁻³)	K (min ⁻¹)	R ²
3	25	15	0,384±0,027	0,97
7	25	15	0,293±0,013	0,98
11	25	15	0,511±0,018	0,99
7	5	15	0,77±0,048	0,99
7	25	15	0,312±0,013	0,99
7	45	15	0,197±0,006	0,99
7	25	5	0,210±0,006	0,99
7	25	15	0,300±0,014	0,98
7	25	25	0,513±0,029	0,98

TABELA 5. 12 – CONSTANTES CINÉTICAS DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.

Variáveis				Ozonização catalítica	
pH	[corante] (mg.L ⁻¹)	[O ₃] (g _{O₃} .m ⁻³)	massa catalisador (g)	K (min ⁻¹)	R ²
3	25	15	0,5	0,474±0,016	0,99
7	25	15	0,5	0,358±0,011	0,99
11	25	15	0,5	0,670±0,008	0,99
7	10	15	0,5	1,070±0,013	0,99
7	25	15	0,5	0,355±0,017	0,99
7	40	15	0,5	0,260±0,007	0,99
7	25	5	0,5	0,197±0,004	0,99
7	25	15	0,5	0,353±0,013	0,99
7	25	25	0,5	0,444±0,024	0,99
7	25	15	0,5	0,366±0,015	0,99
7	25	15	1,0	0,670±0,008	0,99

Observa-se que o ajuste foi adequado em todas as condições avaliadas apresentando coeficiente de determinação (R^2) igual ou superior a 0,97.

Os resultados obtidos indicam que as constantes cinéticas com maiores valores são as correspondentes ao pH 11, tanto na ozonização catalítica e não catalítica. Isso já era esperado, uma vez que, como mencionado anteriormente, existe um rápido ataque não seletivo dos radicais hidroxila (que são formados em pH's alcalinos). Também se pode observar que as constantes da ozonização catalítica são maiores em relação à ozonização não catalítica.

5.5 ENSAIO DE TOXICIDADE

A Figura 5.39 apresenta o resultado de toxicidade do processo de ozonização utilizando uma concentração de corante de 45 mg.L^{-1} ; pH 7 e concentração de ozônio de $5 \text{ g}_{\text{O}_3}.\text{m}^{-3}$. Os resultados obtidos indicam que na solução sem tratamento (SS) e na solução tratada (ST) (sem diluição), as *artemias* se mantiveram vivas (100%) em ambos casos. Isto significa que na concentração máxima trabalhada (45 mg.L^{-1}), as *artemias* não apresentaram sensibilidade a solução. Este resultado permitiu verificar também que durante o tratamento por ozonização não houve a produção de intermediários tóxicos, como é observado em outros trabalhos, onde o processo de descoloração torna o efluente mais tóxico (BENINCA *et al.*, 2012; CARDOSO *et al.*, 2012; VILAR *et al.*, 2015).

Este mesmo resultado foi observado para a ozonização catalítica (Figura 5.40) utilizando concentração de corante de 40 mg.L^{-1} ; pH 5,5; concentração de ozônio de $15 \text{ g}_{\text{O}_3}.\text{m}^{-3}$ e massa de catalisador de 1g.

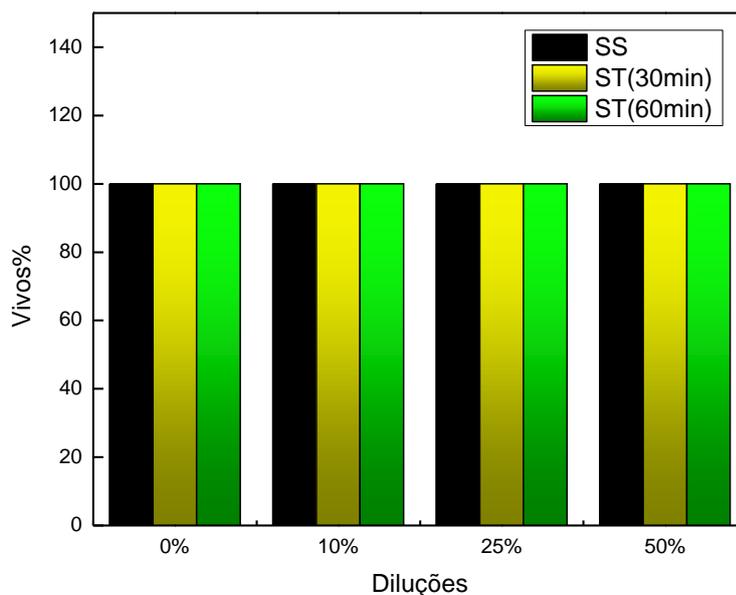


FIGURA 5.39 – PORCENTAGEM DE *ARTEMIAS SALINAS* VIVAS EM DIFERENTES DILUIÇÕES DA SOLUÇÃO SINTÉTICA (SS); SOLUÇÃO TRATADA (ST) POR 30 min E 60 min NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO (CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE 45 mg.L⁻¹, CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO 5 g_{O₃}m⁻³, pH 7).

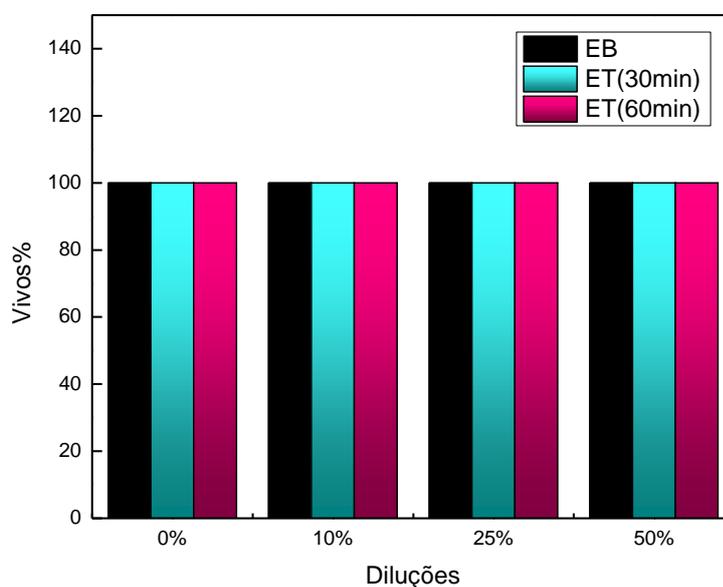


FIGURA 5.40 – PORCENTAGEM DE *ARTEMIAS SALINAS* VIVAS EM DIFERENTES DILUIÇÕES DA SOLUÇÃO SINTÉTICA (SS); SOLUÇÃO TRATADA (ST) POR 30 MIN E 60 MIN NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA (CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE 40 mg.L⁻¹, CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO 15 g_{O₃}.m⁻³, pH 5, MASSA DE CATALISADOR 1 g).

5.6 ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

A Tabela 5.13 apresenta os resultados obtidos para a adsorção do corante amarelo crepúsculo utilizando o óxido de ferro em uma hora de processo.

TABELA 5. 13 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO NO CATALISADOR ÓXIDO DE FERRO PARA UMA HORA.

Ensaio	pH	Co (mg.L ⁻¹)	Dosagem de catalisador (g)	q_t (mg _{corante} adsorvido.g _{carvão} ⁻¹)	Remoção (%)
1	3	10	0,0125	0,937	2,285
2	3	10	0,0375	1,033	7,586
3	3	40	0,0125	2,847	1,788
4	3	40	0,0375	4,357	8,146
5	11	10	0,0125	0,102	0,251
6	11	10	0,0375	0,096	0,710
7	11	40	0,0125	0,138	0,087
8	11	40	0,0375	0,640	1,200
9	7	25	0,025	1,817	3,628
10	7	25	0,025	1,778	3,549
11	7	25	0,025	1,792	3,578
12	7	25	0,025	1,842	3,677

Os resultados indicam que em uma hora de adsorção a quantidade máxima adsorvida foi de aproximadamente 4,36 mg.g⁻¹ (remoção de 8,15%), em condições ácidas. Observa-se que em condições básicas a quantidade adsorvida é praticamente desprezível. Os resultados obtidos indicam que durante o processo de ozonização catalítica o fenômeno predominante no processo de descoloração da solução é proveniente da reação de ozonização catalítica e não da adsorção do corante no catalisador.

A análise estatística dos fatores avaliados no processo de adsorção do corante amarelo crepúsculo é apresentado na Tabela 5.14. Observa-se que as variáveis que resultaram ser mais significativo ($p < 0,05$) com um nível de confiança do 95% foram o pH, concentração inicial do corante e as interações pH concentração inicial do corante. A Figura 5.41 indica que o pH apresenta um efeito negativo sobre a capacidade de adsorção do corante enquanto a concentração inicial do corante apresenta um efeito positivo. A interação entre os fatores pH concentração inicial do corante apresentou um efeito negativo na capacidade de adsorção do corante.

TABELA 5. 14 – ANÁLISE DE FATORES SIGNIFICATIVOS E SEUS RESPECTIVOS EFEITOS ESTIMATIVOS NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO ATÉ UMA HORA.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(5)	p-valor
Média	1,45	0,12	11,97	*0,0001
(1)pH (mg.L⁻¹)	-2,05	0,30	-6,92	*0,0010
(2)Co	1,45	0,30	4,91	*0,0044
(3)dosagem (mg.L⁻¹)	0,53	0,30	1,78	0,1359
pH Co	-1,16	0,30	-3,93	*0,0111
pH dosagem	-0,28	0,30	-0,94	0,3918
Co dosagem	0,48	0,30	1,62	0,1658

*Fatores significativos $p < 0,05$

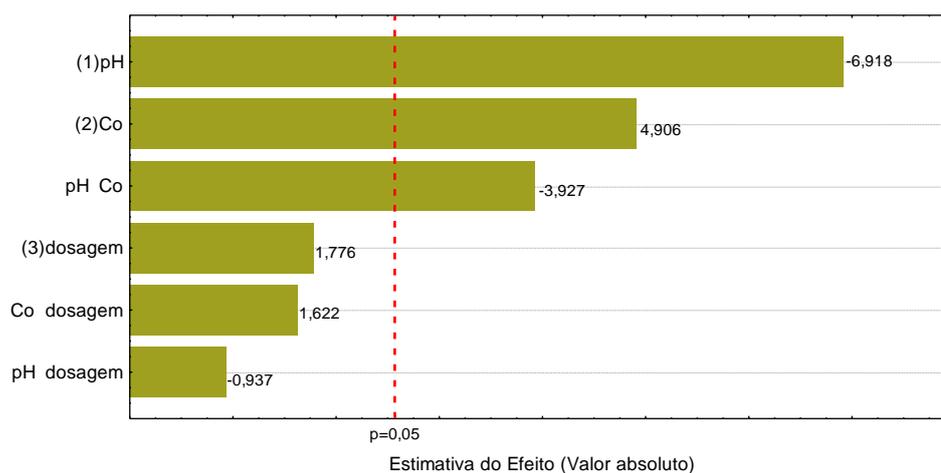


FIGURA 5. 41 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS DOS FATORES MAIS SIGNIFICATIVOS NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR ÓXIDO DE FERRO.

Visando avaliar se a adsorção do corante aumentaria significativamente com o tempo, a Tabela 5.15 apresenta a quantidade de corante adsorvido pelo catalisador durante o tempo de 24 horas.

TABELA 5.15 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE NO CATALISADOR ATÉ 24 HORAS

Ensaio	pH	Co (mg.L ⁻¹)	Dosagem do catalisador (g)	q_t (mg _{corante} adsorvido.g _{carvão} ⁻¹)	Descoloração (%)
1	3	10	0,0125	1,325	3,234
2	3	10	0,0375	1,843	13,494
3	3	40	0,0125	6,536	4,073
4	3	40	0,0375	6,948	12,989
5	11	10	0,0125	0,324	0,794
6	11	10	0,0375	0,353	2,591
7	11	40	0,0125	0,478	0,298
8	11	40	0,0375	0,915	1,710
9	7	25	0,025	4,262	8,543
10	7	25	0,025	4,504	9,064
11	7	25	0,025	4,304	8,592
12	7	25	0,025	4,443	8,907

Os resultados obtidos indicam que o aumento do tempo de adsorção não afetou significativamente a quantidade adsorvida, sendo que o máximo adsorvido foi de 6,948 mg.g⁻¹, representando uma descoloração de cerca de 12,98 %.

A Tabela 5.16 apresenta os fatores com maior significância ($p < 0,05$) na capacidade de adsorção e seus respectivos efeitos estimativos. Nota-se que em 24 horas os fatores mais significativos foram o pH e concentração do corante ($p < 0,05$). A dosagem e as interações entre variáveis não foram significativas ($p > 0,05$), neste intervalo de tempo.

TABELA 5. 16 – ANÁLISE DE FATORES SIGNIFICATIVOS E SEUS RESPECTIVOS EFEITOS ESTIMATIVOS NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO OXIDO DE FERRO PARA O CORANTE AMARELO CREPÚSCULO ATÉ 24 HORAS

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(5)	p-valor
Media	3.02	0.43	7.01	*0.0009
(1)pH	-3.65	1.06	-3.45	*0.0182
(2)Co (mg.L⁻¹)	2.76	1.06	2.61	*0.0475
(3)dosage (mg.L⁻¹)	0.35	1.06	0.33	0.7545
pH Co	-2.40	1.06	-2.27	0.0721
pH dosagem	-0.12	1.06	-0.11	0.9166
Co dosagem	0.08	1.06	0.07	0.9458

*Fatores significativos $p < 0,05$

Na Figura 5.42 é possível observar que o pH ácido favorece significativamente na capacidade de adsorção.

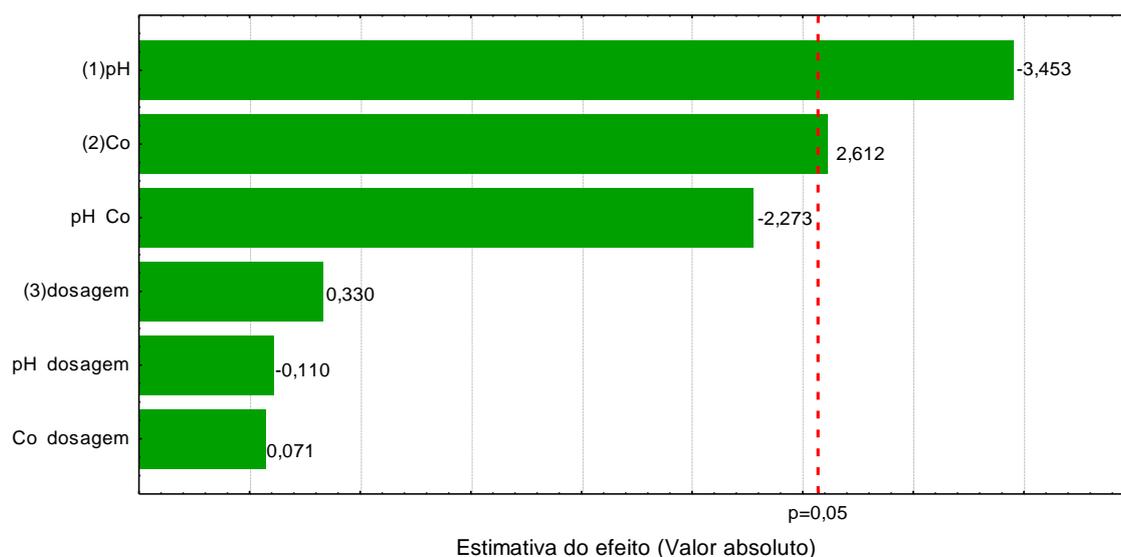


FIGURA 5. 42 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS DOS FATORES MAIS SIGNIFICATIVOS NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO POR MEIO DO ÓXIDO DE FERRO ATÉ O PONTO DE EQUILÍBRIO.

Tanto na adsorção do corante amarelo crepúsculo por uma hora como até o tempo de 24 horas, observou-se que a adsorção foi favorecida pelas condições ácidas (pH 3), pois como o corante Amarelo crepúsculo é um sal di-sódico solúvel em água, a diminuição do pH da solução causa a protonação da molécula, aumentando a capacidade de adsorção desta molécula protonada.

6. CONCLUSÕES

A cinética da descoloração do corante amarelo crepúsculo utilizando o processo de ozonização e ozonização catalítica foi afetada pelos parâmetros do processo: concentração do corante, pH, concentração de entrada do ozônio e massa do catalisador. O pH foi um dos fatores com maior influência nestes processos sendo que os melhores resultados foram obtidas em condições ácidas e alcalinas. A maior porcentagem de remoção do corante (aproximadamente 100%) pôde ser obtida em um tempo que variou de 5 minutos até 30 minutos, dependendo das condições utilizadas no processo. Também observou-se, que ainda que as soluções encontravam-se virtualmente ausente de cor, a mineralização do corante não tinha sido completada (a remoção do DQO e COT precisaram de maior tempo).

O Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR) foi uma ferramenta útil na análise estatística dos parâmetros dos processos, possibilitando a avaliação do efeito e significância destes parâmetros assim como gerando um modelo matemático preditivo para a remoção da cor por ozonização e ozonização catalítica.

A ozonização catalítica apresentou resultados semelhantes à ozonização sem a presença do catalisador para a descoloração do corante. Entretanto na análise dos resultados obtidos para a demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) observou-se que a presença do catalisador foi significativa na degradação destes parâmetros, alcançado cerca de 95% de remoção da DQO e 84% de remoção do COT.

Na análise do efeito da dosagem do catalisador, observou-se que as quantidades utilizadas neste trabalho foram muito altas e que podem ter prejudicado o resultado final.

Foi observado que a descoloração por ozonização e ozonização catalítica obedecem um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem, onde as constantes cinéticas foram maiores na ozonização catalítica comparada com a ozonização convencional.

O ensaio de toxicidade concluiu que a concentração inicial de corante utilizada neste trabalho não era tóxica e também que os processos de ozonização e ozonização catalítica não produziam substâncias tóxicas ao meio ambiente.

A adsorção não foi significativa no processo de descoloração utilizando a ozonização catalítica e em pH alcalinos, a adsorção é praticamente desprezível.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram comprovar a eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica para a descoloração do corante alimentício amarelo crepúsculo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o estudo com efluente real contendo o corante amarelo crepúsculo;
- Complementar a otimização do processo de degradação do corante amarelo crepúsculo por ozonização e ozonização catalítica usando outras variáveis de resposta no DCCR;
- Realizar o processo de ozonização em um sistema fechado, usando um reator borbulhado com maior volume, a qual permita realizar um estudo mais profundo para a modelagem de decomposição do ozônio durante a degradação do corante amarelo crepúsculo, tendo um melhor controle da entrada e saída do ozônio;
- Simular e otimizar o processo de ozonização catalítica do corante amarelo crepúsculo para escala piloto, com o objetivo de avaliar sua implementação a nível industrial.

REFERÊNCIAS.

AKPAN U.G.; HAMEED B.H. **Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review.** Journal of hazardous materials, v. 170, n. 2–3; p. 520–529, 2009.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.. **Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na presença de ozônio.** Química. Nova, v. 27, 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, v. 22, p. 409-427, 2001.

AMORIM C.; DINIZ M.; MUNIZ R. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** Engenharia Sanitária Ambiental, v.14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ANDERSEN S. L. F.; FLORES R. G.; MADEIRA V. S.; JOS H. J.; MOREIRA R. F. P. M.. **Synthesis and Characterization of Acicular Iron Oxide Particles Obtained from Acid Mine Drainage and Their Catalytic Properties in Toluene Oxidation.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51; p. 767–774, 2012.

ANDRADE L. V. **Corantes e Pigmentos.** Dossiê técnico, Instituto de Tecnologia do Paraná. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT), 2012.

ANDRADE, R. C. B., SOUZA, M. F. L. e COUTO, E. C. G.. **Influência de efluentes têxteis e alimentícios sobre o metabolismo e propriedades físicas e químicas do rio Piauitinga (Sergipe).** Química Nova, n. 4, v. 21, p. 424–427, 1998.

ANVISA - **Agência Nacional de Vigilância Sanitária.** Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 10 nov. 2010

ANDREOZZI R, INSOLA A, CAPRIO V, D'AMORE M.G. **The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution.** Water Research, v. 26, p. 917-921, 1992.

ANDREOZZI R.; CAPRIO V.; INSOLA A.; MAROTTA R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** Catalysis Today, v. 53, p. 51–59, 1999.

APHA/AWWA/WEF- A. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 19 ed. New York, USA, APHA, 2012.

ARSLAN-ALATON. I.; TURELI G.; OLMEZ H.T..**Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 202, p.142–153, 2009.

ASSALIN M.; DURÁN N. **Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica.** Revista Analytica, n. 26, p. 76-86, 2007.

ASSALIN M.; LIMA P.; DURÁN N. **Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol.** Química Nova, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.

ATKINSON R. J, POSNER A. M, QUIRK J. P.. **Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels.** Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v. 30, p. 2371-2381, 1968.

AZHARUL I., M.; NIKOLOUTSOU, Z.; SAKKAS, V.; PAPTAEODOROU, M.; ALBANIS, T.. **Statistical optimization by combination of response surface methodology and desirability function for removal of azo dye from aqueous solution.** International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, v. 90, p. 497-509, 2010.

BAUGHMAN, G. L; WEBER, E. J. **Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products.** Environmental Science and Pollution Research, v. 28, p. 267-276, 1994.

BELTRAN F. J.. **Ozone Reaction Kinetics for water and wastewater systems.** Lewis Publishers, 2004.

BENINCA C.; CARDOSO P.; GRANHEN C. R.; ZANOELO E. F.; IGARASHI-MAFRA L. **Kinetics of oxidation of ponceau 4R in aqueous solutions by Fenton and photo-Fenton processes.** Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis v.105, p. 293–306, 2012.

BRANEN, A. L.; DAVIDSON, P. M.; SLMINEN, S.; THORNGATE, J. H. **Food Additives.** Ed Marcel Dekker. 2002.

BRILLAS E.; CALPE J. C.; CABOT P-LL.. **Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 46, p. 381–391, 2003.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C.. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica.** 1st edn. E-papers serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, 2003.

CANTON C.; ESPLUGAS S.; CASADO J.. **Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light.** Applied Catalysis B: Environmental v. 43, p. 139–149, 2003.

CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; RIVAS, F. J. **Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 74 n. 3, p. 203-210, 2007.

CARDOSO J. C.; BISPO G. L.; PINTÓN S. P.; DE CÁSSIA R.J.; RODINEI A. **Ozonation of the food dye Brilliant Blue in aqueous medium: monitoring and characterization of products by direct infusion electrospray ionization coupled to high-resolution mass spectrometry.** Rapid Commun Mass Spectrom, v. 26, i. 11, p. 1305–1310, 2012

CHANDERIA K.; KUMAR S.; SHARMA J.; AMETA R.; PUNJABI P. **Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H₂O₂ as photo-Fenton like reagent.** Arabian Journal of Chemistry, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.023>.

CHEN, X.; CARABINEIRO, S. A. C.; BASTOS, S. S. T.; TAVARES, P. B.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. **Catalytic oxidation of ethyl acetate**

on cerium-containing mixed oxides. Applied Catalysis A: General, v. 472, p. 101-112, 2014.

CHEN T. Y.; C. M. KAO; A. HONG, LINA C. E.; LIANGA S. H.. **Application of ozone on the decolorization of reactive dyes — Orange-13 and Blue-19.** Desalination, v. 249, n. 25, p. 1238–1242, 2009.

CHU W. M.; MA CH.-W. **Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics.** Water Research, v. 34, n. 12, p. 3153-3160, 2000.

CORNELL R. M., SCHERTMANN U.. **The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.** Second ed: Wiley-VCI, p. 664, 2003.

DA SILVA L. M.; BORA DE V. F.; FORTI J. C.; JARDIM W. F.; BOODTS J. F.C.. **Characterisation of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes.** Journal of Applied Electrochemistry v.36, p. 523–530, 2006.

DANTAS, T.L.P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado.** Dissertação mestrado, PPGEQ-UFSC, Florianópolis, 2005.

DANTAS, R. F.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; ANDREOZZI, R.. **Benzafibrate Removal by Means of Ozonation: Primary Intermediates, Kinetics, and Toxicity Assessment.** Water Research, v. 41, p. 2525-2532, 2007.

DONG Y.; HE K.; YIN L.; ZHANG A.. **Catalytic Degradation of Nitrobenzene and Aniline in Presence of Ozone by Magnesia from Natural Mineral.** Catalysis Letters, v. 119, n. 3-4, p. 222-227, 2007.

DOWNHAM A.; COLLINS P. **Colouring our foods in the last and next millennium.** International Journal of Food Science and Technology, v. 35, p. 5-22, 2000.

ESPLUGAS S.; GIMENEZ J.; CONTRERAS S.; PASCUAL E., RODRÍGUEZ M. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation.** Water Research, v. 36, p. 1034 –1042, 2002.

FERREIRA I. **Síntese e biodegradação de corantes azo pelo Phanerochaete chrysosporium.** Tese de Mestrado em Ciências do Ambiente. Universidade do Minho, 1998.

FIOREZE M.; PEREIRA E. S.; SCHMACHTENBERG N.. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental.** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET, v. 18, n. 1, p. 79 - 91, 2014.

FLORES G. R., ANDERSEN F. S. L., KOMAY MAIA L. K.I, JOSÉ H. J.; PERALTA M. M. R.F.. **Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst.** Journal of Environmental Management, v. 111, p. 53-60, 2012.

FORGACS E.; CSERHÁTI T.; OROS G.. **Removal of synthetic dyes from waste waters: a review.** Environment International v. 30 p. 953–971, 2004.

FRAGOSO C.; BATTISTI R.; MIRANDA C.; DE JESUS P. **Kinetic of the degradation of C.I. Food Yellow 3 and C.I. Food Yellow 4 azo dyes by the oxidation with hydrogen peroxide.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 301, p. 93–97, 2009.

FRANCO, D. V.; JARDIM W. F.; BOODTS, J. F. C.; DA SILVA, L. M. **Electrochemical Ozone Production as an Environmentally Friendly Technology for Water Treatment.** CLEAN soil, Air, water. Clean, v. 36, p. 34 – 44, 2008.

FREIRE. R. S., KUNZ, A., DURÁN, N.. **Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone.** Environmental technology, v. 21, n. 6, 2000.

GAMA, M. R. **Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais.** Revista Virtual de Química, v. 4, n. 6, p. 777-787, 2012.

GARCÍA, J.; CASTELLANOS, M.; USCÁTEGUI, A.; FERNÁNDEZ, J.; PEDROZA, A.; DAZA, C. **Removal of synthetic dyes by Fenton process using activated carbon-**

supported Fe₂O₃ obtained from rose remnants. Universitas Scientiarum, v. 17, n. 3, p. 303-314, 2012.

GENENA, A.K. **Tratamento de efluentes de incubatório de aves por processos de oxidação avançada e avaliação de seus produtos de degradação.** Tese de Doutorado, UFSC, 2009.

GHONEIM M.; EL-DESOKY H.; ZIDAN N. **Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions.** B.V. Desalination v. 274, p. 22–30, 2011.

GRACIA R.; ARAGÜES J.L.; OVELLEIRO J.L.. **Study of the Catalytic Ozonation of Humic Substances in Water and their Ozonation by products.** Ozone: Science & Engineering, v.18, p. 195-208, 1996.

GRASSI M.T.; JARDIM W.D.E.F. **Ozonização de águas: aspectos químicos e toxicológicos.** Revista Dae-sabesp, n.173, 1993.

GREGG S.G., SING G.K.S.W.. **Adsorption, Surface Area and Porosity** Academic Press, London (2nd ed.) 1982.

GU'L S.; O' ZCAN O'; ERBATUR O. **Ozonation of C.I. Reactive Red 194 and C.I. Reactive Yellow 145 in aqueous solution in the presence of granular activated carbon.** Dyes and Pigments, v. 75, p. 426-431, 2007.

GUPTA V.K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review.** Journal of Environmental Management, v.90, p. 2313–2342, 2009.

HAMID, H.. **Pharmaceutical analysis - Ultraviolet and visible spectrophotometry.** 2007.

HASSAN M. M.; HAWKYARD C. J.. **Decolourisation of dyes and dyehouse effluent in a bubble-column reactor by heterogeneous catalytic ozonation.** Journal of chemical technology and biotechnology, v. 81, n. 2, p. 201-207, 2006.

HISAINDEE S.; MEETANI M.; RAUF M. **Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms.** Trends in Analytical Chemistry, v. 49, p. 31-44, 2013.

HOIGNÉ J.; BADER H., **Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compounds.** Water Research. v. 17, p.185-194, 1983.

HOUA, L., ZHANG, H.; WANG L.; CHENA L.; XIONG Y.; XUE X.. **Removal of sulfamethoxazole from aqueous solution by sono-ozonation in the presence of a magnetic catalyst.** Separation and Purification Technology v. 117, n. 30, p. 46–52, 2013.

KASPRZYK-H. B.; ZIÓŁEK M.; NAWROCKI J.. **Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 46, p. 639–669, 2003.

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.

KOBYLEWSKI S.; JACOBSON M. **Food Dyes A Rainbow of Risk.** Center for Science in the Public Interest, p. 1-7, 2010.

KONSTANTINOOU I. K; ALBANIS T. A. **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

KOSMULSKI M.; DURAND-V. S.; MACZKA E; ROSENHOLMB J. B.. **Morphology of synthetic goethite particles.** Journal of Colloid and Interface Science v. 271, p. 261–269, 2004.

KUNZ A.; MANSILLA H; DURÁN N.. **A Degradation and Toxicity Study of Three Textile Reactive Dyes by Ozone.** Environmental Technology, v. 23, n. 8, p. 911-918, 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

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, p. 410–416, 2010.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. **Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 39, n. 1, p. 75-90, 2002.

LEGUBE B.; LEITNER N.K.V.. **Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment**. Catalysis Today, v. 53, p. 61–72, 1999.

LIAKOU S.; KORNAROS M.; LYBERATOS G.. **Pretreatment of azo dyes using ozone**. Water Science and Technology, v. 36, n. 2–3, p.155–163, 1997.

LIU X.; ZHOU Z.; JING G.; FANG J.. **Catalytic ozonation of Acid Red B in aqueous solution over a Fe–Cu–O catalyst**. Separation and Purification Technology, v. 115, p. 129–135, 2013.

LÓPEZ-LÓPEZ A.; PIC J.S.; DEBELLEFONTAINE H. **Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: a determination of the molecular and radical contributions**. Chemosphere. v. 66 p. 2120-2026, 2007.

MA J.; GRAHAM N. J. D.. **Preliminary investigation of manganese-catalyzed for the destruction of atrazine**. Ozone: Science & Engineering, v. 19, p. 227-233, 1997.

MAHMOUD A.; FREIRE R. S.. **Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas**. Química Nova, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MARMITT S.; PIROTTA L.; STÜLP S.. **Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios**. Química Nova, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MANIVEL A.; LEE G-J.; CHEN CH-Y; CHEN J-H; MA SH-H; HORNG T-L.; WU J. J. **Synthesis of MoO₃ nanoparticles for azo dye degradation by catalytic ozonation.** Materials Research Bulletin, v. 62, p. 184–191, 2015.

MONTGOMERY, D. C. D. C.; PECK, E. A. AND VINING, G. G.. **Introducción al análisis de regresión lineal.** No. 04; QA278. 2.,. M6.. 2001.

MOREIRA F. C., GARCIA-S. S., VILAR V. J.P.; BOAVENTURA R. A.R.; BRILLAS E.. **Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solarphotoelectro-Fenton processes.** Applied Catalysis B: Environmental, v.142–143, p. 877–890, 2013.

MOUSSAVI G.; MAHMOUDI M. **Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals.** Chemical Engineering Journal, v. 52, p. 1–7, 2009.

MURUGANANDHAM M.; WU J.J. **Granular α -FeOOH – A stable and efficient.** Catalyst for the decomposition of dissolved ozone in water, v. 8, n. 4, p. 668–672, 2007.

NETTO R. **Dossiê Corante.** Food Ingredients Brasil, n. 9, p. 40-59, 2009.

NI C.H.; CHEN J.N.; YANG P.Y.. **Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions.** Water Science & Technology, v. 47, p. 77–82, 2002.

NOGUEIRA R.; TROVÓ A.; SILVA M. DA; VILLA R.; OLIVEIRA M. DE; **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton.** Química Nova, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA M. R. C.. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro para a ozonização de sulfametoxazol.** Tese (doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

OLIVEIRA L.; FABRIS J.; PEREIRA M.. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão.** Química Nova, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PALÁCIO S. M.; ESPINOZA-Q. F. R.; MÓDENES A. N.; OLIVEIRA C. C.; BORBA F. H.; SILVA Jr. F. G.. **Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays**. *Journal of Hazardous Materials* v. 172, p. 330–337, 2009.

PEYTON G.R.; GLAZE W.H.. **Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation: Photolysis of aqueous ozone**. *Environmental science & technology*, v. 22, p.761–767, 1988.

PIRGALIOĞLU S.; ÖZBELGE T. A. **Comparison of non-catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst**. *Applied Catalysis A: General* v. 363, p. 157–163, 2009.

PRADO M.; GODOY H. **Corantes artificiais em alimentos**. *Alimentos e Nutrição Araraquara*, v.14, n.2, p. 237-250, 2003.

PRADO R. D.'A.; BELMINO J. A. DOS S.; COURI G. J. M.; SILVA R.; SILVA A. P. DOS S. **A utilização de corantes artificiais em produtos alimentícios no Brasil**, *Anais SIMTEC – ISSN: 2318-3403*. Aracaju/SE ,v. 1, n.1 p. 26-37, 2013.

RIGONI R. E. **Degradação do corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocátalise**. Dissertação (Maestria em engenharia de alimentos) URI-Campus ERECHIM; Departamento de Ciências Agrárias, 2006.

RODRIGUEZ, T.; BOTELHO D.; CLETO EDUARDO. **Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta**. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* n. 46, p. 24-38, 2008.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, 2 ed. Campinas: Casa do Espírito Fé e Amor, 2009

SANTANA, M. H.; DA SILVA L. M.; FREITAS A. C.; BOODTS J. F.; FERNANDES K. C.; DE FARIA L. A.. **Application of electrochemically generated ozone to the**

discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122. Journal of hazardous materials, v. 164, n. 1, p. 10-17, 2009.

SANTOS P. K.; CARVALHO K. F.; FARIA L. A.; COSTAS A. F.; MORAIS L. S.
Descoloração e degradação do azo corante vermelho grlx-220 por

SCHRANK, S. G. **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil. Dissertação.** (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2000.

SERENO FILHO, J. A.; SANTOS A. F. D. M. S.; DE FRANÇA BAHÉ, J. M. C.; GOBBI, C. N.; LINS, G. A. ; DE ALMEIDA, J. R. **Tratamento de efluentes da indústria de bebidas em reator anaerobio de circulacao interna (IC).** Revista Internacional de Ciências, v.1, n. 3, p. 1-19, 2013.

SEVIMLI, M. F.; SARIKAYA, H. Z.. **Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration.** Journal of Chemical technology and Biotechnology, v. 77, n. 7, p. 842-850, 2002.

SHARMA V.K., LUTHER G.W., MILLERO F.J.. **Mechanisms of oxidation of organosulfur compounds by ferrate(VI).** Chemosphere v. 82, n. 8, p. 1083-1089, 2011.

SHU Y. H.; HUANG C.R.; CHANG M.C . **Decolorization of mono azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: A case study of acid red 1 and acid yellow 23.** Chemosphere, v. 29 p. 2597–2607, 1994.

SHU H-Y ; HUANG CH-R. **Degradation of commercial ago dyes in water using ozonation and uv enhanced ozonation process.** Chemosphere, v. 31, n. 8, p. 3813-3825, 1995.

SILVA A. C.; PIC J. S., SANT'ANNA JR G. L.; DEZOTTI M.. **Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media.** Journal of Hazardous Materials, v. 169, p. 965–971, 2009.

SOARES, O. S. G., ORFAO, J. J., PORTELA, D., VIEIRA, A., & PEREIRA, M. F. R.. **Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation:**

Influence of operating parameters. Journal of hazardous materials, v. 137; p. 1664-1673, 2006.

SOUZA, B. M. DE. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo.** 2010; 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SPELLMEIER J. G.; STÜLP S.. **Avaliação da degradação e toxicidade dos corantes alimentícios eritrosina e carmim de cochonilha através de processo fotoquímico.** Acta ambiental Catarinense, v. 6, n. 1, 2009.

STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. **Pathways of solar lightinduced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 40, p. 271–286, 2003

SUAVE J.; LEME L. B.; E MOREIRA R. F. P. M. **Catalisadores de óxido de ferro dopados com metais de transição aplicados na ozonização catalítica do corante safira procion.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, v. 1, n. 2, 2015.

SWEENEY E. A.; CHIPMAN J. K.; FORSYTHE S. J.. **Evidence for direct-acting oxidative genotoxicity by reduction products of azo dyes.** Environ Health Perspect v. 102, n. 6, p. 119–122, 1994.

TAMBOSI J. L.; DE SENA R. F., GEBHARDT W.; MOREIRA R.F.P.M.; JOSÉ H.; SCHRODER H. F.. **Physicochemical and Advanced Oxidation Processes – A Comparison of Elimination Results of Antibiotic Compounds Following an MBR Treatment.** Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, v. 31, n. 6, 2009.

TANAKA K.; PADERMPOLE K.; HISANAGA T.. **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes.** Water Research v. 34; n. 1; p. 327–333, 2000.

TIZAOUI CH.; GRIMA N. **Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution.** Chemical Engineering Journal v. 173, p. 463– 473, 2011.

VIANNA V.; TÔRRES A.; AZEVEDO E. **Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade.** Química Nova, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

VILAR JUNIOR JOSÉ C.; CAVALCANTI D. L.; ALVES C. A; ANDRADE R. S.; CAMPOS-T. G. M. **Decolorization of Black B azo dye by Pseudomonas aeruginosa.** International Journal of Current Microbiology and Applied Science, n.4, v.7, p. 720-728, 2015.

VON GUNTEN U.. **Review Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation.** Water Research v. 37, p. 1443–1467, 2003.

WANG L.;MAO Y.; GUO Y.; DU E. **Research on the treatment of dyeing wastewater by heterogeneous catalytic ozonation process.** Advanced Materials Research, v. 368-373, p. 3793-3796, 2012.

WANG CH.; YEDILER A.; LIENERT D.; WANG Z.; KETTRUP A.. **Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products.** Chemosphere v. 52, p. 1225–1232, 2003.

WEI CHU and CHI-WAI MA. **Quantitative prediction of direct and Indirect dye ozonation kinetics.** Water Research v. 34, n. 12, p. 3153-3160, 2000.

WU C-H; KUO C-Y; CHANG C-L. **Decolorization of C.I. Reactive Red 2 by catalytic ozonation processes.** Journal of Hazardous Materials v.153 p.1052–1058, 2008.

WU J.N.; WANG T.W.. **Effects of some water-quality and operating parameters on the decolorization of reactive dye solutions by ozone.** Journal Environmental Science Health, Part A, v. 36, p. 1335–47, 2001.

WU J.; WANG T.. **Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch Reactor.** Water. Research, v. 35, n. 4, p. 1093-1099, 2001.

ZHANG R.; YUAN D.-X.; LIU B.-M.. **Kinetics and products of ozonation of C.I. Reactive Red 195 in a semi-batch reactor** Chinese Chemical Letters v. 26, n. 1, p. 93–99, 2015.

APÊNDICE 1

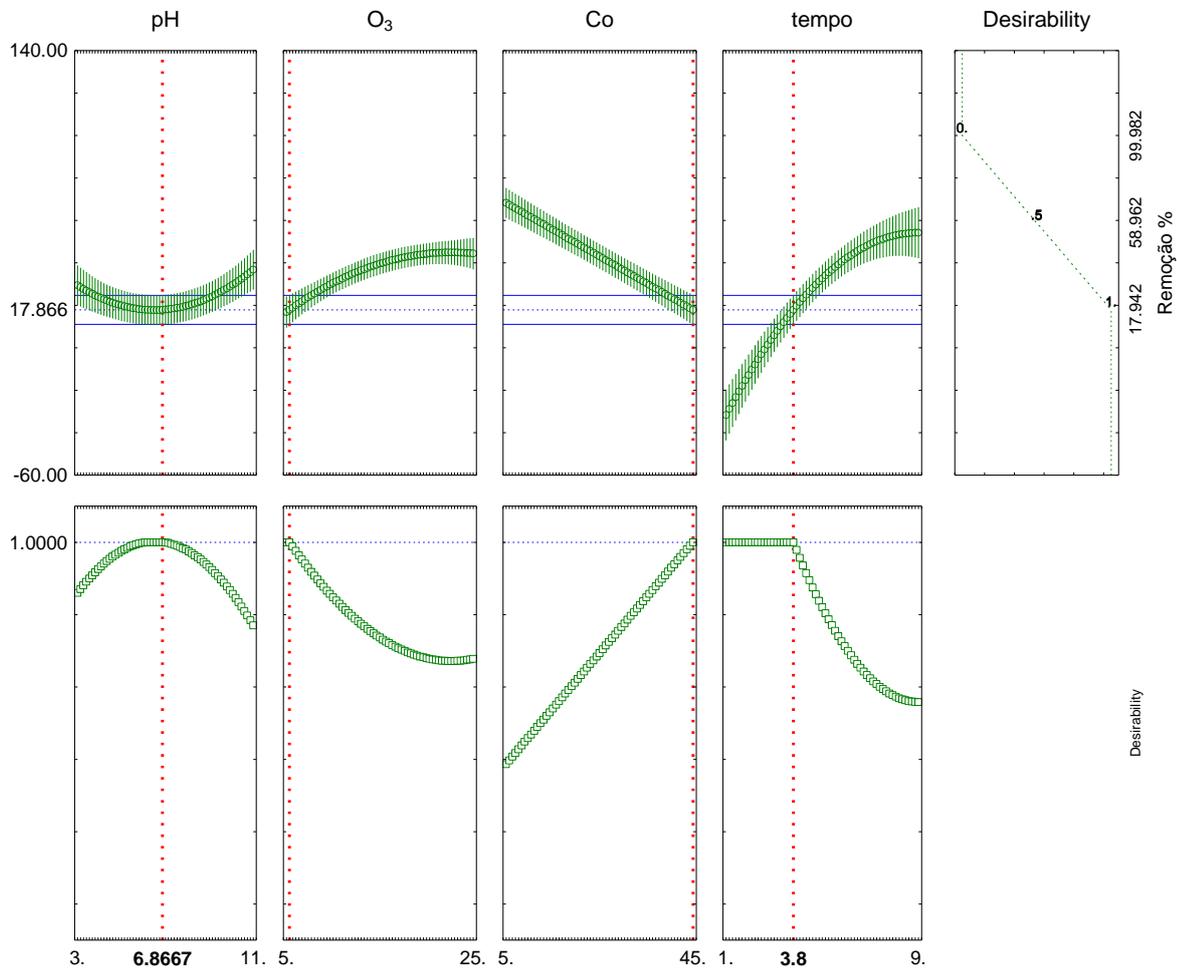


FIGURA 1 PARÂMETROS DE ENTRADA E DE SAÍDA PARA MENOR REMOÇÃO DA COR NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.

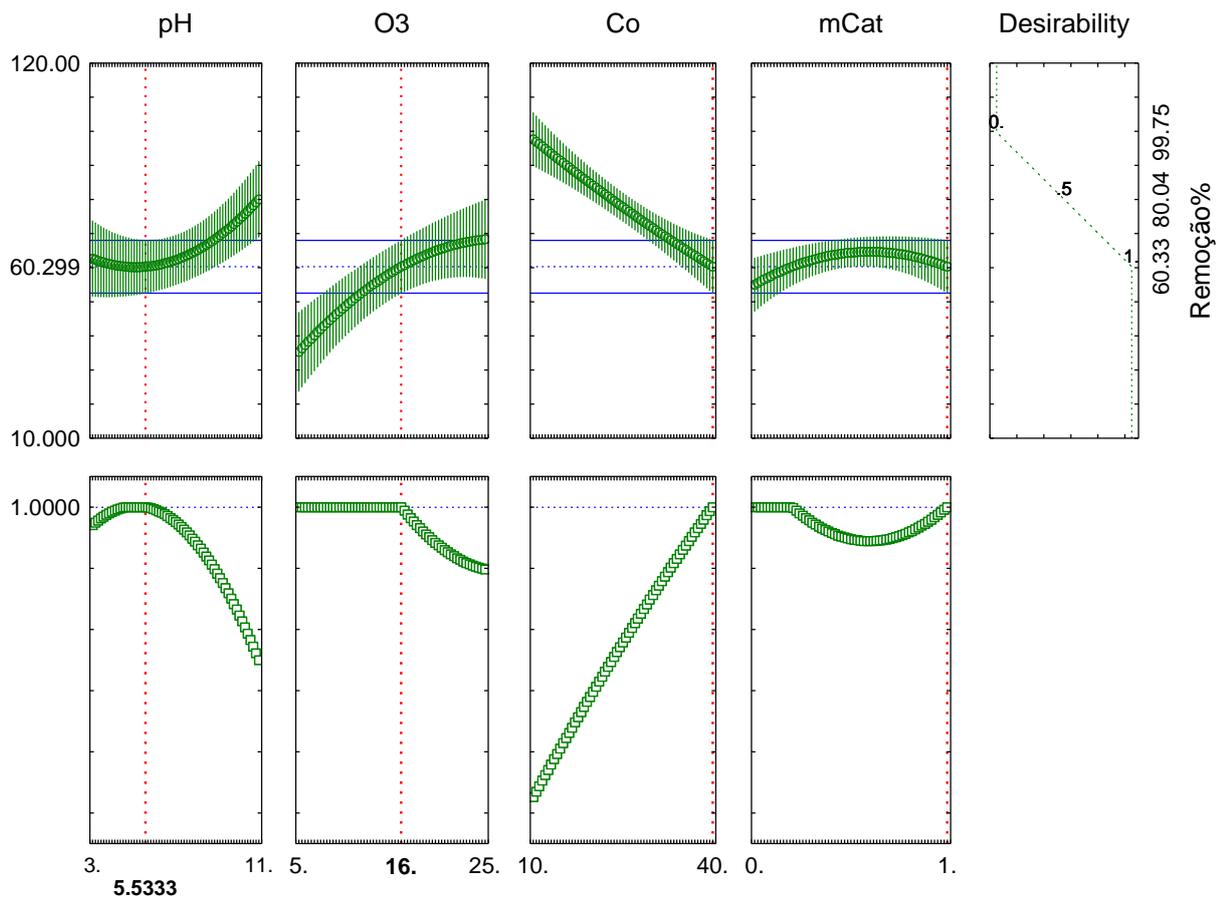


FIGURA 2 PARÂMETROS DE ENTRADA E DE SAÍDA PARA MENOR REMOÇÃO DA COR NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO.