



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



Estudo da eficiência do processo de ozonização no tratamento de taninos

Autor: Cândida Monteiro do Rosário

Orientador: Prof.^a Dr.^a Mariliz Gutterres Soares

Co-orientador: Dr.^a Caroline Borges Agustini

Porto Alegre, julho de 19

Agradecimentos

Agradeço à minha família.

Aos meus pais, que trabalham para que eu e minhas irmãs tenhamos acesso a educação de qualidade que eles não tiveram. Que sentem o peso do trabalho duro, pensando primeiro em nós, colocando nossas prioridades a frente das deles. Agradeço a eles a oportunidade de crescer em um lar de amor, que me deram base para a vida adulta, me ensinando a assumir responsabilidades e o valor das pessoas e das coisas.

Às minhas irmãs por terem sido parceiras durante o período de faculdade, entendendo minhas ausências e por terem compartilhado comigo todas as fazes da vida. Diulia e Gabriela, espero poder estar tão presente na graduação e vida de vocês quanto vocês estiveram na minha.

Ao meu esposo Lucas e meu enteado Guilherme, que aceitaram participar da faculdade comigo, que vivenciaram diariamente todos os dramas e angustias por que passei. O trabalho de conclusão de curso é tão deles quanto meu, uma vez que sem eles eu não teria forças para finalizá-lo. Sem eles meus dias seriam cinza, minha vida e minha graduação têm mais valor por eles estarem partilhando-as comigo.

Aos professores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que transmitiram eximamente seus conhecimentos e vivências. Aos colegas de faculdade, que passaram comigo esta fase árdua, mas que com eles pude ter, também, muitos momentos de alegria.

À minha orientadora, Mariliz Gutterres, por ter me direcionado tão bem e pelos momentos em que me motivou.

À minha co-orientadora, Caroline Agustini, que desde o início se mostrou disposta a me auxiliar, que acreditou no meu potencial e minhas ideias.

E nada disso seria possível sem que houvesse a mão de Deus no meu caminho.

Grata.

RESUMO

A indústria coureira vem crescendo a cada ano no país e no mundo, assim, se torna necessário o estudo do processo produtivo e da geração e tratamento dos efluentes e resíduos gerados. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar a eficiência do processo de ozonização na degradação de taninos, compostos altamente empregados na indústria coureira utilizado no curtimento, recurtimento e/ou pré-curtimento das peles e que possui características que dificultam sua deterioração através dos tratamentos convencionais de tratamento de efluentes presentes nas indústrias.

Os experimentos foram realizados com taninos hidrolisáveis das espécies Tara e Castanheiro, que são empregados nas indústrias devido à estabilidade de cor que conferem ao produto final, e tanino condensado da espécie Quebracho, que apresenta grande disponibilidade na natureza. As espécies de tanino hidrolisáveis são utilizadas principalmente na indústria automobilística, que veta o uso de cromo durante o curtimento e que necessita da estabilidade da coloração entre outras qualidades que atribui o uso do tanino como principal agente curtente. Já os condensados são utilizados em diversas áreas que não exigem estabilidade de cor e estão relacionados com os pigmentos flavonoides.

Foram realizados experimentos de ozonização em soluções de tanino de concentração conhecida a fim de se identificar a fração de matéria degradada em função do tempo, com vazão conhecida à temperatura ambiente. Não houve ajustes de pH ou quaisquer outros parâmetros a fim de se simular uma situação aplicável ao tratamento em indústrias, onde a modificação das soluções poderia tornar o tratamento inviável quando em grandes quantidades, devido ao alto custo.

Foi possível observar que o uso da ozonização é eficiente na deterioração de taninos de Tara e Castanheiro, hidrolisáveis. Os resultados obtidos mostraram que em 60 minutos de processo com vazão de 4 L/min de ozônio se obteve 95 % de deterioração do tanino de Tara e 90 % do tanino de Castanheiro. Já para o tanino de Quebracho, condensado, o processo não se mostra tão eficiente, necessitando de mais tempo de ozonização, uma vez que forma subprodutos durante sua oxidação que faz com que o processo seja afetado.

Lista de Figuras

Figura 01 – Exemplo de molécula de tanino hidrolisável.....	4
Figura 02 – Exemplo de molécula de tanino condensado.....	5
Figura 03 – Fluxograma de beneficiamento tradicional de peles e couros.....	9
Figura 04 – Esquema simplificado do processo de geração do gás ozônio via efeito corona.....	16
Figura 05 – Curva que relaciona a concentração de tanino de Castanheiro com a absorvância.....	20
Figura 06 – Curva que relaciona a concentração de tanino de Tara com a absorvância.....	20
Figura 07 – Curva que relaciona a concentração da solução de tanino de Quebracho com a absorvância.....	21
Figura 08 – Varreduras do Espectro dos taninos de Castanheiro, Tara e Quebracho.....	21
Figura 09 – Curva que relaciona a concentração da solução de tanino de Tara + pele com a absorvância.....	22
Figura 10 – Gráfico da concentração de tanino de Castanheiro versus tempo de ozonização.....	23
Figura 11 – Gráfico da concentração de tanino de Tara versus tempo de ozonização.....	24
Figura 12 – Gráfico da absorvância das amostras da solução de tanino de Quebracho versus tempo de ozonização.....	24
Figura 13 – Gráfico da concentração da solução de tanino de Tara + Pele versus tempo de ozonização.....	26

Lista de Tabelas

Tabela 01 – Frações de contaminantes de água residuária de curtume para processo convencional de produção e padrões de lançamento de efluentes.....	12
Tabela 02 – Características médias do efluente de curtume após tratamento Convencional.....	18
Tabela 03 – Absorbâncias e concentrações correspondentes dos taninos de Castanheiro e Tara.....	19

Lista de Abreviaturas e Símbolos

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

POA – Processo Oxidativo Avançado

E° – Potencial Elétrico

V – Volts (Unidade de tensão elétrica)

pH – Potencial Hidrogeniônico

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO.....	2
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	TANINOS VEGETAIS.....	3
2.1.1	Propriedades químicas dos taninos vegetais.....	3
2.1.2	Aplicações dos taninos vegetais.....	6
2.1.3	Degradação de taninos.....	6
2.2	INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE PELES.....	7
2.2.1	Processo Produtivo.....	8
2.2.2	Geração de resíduos e efluentes.....	11
2.2.3	Tratamento de efluentes.....	12
2.2.3.1	<i>Caracterização do efluente</i>	13
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	14
2.3.1	Ozônio – O ₃	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1	SOLUÇÕES DE TRABALHO.....	18
3.1.1	Curvas de Absorbância das Soluções de Trabalho.....	19
3.2	ENSAIO E ANÁLISE DA OZONIZAÇÃO.....	21
3.3	ENSAIO ADICIONAL.....	22
3.3.1	Ensaio de ozonização em soluções de tanino acrescido de pele piquelada.....	22
4	RESULTADOS	23
4.1	DETERIORAÇÃO DE TANINOS.....	23
4.2	OUTROS DE OZONIZAÇÃO ADICIONAL.....	26
4.2.1	Solução de tanino de Tara + pele.....	26
4.3	DISCUSSÃO SOBRE O PROCESSO DE OZONIZAÇÃO.....	27
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	28
	REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o país líder em exportação de couro e o terceiro maior produtor mundial, ficando atrás apenas da China e da Índia. Atualmente são processados cerca de 33 milhões de couros por ano no país o que representa 1% do PIB, além de mais de 50 mil empregos diretos.

Dada a importância econômica e social da indústria coureira, aliada à crescente discussão em torno do bem-estar ambiental, torna-se necessário um maior entendimento sobre o processo produtivo, insumos e efluentes gerados, bem como a disposição desse último. A geração de efluentes tem grande relevância quando se trata da produção coureira, devido a quantidade de água envolvida no tratamento há, também, quantidade considerável de efluente a ser tratado. Esse merece atenção devida a toxicidade e carga orgânica apresentada, sabendo que se for disposto em sua forma bruta na natureza, pode representar sérios riscos.

Um dos compostos que contribui na elevação da carga orgânica dos efluentes das indústrias são os taninos, compostos polifenólicos de origem vegetal altamente empregado na produção de couros, que agem como agentes curtentes, recurtentes e/ou pré-curtentes das peles. Os taninos interagem com as fibras de colágeno das peles, conferindo estabilidade física, química e biológica a elas, tornando a pele curtida resistente e conservada. As espécies de tanino se dividem em dois grupos, hidrolisáveis e condensados, sendo as espécies majoritariamente extraídas de Tara e Castanheiro, exemplos de taninos hidrolisáveis, e Quebracho e Acácia exemplos de taninos condensados.

Apesar dos benefícios gerados à pele pelo emprego dos taninos, esses compostos têm como característica intrínseca a resistência a ataques microbiológicos, isso faz com que eles não sejam facilmente degradados além de dificultar o tratamento biológico dos efluentes, fazendo com que esse possa ser inibido. Sabendo disso, se faz necessário o estudo de um meio de degradação de taninos que possam melhorar o tratamento convencional dos efluentes gerados pela indústria coureira.

Nesse contexto, o presente trabalho abordou o estudo da degradação de taninos através de processo oxidativo avançado por meio de ozonização. Esse processo é caracterizado pela produção de radicais hidroxil que são extremamente instáveis e reativos, que reagem com a matéria orgânica, auxiliando na

mineralização da mesma. O ozônio é um dos mais fortes agentes oxidantes, capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos devido ao seu elevado potencial de oxidação.

1.1 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo o estudo da eficiência do processo de ozonização sobre taninos. Para tal foram realizados ensaios de ozonização em soluções de tanino com concentração semelhante à encontrada em efluentes da indústria coureira e foi feita avaliação espectrofotométrica dos mesmos, a fim de se obter uma relação entre o tempo de ozonização e fração de material degradado.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos. No capítulo introdutório são apresentados o objetivo deste trabalho bem com sua contextualização. O capítulo 2 fará uma revisão bibliográfica abordando conceitos básicos para melhor entendimento do trabalho, como a definição e importância dos taninos, destacando-se seu uso na indústria coureira, além de trazer uma apresentação da indústria de processamento de peles, o curtimento e seus efluentes e explicação sobre os processos oxidativos avançados, com foco no processo de ozonização. O capítulo 3 versa sobre os materiais e métodos aplicados para o desenvolvimento desse estudo. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos durante os experimentos além de discussão sobre esses. Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões encontradas, além de trazer alternativas a serem desenvolvidas em trabalhos futuros

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo abordará conceitos para o entendimento do trabalho, versando sobre algumas definições básicas e alguns estudos realizados no mesmo contexto. Inicialmente é detalhada a origem e importância dos taninos, destacando-se seu uso na indústria coureira. A seguir é apresentada a indústria de processamento de peles, o curtimento e seus efluentes e na sequência tem-se explicação sobre os processos oxidativos avançados, com foco no processo de ozonização.

2.1 TANINOS VEGETAIS

Taninos vegetais são polifenóis naturais sintetizados em plantas como metabólitos secundários para fins de auto-proteção, uma vez que deixam o material amargo ou adstringente ao paladar dos animais (GRASEL, 2016). Eles são extraíveis de diversas plantas, incluindo cascas, tecidos, sementes, raízes e folhas e representam o segundo maior grupo de compostos fenólicos presentes nos vegetais, perdendo apenas para a lignina (AUAD, 2018).

A produção de tanino cresce atrelada ao crescimento das indústrias coureiras, que é o maior segmento do uso de taninos vegetais. A fabricação de couro representa 62% da receita total de produção de tanino (AUAD, 2018).

2.1.1 Propriedade químicas dos taninos vegetais

Taninos foram originalmente estudados como substâncias exclusivamente destinadas para o curtimento de couros, posteriormente encontraram-se outras propriedades que levaram a aplicação de taninos em diversas áreas, além de terem sido encontrados taninos que, apesar de serem indicativos de fenóis, não necessariamente têm a capacidade de se ligar a fibras de colágeno. Assim, o grupo de taninos capaz de ser utilizado como agente curtente é denominado “tanante” e, entre os taninos que não possuem reatividade com a pele, há os “não-tanantes” que podem ser utilizados durante o processo de curtimento ainda que para auxiliar nos processos de solubilização dos tanantes (AUAD, 2018).

A reatividade necessária para que o tanino tenha a capacidade tanante pode ser alcançada de várias formas, sendo a mais comum na natureza a que se dá pela

ligação de ésteres ou ácidos gálicos à parte central de um carboidrato. Essas moléculas são facilmente hidrolisadas com ácidos, bases ou enzimas e por isso são chamadas de taninos hidrolisáveis (GRASEL et al., 2016). Outras misturas polifenólicas presentes em plantas podem conter poucas quantidades de carboidrato e ácido gálico e, assim, não sofrer hidrólise e esses são chamados taninos condensados (AUAD, 2018).

Os taninos hidrolisáveis são ácidos, compostos por grupos de ácido gálico ou elágico, que contêm mais quantidades de açúcares, possuindo um núcleo normalmente formado por glicose, conforme ilustrado na Figura 01 e são menos sensíveis a variação de pH que os condensados.

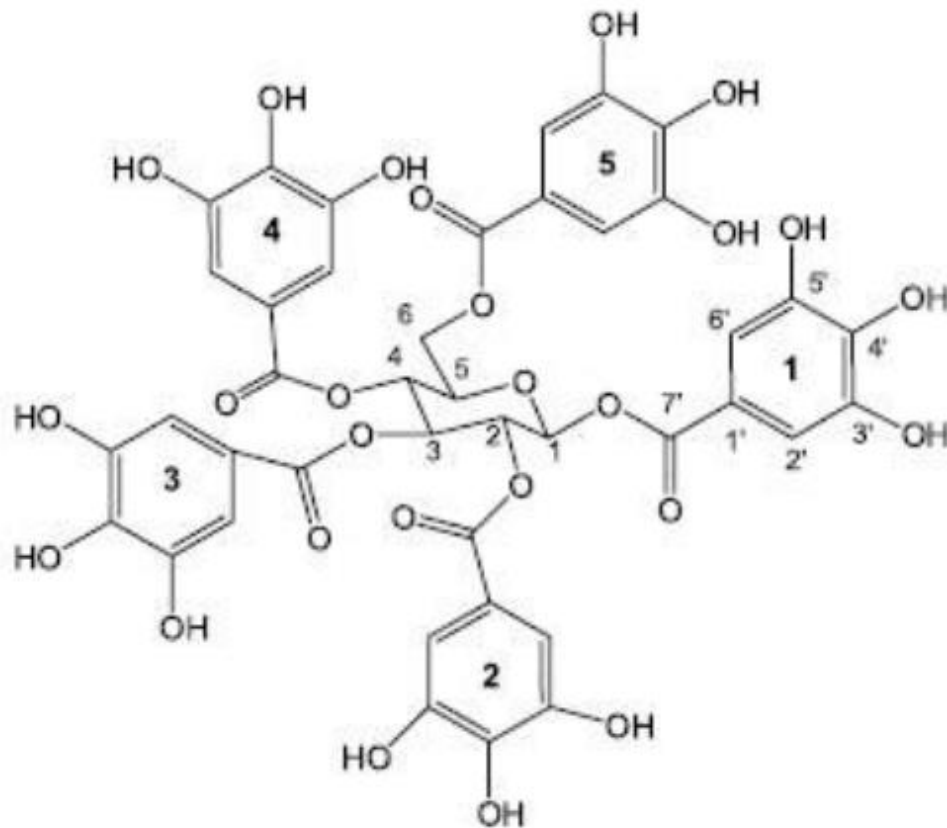


Figura 01 - Exemplo de molécula de tanino hidrolisável.

Como os taninos hidrolisáveis são ácidos, algumas de suas propriedades são alteradas, como adstringência, facilidade de ocorrer hidrólise das ligações com ésteres e reatividade de grupos hidroxifenólicos. De forma geral, os taninos hidrolisáveis sofrem a hidrólise a temperaturas elevadas – acima de 60°C ou em temperaturas mais baixas por ataque microbiano ou enzimático (MACEDO, G. B., 2015).

A maioria dos taninos hidrolisáveis utilizados na indústria coureira é destinada para a produção de couros para estofados automotivos devido ao fato de que, quando comparados aos taninos condensáveis, os hidrolisáveis apresentam maior resistência à exposição solar, dificilmente sofrendo degradação da cor (JORDAAN, M., 2013).

Os taninos condensados são constituídos por unidades flavonoides, com diferentes graus de condensação, conforme é apresentado na Figura 02. Eles não sofrem hidrólise e são menos adstringentes que os taninos hidrolisáveis. As moléculas de taninos condensados são altamente resistentes à degradação microbiológica e estão relacionados com os pigmentos flavonoides (MACEDO, G. B., 2015).

Atualmente a principal importância comercial dos taninos condensados se dá em função da sua maior disponibilidade na natureza em relação aos hidrolisáveis (JORDAN, M., 2013).

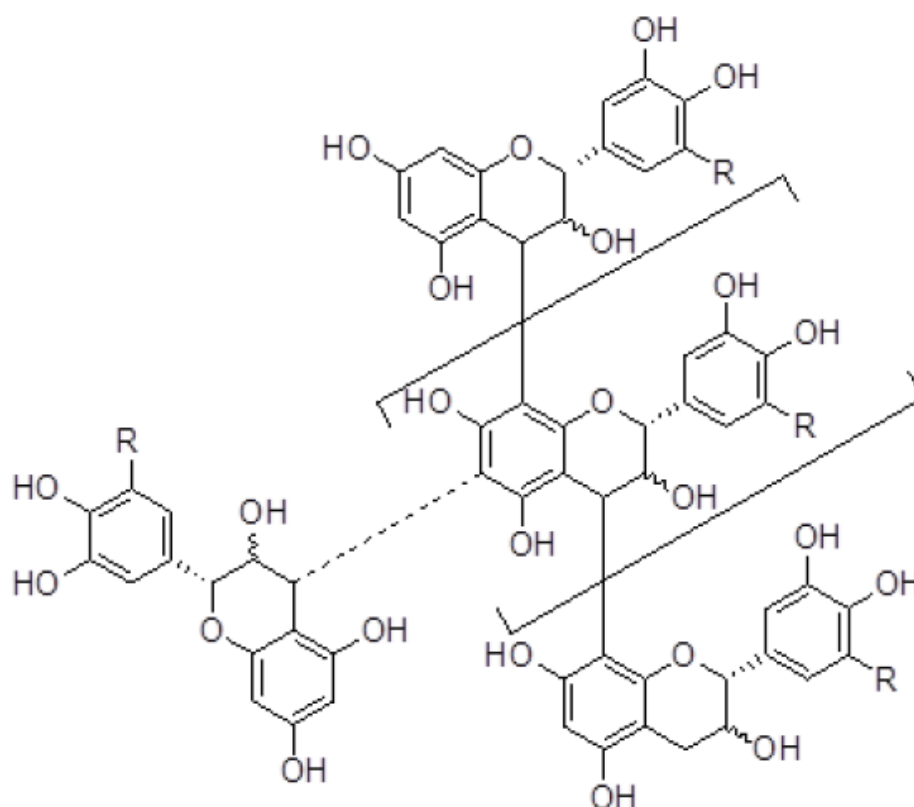


Figura 02 - Exemplo de molécula de tanino condensado.

2.1.2 Aplicações dos taninos vegetais

A principal aplicação dos taninos é no curtimento, recurtimento e pré-curtimento de peles em curtumes. O curtimento vegetal com taninos vegetais é o tipo mais antigo existente e, de modo geral, é usado para obtenção de couros pesados, com maior grau de enchimento. Este processo era inicialmente realizado diretamente com o uso de plantas (até metade do século XIX), enquanto que os extratos de taninos foram introduzidos somente entre 1860 a 1870 (SIVAKUMAR et al., 2007).

O curtimento a base de taninos dá-se devido às ligações hidrogênio formadas entre os mesmos e os grupos funcionais das proteínas que ao se estabilizarem são convertidos a couro (PINTO et al., 2013; SCHROEPFER e MEYER, 2016). A interação com as fibras de colágeno ocorre a partir de estrutura triflavonóide, existindo um tamanho mínimo para que haja interação e quanto melhor essa for maior será a estabilidade térmica do material couro (AUAD, 2018). Durante a etapa de pré-curtimento, são adicionados pré-curtentes que aceleram o processo auxiliando na solubilidade do agente curtente. Os principais pré-curtentes utilizados são taninos sintéticos fenólicos ou aldeídicos. Na etapa de recurtimento os taninos são utilizados para equalizar diferenças de espessura das peles, fornecer ganho em espessura após a secagem do produto final, diminuir a soltura da flor e incrementar o preço de venda do produto final (GUTTERRES, 2007). Dessa forma, durante o recurtimento há a formação de uma base para as operações do acabamento final.

Além da aplicação na indústria coureira, os taninos podem ser utilizados como agentes biomedicinais, na indústria de adesivos, como aditivos em bebidas, agentes floculantes para tratamento d'água e efluentes, primers anticorrosivos (AUAD, 2018). Ainda assim, sua maior utilização e foco deste estudo se dá na indústria coureira.

2.1.3 Degradação de taninos

Alguns resíduos de curtume são tóxicos para plantas, animais e microrganismos. Isso decorre da presença de taninos vegetais, além da matéria orgânica solúvel, sólidos suspensos, compostos clorados e sulfurados. Devido a questões evolutivas e a fim de proteger as plantas de ataques de patógenos microbiológicos, os taninos inibem o crescimento de microrganismos e resistem a

ataques microbiológicos (BHAT, T. K., 1998), isso faz com que o tratamento biológico dos efluentes da indústria coureira seja prejudicado ou que requeira muita aeração para oxigenação.

Assim, para total degradação dos taninos são empregadas diversas técnicas como modificação da estrutura do composto, degradação e dissociação dos complexos dos substratos dos taninos, inativação, modificação de membrana e sequestro de íon metálico (BHOITE, R. N.; MURTHY, P. S., 2015). Vale ressaltar que taninos condensados são mais resistentes à degradação comparados aos hidrolisáveis (MACEDO, 2015).

2.2 INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE PELES

A indústria de processamento de pele é de grande importância para o Brasil, sendo esse o país que ocupa lugar de destaque na produção mundial de couros além de ter um dos maiores rebanhos bovinos do mundo. Dados de 2016 indicam que o Brasil produziu cerca de 33 milhões de couros bovinos, ficando entre os cinco países detentores das maiores produções de couro no mundo. (IBGE, 2017). Assim sendo, a indústria coureira é responsável por boa parte da geração de empregos diretos e indiretos, considerando empresas que fazem uso do couro tratado para produção de diversos artigos, e contribuem para a arrecadação de impostos no país, mostrando sua grande relevância.

Apesar de tantos aspectos positivos, a indústria do couro pode representar uma grande ameaça para o meio ambiente, visto a quantidade de poluentes gerados pelo processo. Em seus efluentes estão presentes compostos orgânicos, vindos das peles animais, e orgânicos/inorgânicos, provenientes dos produtos químicos adicionados durante o processo que não foram totalmente fixados nas peles (CASSANO et. al., 2001). No efluente da indústria de couros podem ser encontrados taninos, que são substâncias orgânicas utilizadas durante o curtimento ou recurtimento (nos casos de peles curtidas com cromo) a base de tanino. Os taninos são compostos de difícil degradação considerados altamente tóxicos, além disso a quantidade de curtente adicionado durante o curtimento com tanino é superior a adicionada quando realizado com cromo, sendo que se utiliza 30% de massa de tanino em relação ao peso da pele enquanto se utilizam apenas 3% de cromo,

também em relação ao peso da pele. Outros poluentes são: amônia, sulfetos e cromo (VLYSSIDES, A. G. e ISRAELIDES, C. J., 1997).

Devido ao alto volume de efluente produzido – estima-se que para cada tonelada de pele tratada tenha-se o emprego de 30 a 40m³ de água, podendo chegar a 50m³ devido ao uso ineficiente da água (GUTTERRES et. al., 2005) e sabe-se que toda essa água se torna efluente gerado – a indústria de processamento de couro geralmente tem planta própria para tratamento desse. Em geral a planta é composta por tanque equalizador, clarificador primário (remoção de sólidos suspensos), lagoa anaeróbia (sedimentação de outros sólidos suspensos, conversão de sulfato em sulfeto e produção de lodo biológico), lagoa aerada e clarificador secundário (esse faz a remoção do lodo biológico) (BALAKRISHNAN et. al., 2002).

2.2.1 Processo produtivo

O couro é destinado para confecção de calçados, estofamentos de automóveis, mobiliário, roupas entre outros artigos. Por meio de operações físico-químicas, o processamento das peles consiste, basicamente, na transformação de pele verde ou salgada em couro. As etapas desse processo podem ser divididas em três grupos principais: ribeira, curtimento e acabamento, e elas envolvem adições sequenciais de produtos químicos intercaladas por lavagens e processos mecânicos.

Após a retirada da pele do animal ela pode aguardar até quatro horas para ser processada, após esse período é necessário que as atividades de decomposição sejam cessadas para que não haja danos a pele, para tal são utilizados processos de conservação que geralmente se baseiam na desidratação das peles inviabilizando o desenvolvimento bacteriológico e enzimático (CLASS, I. C. e MAIA, 1994). São realizados processos de secagem, resfriamento, salmouragem (utilização de solução salina) e, para aumentar ainda mais o tempo de conservação das peles, é comum realizar salga com sal grosso que é capaz de manter a pele em boas condições por um ano ou mais (JOST, 1990).

O tratamento das peles realizados nos curtumes pode ser completo, partindo da dessalga até o acabamento final, ou parcial, onde apenas algumas etapas são realizadas. O fluxograma de beneficiamento tradicional de peles e couros é

apresentado na Figura 03. Há uma grande diversidade de produtos químicos aplicados em cada uma das etapas de processamento das peles. Cada produto possui uma função específica e tem finalidade de conferir ao produto final determinadas características. Cabe salientar que nem todos os insumos descritos nesse trabalho são utilizados simultaneamente uma vez que entre eles existam mais de um que cumpra a mesma função. Caso um deles baste para o alcance dos objetivos o uso dos outros torna-se desnecessário.

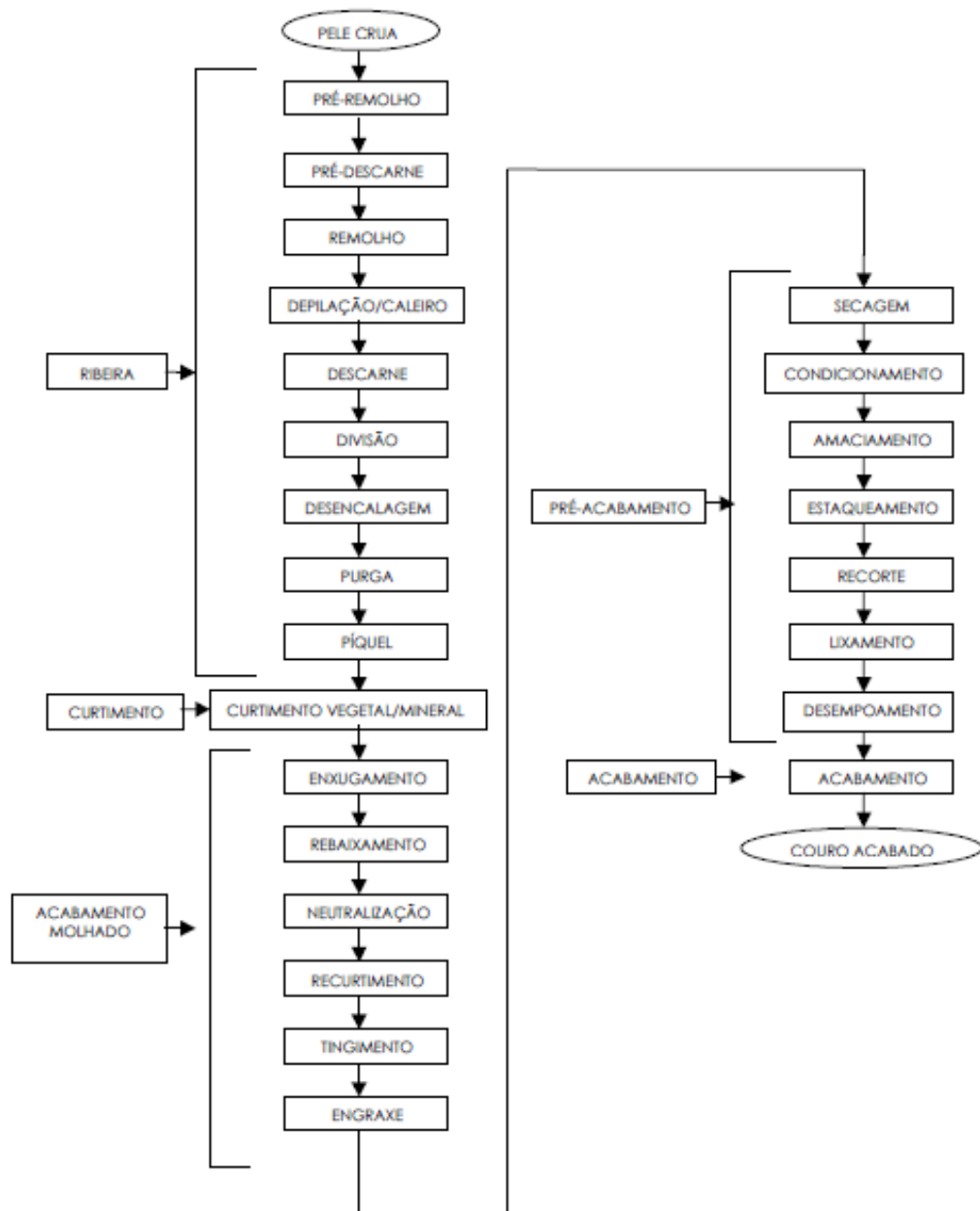


Figura 03 - Fluxograma de beneficiamento tradicional de peles e couros

A primeira etapa realizada em curtume é a ribeira, essa é composta de uma série de operações mecânicas e em meio aquoso e tem o objetivo de promover a limpeza da pele e remover gorduras, fibras e pelos. Durante o processo de ribeira as fibras colagênicas são preparadas para receber os produtos químicos das etapas seguintes (PICCIN, 2013). Os insumos químicos utilizados durante a etapa de ribeira são: cloreto de sódio, bactericidas (geralmente à base fenóis, fenóis halogenados e derivados tiazóicos), tensoativos, sulfeto e carbonato de sódio, hidróxido de cálcio, aminas, cloreto e sulfato de amônio, ácido láctico, enzimas lipolíticas, clorito e hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, bissulfito e metabissulfito de sódio, ácido fórmico e ácido sulfúrico.

As peles seguem para etapa de curtimento, que tem a principal função de conferir estabilidade química, física e microbiológica às mesmas fazendo com que se tornem imputrescíveis. Essa estabilidade é atingida através de formações de ligações cruzadas entre as hélices triplíceis do colágeno. Esse processo pode ser realizado com cromo, que mostra excelentes resultados, tendo como produto final dessa etapa o couro chamado de *wet-blue*, e muitas vezes este couro é recurtido com tanino. Ou, ainda, o curtimento pode ser realizado utilizando taninos vegetais, sintéticos ou minerais curtentes. Além desses, durante o processo de curtimento podem ser adicionados os seguintes produtos: sais de alumínio, titânio e zircônio, formiato de sódio, bicarbonato de sódio, óxidos de cálcio e magnésio.

A etapa de acabamento pode ser dividida em acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final. Durante o acabamento molhado são conferidas características especiais à estrutura fibrosa como maciez, flexibilidade e cor (GUTTERRES, 2008). O processo de pré-acabamento ocorre o “polimento” da pele, são realizadas operações que conferem firmeza, adesão e corrigem pequenos defeitos no couro. O acabamento final tem a função de conferir ao couro seu aspecto definitivo, variando conforme a aplicação, como estampagens e aplicação de filmes na superfície (AQUIM et al, 2004). A fim de contribuir para a etapa de acabamento são adicionados os seguintes insumos: sulfato básico de cromo, bicarbonato de sódio, taninos vegetais e sintéticos (fenólicos e naftalenosulfônicos), resinas (acrílicas e melamínicas), corantes, hidróxido de amônio, óleos e graxas vegetais e minerais, ácido fórmico, resinas (acrílicas, ureicas, poliuretânicas e melamínicas), caseína, solventes (hidrocarbonetos alifáticos, etilglicol, isopropanol, etanol, acetatos de etila e butila, metiletilcetona e outros), pigmentos e corantes

complexados com metais, ceras (carnaúba) e lacas a base de nitrocelulose (JAEGER, 2008).

2.2.2 Geração de resíduos e efluentes

Durante o processamento de peles há geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. Os efluentes gerados possuem características particulares em cada uma das etapas principais: os efluentes de ribeira possuem elevada carga orgânica carbonácea e nitrogenosa devido a presença de poluentes como sangue e substâncias removidas da pele. Durante o curtimento os efluentes são caracterizados pela presença de metais, como o cromo trivalente, e alta DBO em caso de emprego de taninos vegetais, devido a carga fenólica que tem pouca biodegradabilidade. Nas etapas finais a carga orgânica é consideravelmente reduzida, entretanto os efluentes são caracterizados pela alta quantidade de substâncias solúveis e em emulsão como óleos, corantes, tensoativos e recurtentes sintéticos. Podemos, assim, apresentar de forma genérico o impacto ambiental gerado pelas principais etapas citadas.

Durante a etapa de conservação e armazenamento das peles há poluição do ar, hídrica e do solo, gerando impactos como forte odor – causando incomodo ao bem-estar público; prejuízo à qualidade dos corpos d'água e eventual contaminação do solo e lençol freático. No processo de ribeira e acabamento podemos ter os mesmos objetos de poluição citados durante a conservação, tal qual seus impactos. Já durante o curtimento pode haver poluição hídrica gerando prejuízo dos corpos d'água.

Como se pode notar a poluição hídrica está presente em todas as etapas de processamento das peles, assim sendo essa se torna o principal objeto de estudo nesse trabalho. Nota-se que nos últimos anos a legislação se manteve mais rigorosa, mas ainda assim se torna preocupante a presença de curtumes responsáveis por desastres ambientais causados por lançamento irregular de efluentes líquidos. A busca por técnicas alternativas ao tratamento convencional que possibilitem o reuso da água ou a possibilidade de disposição de uma água em melhores condições e que possa atender a necessidade do ecossistema além de

manter a qualidade do couro produzido se torna imprescindível para um melhor equilíbrio entre indústria e sociedade.

2.2.3 Tratamento de efluentes

A fim de promover certa manutenção do bem-estar do meio ambiente e cumprir as legislações vigentes as indústrias passaram a realizar o tratamento dos efluentes gerados (CONAMA, Resolução n. 357/2015 e CONSEMA n. 118/2006). Quanto as indústrias de processamento de couros o processo de tratamento dos efluentes consiste em duas etapas sequencias, sendo a primeira o tratamento físico-químico (tratamento primário) e a segunda um processo biológico (tratamento secundário). Durante o tratamento primário há grande redução da toxicidade do efluente e isso faz com que o tratamento secundário opere em melhores condições para o desenvolvimento de microrganismos depuradores da matéria orgânica (CLASS, I. C. e MAIA, 1994). Entretanto, há grande dificuldade no tratamento dos efluentes da indústria coureira, parte que demanda investimentos financeiros e espaço físico nas plantas operacionais, devido a alta carga de poluentes presentes.

Na Tabela 01 podem-se observar os dados médios relacionados à carga orgânica e inorgânica gerada no beneficiamento de peles e couros compilados pela International Union of Environment (IUE) da International Union Of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS) a partir de informações provenientes de vários países.

Tabela 01 – Frações de contaminantes de água residuária de curtume para processo convencional de produção e padrões de lançamento de efluentes.

Parâmetro	Ribeira (kg/t)	Curtimento (kg/t)	Recurtimen-to (kg/t)	Total (kg/t)	Efluente final (mg/L)	Lançamento	
						CONAMA 357	CONSEMA 128
DQO	135	5	20	160	5330	-	150-400
Cloreto	135	30	2	167	4470	-	-
Sulfeto	8	-	-	8	270	1,0	0,2
N-total	12	0,5	1	13,5	450	-	10-20
N-NH ₄ ⁺	3,5	0,2	0,8	4,5	150	20	20

Pode-se observar que para que os limites sejam alcançados é necessária eficiência mínima do tratamento do efluente de 99% em relação ao parâmetro que apresenta maior discrepância, a DQO. Na prática, essa eficiência dificilmente será alcançada uma vez que o tratamento é suscetível a variações climáticas e de carga orgânica, principalmente do tratamento biológico. Sendo assim se faz necessária a busca por novas tecnologias que possam contribuir para a obtenção de um efluente final mais adequado e que, assim, sejam reduzidos os impactos ambientais gerados pela produção de couro no país e no mundo.

2.2.3.1 Caracterização do efluente

Analisando a literatura pode-se traçar a composição básica do efluente líquido de curtumes. Este é composto de:

- Proteínas provenientes do colágeno, pelos e fibras;
- Gorduras da pele tratada e dos óleos utilizados no engraxe;
- Tensoativos não iônicos, catiônicos e aniônicos;
- Fungicidas e bactericidas a base de fenóis, fenóis halogenados e derivados tiazólicos;
- Resinas acrílicas, poliuretânicas e melamínicas;
- Corantes ácidos, básicos e complexos metálicos;
- Aminas e enzimas;
- Cloretos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, bicarbonatos, formatos, acetonas, oxalatos, citratos, lactatos, sulfitos e metabissulfitos;
- Cromo, sódio, cálcio, magnésio, alumínio, titânio e zircônio;
- Solventes orgânicos como hidrocarbonetos alifáticos, etilglicol, isopropanol, etanol, acetatos de etila e butila, metiletilcetona e outros.

Após o tratamento convencional a maior parte das substâncias citadas é reduzida a níveis mínimos; entretanto, os componentes considerados mais críticos permanecem no efluente tratado e assim prejudicam os cursos d'água aonde são lançados. Conhecendo-se a composição básica dos efluentes determinou-se que neste trabalho será abordado o estudo da degradação do tanino que está presente em efluente de curtume que realiza curtimento a partir do mesmo, uma vez que esse é o caso que mais apresenta dificuldade de tratamento. Taninos são compostos

fenólicos de alto peso molecular e que apresentam baixa biodegradabilidade. Os taninos vegetais causam a inibição de processos de lodo ativado e diminuem significativamente a eficiência de tratamento biológico (MUNZA et. al., 2009).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Estudos têm sido realizados com o objetivo de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir a remoção de substâncias contaminantes, além de induzir a sua completa mineralização. Essa mineração faz com que os componentes tóxicos se degradem formando dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, quando se dá de forma completa, fornecendo a completa destruição do poluente.

A toxicidade e a alta carga orgânica associada aos efluentes das indústrias de couro está intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (PERALTA-ZAMORA et. al., 1997). Compostos recalcitrantes (ou refratários) não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento e acabam sendo lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos podem, eventualmente, ser observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALVARES et. al., 2001).

Durante décadas tem se estudado processos de oxidação que possam aumentar a biodegradabilidade dos compostos poluentes e que aumentem a eficiência de tratamentos biológicos subsequentes. Dentre esses processos estão os processos oxidativos avançados, que englobam tecnologias como a aplicação de ozônio, ozônio combinado com peróxido de hidrogênio, ultra-violeta, ultra-violeta combinada com ozônio e/ou peróxido de hidrogênio e, ainda, a combinação de ions ferrosos e peróxido de hidrogênio. Esses métodos têm se mostrado muito eficientes no tratamento de poluentes orgânicos refratários e xenobióticos encontrados no solo, água e efluentes industriais, tal como efluentes de curtumes (BALCIOGLU, I. A. e ÖTKER, M., 2003; RODRIGUEZ, M. et. al., 2002)

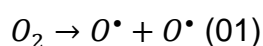
Os processos oxidativos avançados fazem uso de diferentes sistemas de reação, mas são caracterizados pelo mesmo procedimento químico: a produção de radicais hidroxil, que são extremamente instáveis e reativos (ESPLUGAS, S. et. al., 2002).

2.3.1 Ozônio – O₃

O ozônio (O₃) é um dos mais fortes agentes. Ele é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos auxiliando na mineralização dos mesmos. Isso acontece devido ao seu elevado potencial de oxidação ($E^\circ = 2,08 \text{ V}$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o cloro (KUNZ, A. et. al., 1999; ROBINSON, T. et. al., 2001).

Entretanto, o ozônio molecular reage muito lentamente com compostos organoclorados, inviabilizando o tratamento quando se tem substâncias deste tipo. Ainda assim, durante o processo oxidativo o ozônio, quando em determinadas condições, leva à formação de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), cujo potencial de oxidação é superior ao do próprio ozônio ($E^\circ = 3,06 \text{ V}$), sendo ainda mais efetivo no tratamento de compostos recalcitrantes (KUNZ, A. et. al., 1999; ROBINSON, T. et. al., 2001).

A oxidação de compostos orgânicos dissolvidos por ozônio ocorre em um sistema heterogêneo, onde o ozônio se apresenta no estado gasoso enquanto o contaminante está na fase líquida. O ozônio gasoso é gerado *in situ* devido sua instabilidade que impede que seja feito o armazenamento. A produção de ozônio se dá em três diferentes formas: exposição de oxigênio (O₂) à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica (BALAKRISHNAN et. al., 2002). O processo de geração de ozônio via descarga elétrica (efeito corona) é o mais utilizado dentre os métodos. Nesse o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV) conforme Equações 01 e 02, o esquema utilizado pelo gerador de ozônio é apresentado na Figura 04. Esse processo tem rendimento que varia entre 1 e 4% para sistemas alimentados por ar e 6 e 14% para sistemas alimentados por oxigênio puro (KUNZ, A. et. al., 1999; BALAKRISHNAN et. al., 2002; LIN, S. H. e YEH, K. L., 1993).



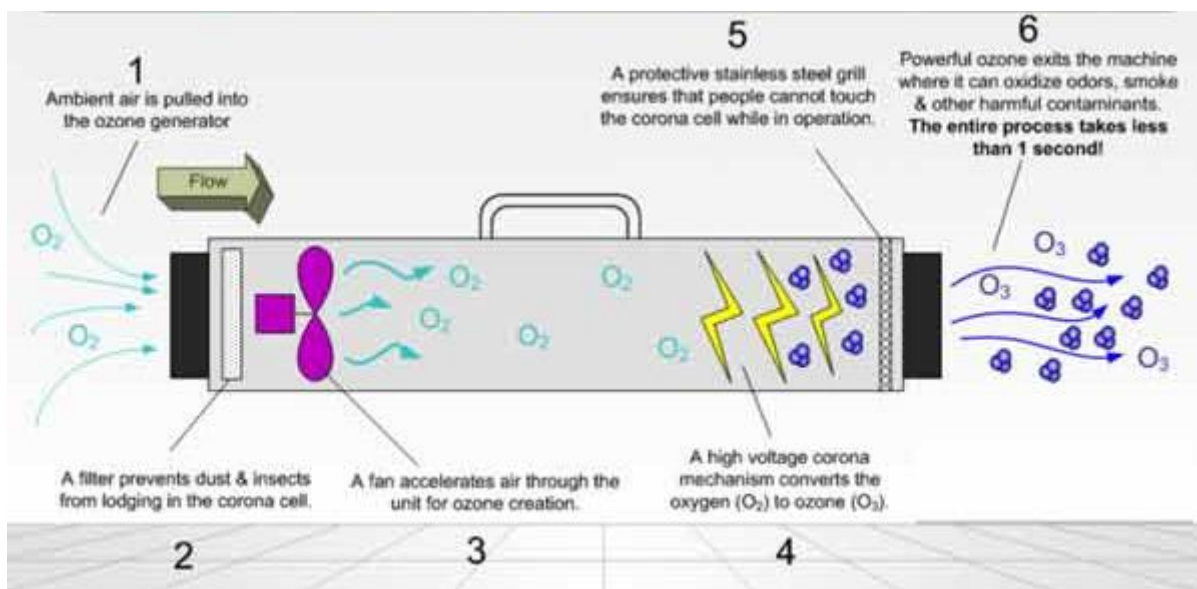
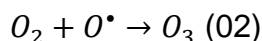
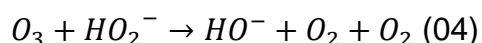


Figura 04 – Esquema simplificado do processo de geração do gás ozônio via efeito corona.

O gás ozônio é instável em água, sendo sua decomposição na mesma caracterizada por uma rápida diminuição da concentração inicial de ozônio, seguida de uma desconcentração do gás segundo uma cinética de primeira ordem (VON GURTEN, U., 1993). O tempo de meia vida do ozônio pode variar de alguns segundos até algumas horas e isso depende da qualidade do meio em que ele se encontra. Essa depende de diversos fatores e entre eles se destaca o pH do meio visto que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio como apresentado nas Equações 03 e 04 (VON GURTEN, U., 1993).



Considerando as equações apresentadas a decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH, que faz com que a reação seja deslocada para a direita, ou pela adição de peróxido de hidrogênio que implica no mesmo efeito. Sendo assim, a oxidação pode ocorrer via ozônio molecular, reação direta em meio predominantemente ácido, ou radical hidroxila, reação indireta em meio

predominantemente ácido, mas na prática existe a contribuição dos dois mecanismos (VON GURTEN, U., 1993) o que se torna positivo uma vez que elas são atribuídas a diferentes compostos. A reação direta é atribuída a compostos que têm duplas ligações do tipo carbono-carbono, grupos funcionais específicos (OH, CH₃, OCH₃) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S), já a reação indireta é do tipo não seletiva e é capaz de promover ataque a compostos orgânicos 10⁶ -10⁹ vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e o próprio ozônio (ALMEIDA, E. et. al., 2001).

Os sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia requerida para seu funcionamento devido aos mais recentes avanços nas pesquisas desenvolvidas. A ozonização catalítica implica na utilização de íons metálicos como catalisadores do processo, com o objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na redução da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional (BALCIOGLU, I. A. e ARSLAN, I., 2001) contribui significativamente com a diminuição da energia requerida para o processo, além de combinações entre processos biológicos e ozonização, que têm se mostrado muito eficiente (ALMEIDA, E. et. al., 2001). Essas e outras tecnologias recentemente estudadas fazem com que os custos da aplicação da ozonização no tratamento de efluentes sejam reduzidos e tornam o processo mais atrativo à indústria.

O uso do ozônio como tratamento terciário dos efluentes da indústria coureira teria as seguintes vantagens (BALAKRISHNAN et. al., 2002):

- Redução da DQO e DBO, diminuindo problemas de manuseio e disposição de sólidos
- Redução de odor, cor e turbidez.
- Possibilidade de destruição de bactérias e vírus contidos no efluente.
- Alta concentração de oxigênio dissolvido no efluente tratado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foi testado o processo de ozonização em soluções de tanino de concentrações conhecidas a fim de determinar a eficiência desse processo na degradação dos taninos. Assim, foram realizadas ozonizações em três tipos de taninos: Tara, Castanheiro e Quebracho, sendo os dois primeiros hidrolisáveis e o último condensado, em uma mesma vazão e por igual período de tempo. Foram realizadas amostragens ao longo do tempo, que foram analisadas em espectrofotômetro e comparadas às curvas padrão espectrofotométricas de concentração conhecidas das soluções de tanino.

3.1 SOLUÇÕES DE TRABALHO

Os experimentos foram realizados em duplicata utilizando-se soluções de tanino com diluições seriadas. Para o preparo das soluções foram estudadas as características aproximadas de um efluente de curtume após tratamento convencional, no Brasil, obtidas a partir da média de 20 dados aleatórios fornecidos por um laboratório acreditado pelo INMETRO, segundo a norma ABNT-NBR/ISSO/IEC 17025:2005, especializado em análise de águas residuais de curtume (STREIT, 2011). A média dos dados fornecidos está apresentada na Tabela 02.

Tabela 02 – Características médias do efluente de curtume após tratamento convencional

Parâmetro	Concentração
DQO	100 – 400 mgO ₂ .L ⁻¹
Nitrogênio Total	20 – 300 mg.L ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	20 – 250 mg.L ⁻¹
Condutividade	1 -12 mS.cm ⁻¹

De acordo com as características apresentadas, as soluções de tanino foram preparadas com base na matéria orgânica presente, considerando que somente o tanino é responsável pela fração orgânica do efluente após tratamento convencional. Entretanto, sabe-se que há outras fontes de matéria orgânica responsáveis por essa fração. Essas espécies de tanino foram selecionadas uma vez que estão muito utilizadas no setor coureiro (JORDAAN, M., 2013). Os demais parâmetros –

condutividade, nitrogênio total e amoniacal – não foram considerados, visto que este estudo se limita a entender a influência da ozonização sobre a concentração de taninos. Assim, as concentrações das soluções de tanino foram de 300 mg/L para ambas as espécies utilizadas.

3.1.1 Curvas de Absorbância das Soluções de Trabalho

A fim de quantificar as concentrações das soluções de trabalho em função de suas absorbâncias, foram feitas curvas em Espectro UV-VIS (espectrofotômetro modelo T80 + UVVis Spectrometer da marca PG Instruments). Para tal, foram preparadas soluções conforme apresentado na Tabela 03 e lidas as absorbâncias das mesmas. Foi possível traçar uma curva correspondente à relação entre a concentração de tanino e absorbância, apresentadas nas Figuras 05, 06 e 07. Uma varredura de 200 a 800 nm foi realizada no espectro para determinar o comprimento de onda máximo, correspondente aos taninos analisados, essas são apresentadas na Figura 08. O primeiro pico em 242 nm corresponde a água utilizada como meio diluente. O segundo pico em 305 nm corresponde aos taninos. Idealmente as curvas deveriam ser lineares, entretanto as curvas obtidas dos taninos de Tara e Castanheiro foram polinomiais, apesar disso os resultados são confiáveis, vez que não há contaminantes nas soluções dado que foram preparadas somente com tanino e água deionizada.

Tabela 03 – Absorbâncias e concentrações correspondentes dos taninos de Castanheiro, Tara e Quebracho.

CASTANHEIRO		TARA		QUEBRACHO	
Abs	g/L	Abs	g/L	Abs	g/L
0	0	0	0	0	0
0,197	0,024	0,286	0,024	0,048	0,024
0,362	0,048	0,515	0,048	0,081	0,048
0,503	0,072	0,687	0,072	0,121	0,072
0,623	0,096	0,787	0,096	0,153	0,096
0,716	0,12	0,855	0,12	0,191	0,12
0,79	0,15			0,223	0,144
0,91	0,2			0,325	0,216
0,91	0,3			0,449	0,3

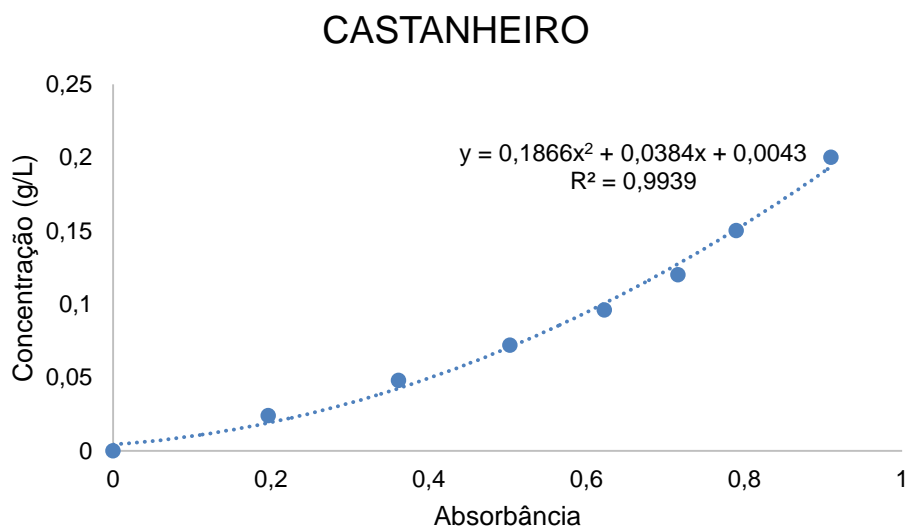


Figura 05 – Curva que relaciona a concentração de tanino de Castanheiro com a absorbância.

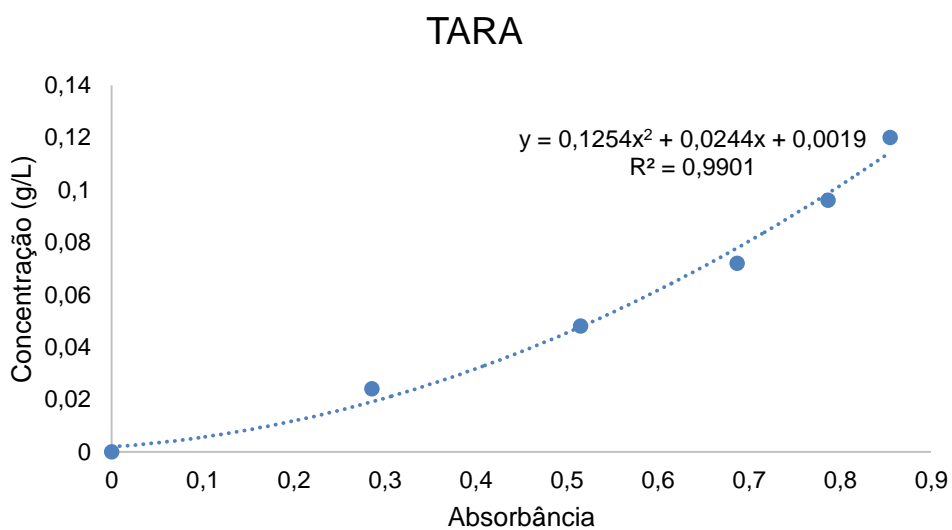


Figura 06 – Curva que relaciona a concentração de tanino de Tara com a absorbância.

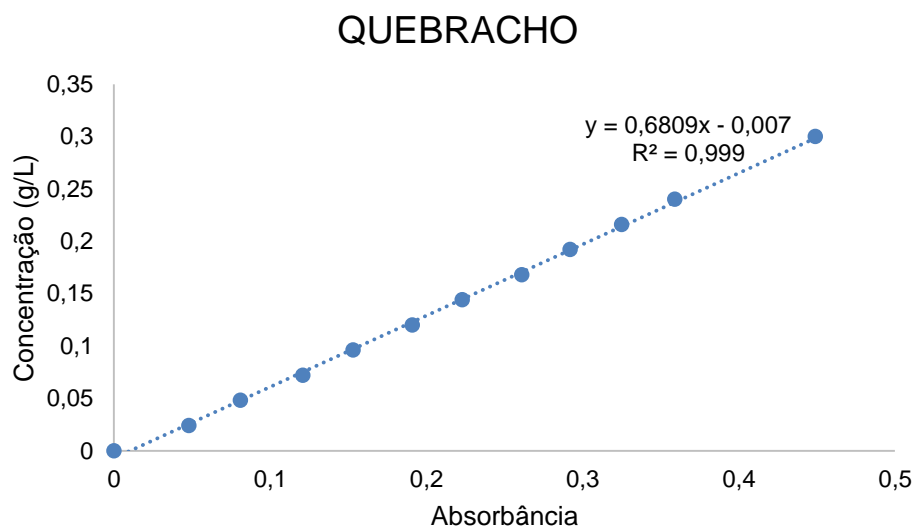


Figura 07 - Curva que relaciona a concentração da solução de tanino de Quebracho com a absorvância.

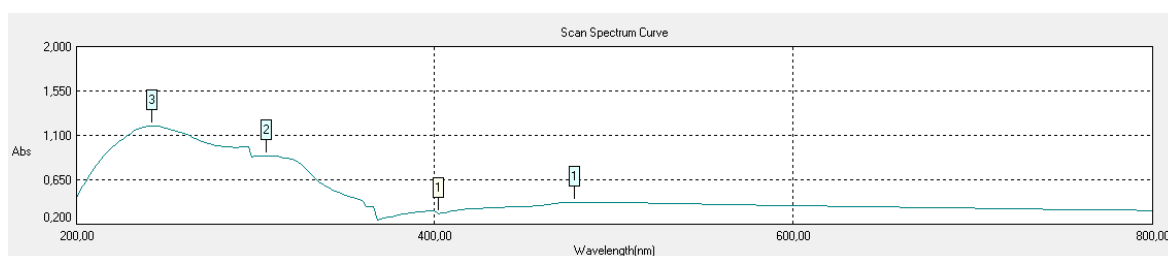


Figura 08 – Varreduras do Espectro dos taninos de Castanheiro, Tara e Quebracho.

3.2 ENSAIO E ANÁLISE DA OZONIZAÇÃO

O processo de ozonização foi realizado em ozonizador (marca Ozonic), que utiliza como meio de entrada o ar atmosférico, convertendo o O_2 presente em ozônio via descarga elétrica (efeito corona), onde o O_3 é gerado pela passagem de ar entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial. A vazão de ozônio aplicada foi de 4 L/min. Amostras foram coletadas em diferentes intervalos de tempo durante o ensaio de ozonização, para monitoramento da degradação dos taninos através da análise espectrofotométrica em 305 nm.

3.3 ENSAIO ADICIONAL

Ensaio de ozonização adicional foi realizado a fim de se conhecer a eficiência do processo em condições de maior carga orgânica.

3.3.1 Ensaio de ozonização em soluções de tanino acrescido de pele piquelada

Para fins de pesquisa foi realizada a ozonização de uma solução de tanino de Tara a 3 g/L com 10 % de pele piquelada. A solução fora deixada em repouso por 7 dias afim de aumentar a carga orgânica na solução e testar se o processo de ozonização seria eficiente também nessas condições, onde teria mais matéria orgânica para degradar.

O gráfico apresentado na Figura 09 mostra a curva gerada pela relação entre a concentração da solução e absorvância lida em espectrofotômetro.

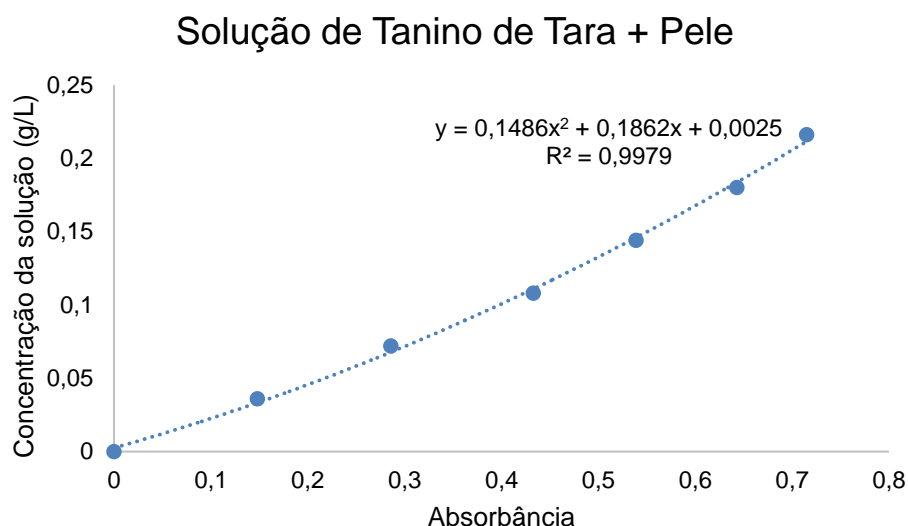


Figura 09 - Curva que relaciona a concentração da solução de tanino de Tara + pele com a absorvância.

O processo de ozonização se deu de forma idêntica ao realizado com as soluções problema – mesma vazão, sem modificação de pH e a temperatura ambiente. Entretanto, os ensaios realizados com essa solução se deram em 30 minutos. A varredura para identificação do comprimento de onda máximo da solução se deu, assim como para as soluções de tanino, em 305 nm. O tanino de Tara foi escolhido para esse teste, pois o processo de ozonização fora mais eficiente sobre ele.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentadas os resultados e discussões dos experimentos realizados.

4.1 DETERIORAÇÃO DOS TANINOS

A fim de avaliar a degradação dos taninos frente ao processo de ozonização foi realizada análise quantitativa via espectrofotometria, onde a absorbância observada foi comparada à absorbância obtida em curvas padrão com concentração de tanino. Assim, pode-se determinar a concentração de cada uma das amostras e, conhecendo-se a concentração inicial de 3 g/L, obteve-se o gráfico entre a concentração ou absorbância de tanino versus tempo de ozonização para as espécies avaliadas, esses podem ser observados nas Figuras 10, 11 e 12.

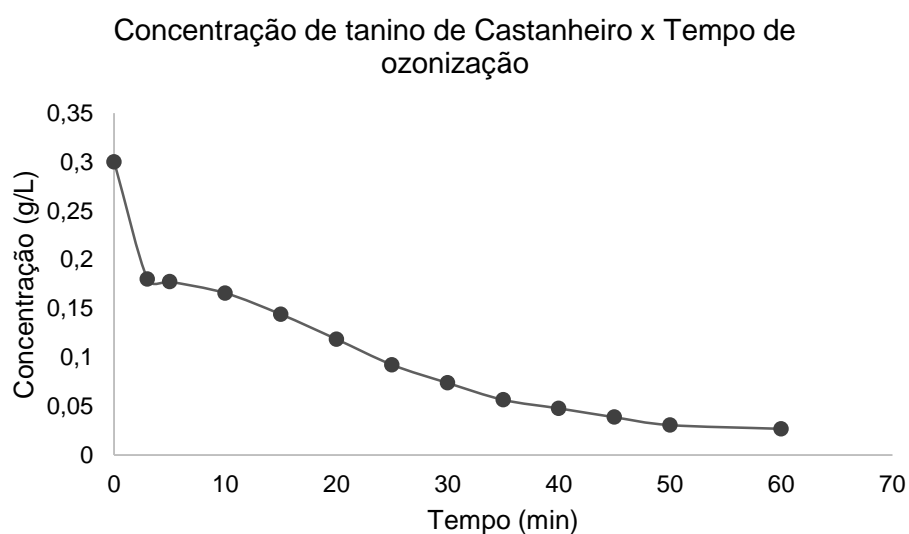


Figura 10 – Gráfico da concentração de tanino de Castanheiro versus tempo de ozonização.

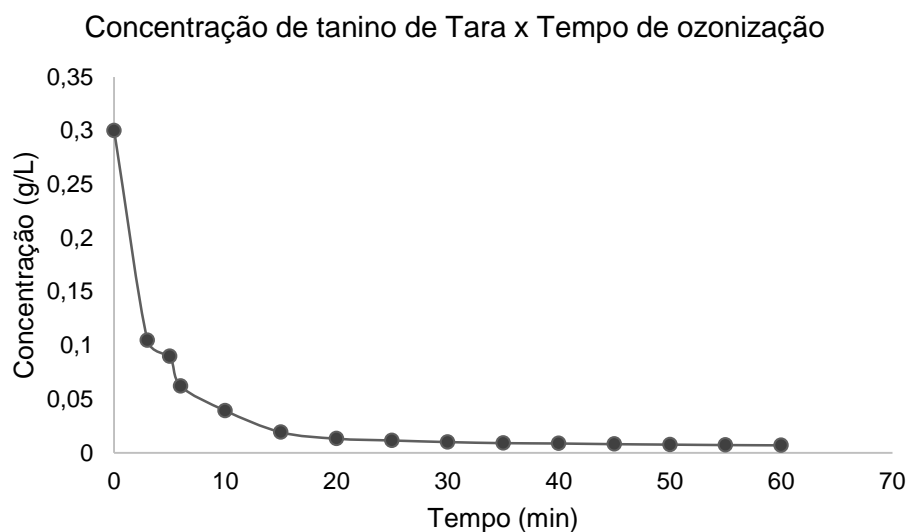


Figura 11 – Gráfico da concentração de tanino de Tara versus tempo de ozonização.

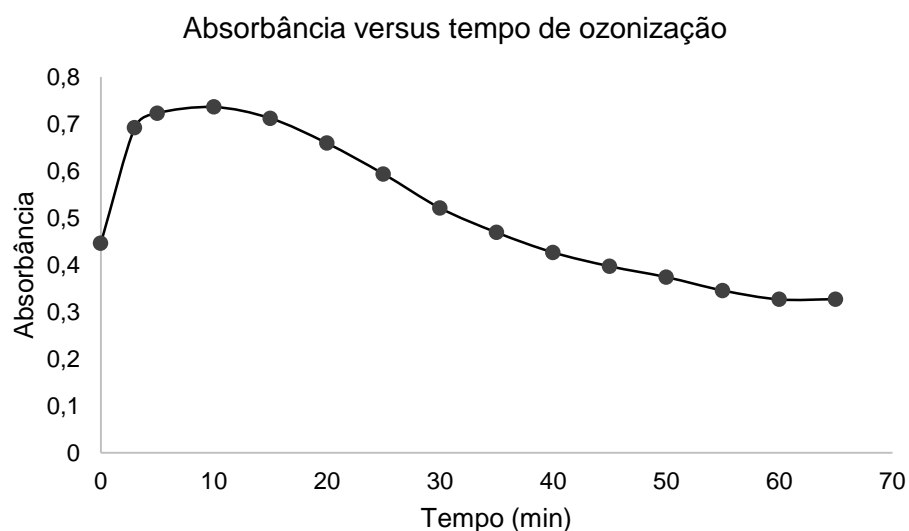


Figura 12 – Gráfico da absorbância das amostras da solução de tanino de Quebracho versus tempo de ozonização.

Ao analisar os resultados obtidos pode-se notar que em ambas as espécies de tanino hidrolisável houve redução considerável na concentração de taninos, superior a 90 % em 60 minutos.

Durante o processo de ozonização, pode-se observar que a solução de tanino de Castanheiro responde bem ao processo de oxidação, atingindo cerca de 90 % de matéria degradada durante o período de 60 minutos. Nota-se que há leve tendência a estabilidade conforme se aproxima do tempo final.

O processo de degradação da solução de tanino de Tara mostrou alta eficiência, superior ao processo realizado na solução de tanino de Castanheiro, uma vez que nos primeiros 3 minutos já se obteve grande fração dos taninos oxidados, chegando a 60% nesse primeiro momento. Após cerca de 15 minutos notou-se tendência a estabilização do processo, já com 95% de tanino degradado.

A degradação via oxidação por ozônio da solução de tanino de tara se mostrou mais eficiente que a realizada na solução de tanino de castanheiro, envolvendo menos tempo de operação para maior porcentagem degradada. Isso ocorre devido as diferenças moleculares dos taninos, embora ambos sejam hidrolisáveis e carreguem características semelhantes, os taninos são compostos naturais e têm particularidades dificilmente explicadas sem que se tenha acesso a análises específicas das moléculas. Além disso, entre diferentes lotes de uma mesma espécie de tanino se podem notar diferenças estruturais, uma vez que suas matrizes são suscetíveis a intempéries e existem diferentes meios de extração. Assim sendo, a diferença de eficiência observada pode estar atrelada a esses fatos.

De todo modo, durante o período observado, o processo de oxidação via ozônio se mostrou eficiente na degradação de taninos vegetais hidrolisáveis e pode ser utilizado como meio para tal na indústria coureira.

Já para o tanino de Quebracho, condensado, conforme apresentado no gráfico da Figura 12, nota-se que não fora possível apresentar a curva que relaciona a concentração de tanino versus o tempo de ozonização, pois durante os primeiros 40 minutos de processo leram-se absorvâncias acima das determinadas pela curva que relaciona a concentração da solução de tanino de Quebracho versus absorvância, como mostrado na Figura 06. Isso pode ter ocorrido devida formação de hidroquinonas, composto formado nos primeiros instantes de oxidação. Os taninos condensados são facilmente oxidados, tendo a formação de hidroquinonas em um primeiro estágio, após esse período há a degradação de toda a matéria formada. A partir dos 40 minutos observa-se o decréscimo dessa absorvância, mas torna-se difícil quantificar a quantidade de tanino deteriorada dado que há interferência do composto secundário formado.

Assim, o processo de ozonização não se mostra eficiente no tratamento de taninos condensados, uma vez que leva a formação de compostos secundários e precisa de mais tempo de ozonização para possivelmente completar a degradação da solução.

4.2 ENSAIO ADICIONAL DE OZONIZAÇÃO

Com o objetivo de se entender como o processo de ozonização de dá em condições onde há maior concentração de matéria orgânica realizou-se ensaios do processo sobre soluções de tanino de Tara acrescido de pele piquelada.

4.2.1 Solução de tanino de Tara + pele

A fim de se avaliar a eficiência do processo para condições onde há maior quantidade de matéria orgânica, selecionou-se a espécie de tanino que mostrou maior degradabilidade frente ao processo de ozonização – solução de tanino de Tara – e adicionou-se pele piquelada a ela. O gráfico gerado entre a concentração e o tempo de ozonização é apresentado na Figura 13.

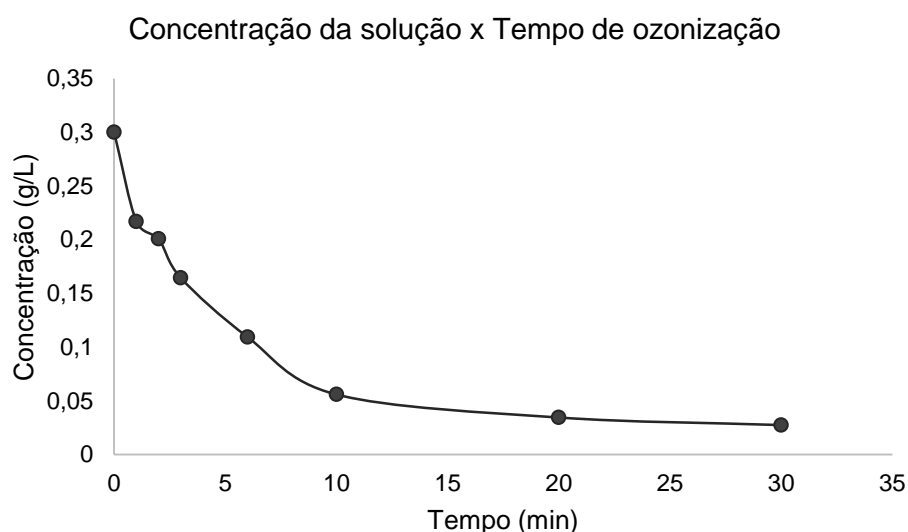


Figura 13 – Gráfico da concentração da solução de tanino de Tara + Pele versus tempo de ozonização.

Analisando-se os dados obtidos pode se perceber que o processo é eficiente ainda que a carga orgânica seja elevada. A curva de concentração se mostra muito semelhante a apresentada na Figura 10, onde se tem a relação entre a solução de tanino de Tara puro versus o tempo de ozonização. Neste caso pode-se observar que nos primeiros 15 minutos cerca de 88 % da matéria é degradada e ao longo dos 30 minutos pôde-se chegar em até 95 %. Sendo assim, nota-se que não há alteração na eficiência do processo ainda que haja aumento de carga orgânica.

4.3 DISCUSSÃO SOBRE O PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

Ainda que o processo seja eficiente no tratamento de taninos hidrolisáveis, há o envolvimento de altos custos durante a geração de ozônio, devido a alta demanda energética necessária para tal. Contudo, o uso da radiação solar como fonte de energia, por exemplo, pode reduzir os custos e tornar o processo viável. Além disso, deve ser enfatizado que os processos oxidativos avançados, como a ozonização, conduzem normalmente a melhores velocidades na destruição de poluentes quando o tratamento biológico não é viável, como no caso da degradação de taninos que podem, inclusive, inibir o tratamento ou, ainda, pode-se ter a combinação entre tratamento biológico e ozonização, otimizando o tratamento. Ou seja, apesar do processo de ozonização possuir custos mais elevados durante a instalação e operação que as técnicas convencionais, sua aplicação pode ser de importância para alcançar a degradação e eliminação de poluentes orgânicos.

Apesar de apresentar benefícios ao tratamento de efluentes, durante a ozonização pode acontecer a reação não seletiva entre os radicais hidroxil e compostos orgânicos e, assim, a formação de numerosos subprodutos, numa ampla faixa de concentração. O custo efetivo do tratamento para completa mineralização não é usualmente aplicável e a presença de sub-produtos durante e no final do processo parece ser inevitável. Sendo assim, faz-se necessário a avaliação desses subprodutos a fim de otimizar o tratamento e melhorá-lo de forma global, além do acompanhamento da toxicidade do efluente, uma vez que pode haver degradação parcial dos compostos.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A partir do trabalho realizado pode-se obter maior conhecimento sobre o processo produtivo dos couros, o emprego de taninos e sua disposição bem como a utilização de processo oxidativo avançado com o emprego de ozonização na degradação dos taninos.

Com a finalização dos testes de ozonização pode-se concluir que a aplicação desse processo sobre taninos hidrolisáveis é eficiente, dado que em curto período de tempo é possível chegar a concentrações mínimas de tanino, tanto para a espécie Castanheiro quanto para Tara. Já sobre os taninos condensados o processo não demonstra eficiência, dado que exige maior tempo de processo inviabilizando a aplicação em grande escala, além da formação de subproduto que exige análises adicionais nos efluentes.

Trabalhos futuros:

É necessário o aprofundamento do estudo, avaliando a eficiência do processo de ozonização em um efluente composto ou real de curtume, a fim de identificar possíveis inibidores e/ou formação de sub-produtos de maior grau de toxicidade dos naturalmente apresentados, para que se possa afirmar com mais ênfase os benefícios da inclusão desse processo durante o tratamento dos efluentes da indústria coureira.

Também se faz necessário o desenvolvimento de estudos mais aprofundados acerca dos taninos condensados, a fim de se entender se após o período de formação dos subprodutos há a degradação total ou parcial do tanino, combinando as análises quantitativas de espectrofotometria a análise qualitativa a fim de identificar a presença ou não de hidroquinonas. Tais estudos são de grande importância dada a numerosa aplicação de taninos condensados, devida sua grande disponibilidade na natureza.

Além disso, é interessante analisar a influência da temperatura no processo de ozonização, uma vez que o ozônio se apresenta em fase gasosa e que conforme aumenta a temperatura maior a solubilidade dos gases é possível que haja uma otimização da ozonização com a elevação da temperatura, ainda que esse processo não seja facilmente aplicável na indústria.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, A. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quimica Nova*, v, 27, n. 5, 818-824, 2004.

ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A.; *Environ. Technol.* 2001, 22, 409.

AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. Indústria do Couro—Análises químicas da pele e do banho nos processos de ribeira e curtimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 2004.

AUAD, P. Composição Química de Taninos Vegetais, Curtimento e Propriedades nos Couros. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018

BALAKRISHNAN, P. A.; ARUNAGIRI, A. and RAO, P. G. (2002) Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. *Journal of Electrostatics* 56, p. 77-86.

BALCIOGLU, I. A. and ÖTKER, M. (2003) Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ process. *Chemosphere* 50, p. 85-95.

BALCIOGLU, I. A.; ARSLAN, I.; *Water Sci. Technol.* 2001, 43, 221.

BELGACEM, M.; GANDINI, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, 185-188, 2008.

BHAT, T. K. *Microbial Degradation Of Tannin – A Current Perspective*, 1998.

BHOITE, T. K.; MURTHY, P. S. Biodegradation of coffee pulp tannin by *Penicillium verrucosum* for production of tannase, statistical optimization and application, 2015.

CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M. and DRIOLI, E. (2001) Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane process. *Journal of Membrane Science* 181, pp, 111-126.

CLASS, I. C. e MAIA, R. A. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E. and RODRIGUEZ, M. (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, p. 1034-1042

GRASEL, F.S. Analytical Methods A rapid non-invasive method for classification of natural tannin extracts by near-infrared spectroscopy and PLS-DA *Royal Society of Chemistry*, v. 8, p. 644-649, 2016

GUTTERRES, M. Analysis of vegetable tannin absorption during the tanning of hide/hide powder. *Journal of American Leather Chemists Association*, v. 102, n.7, p. 206-221, 2007.

GUTTERRES, M.; PASSOS, J. B.; FRIDRICH, D. Uso da água e caracterização das correntes residuais de curtumes. *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, v. 27, n.03, p. 68-72, 2005.

GUTTERRES, Mariliz. A Ciência rumo à Tecnologia do Couro. Porto Alegre, Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais Ltda, p. 257, 2008.

JAEGER, S. A., Medidas de minimização da geração de resíduos sólidos industriais em curtume – estudo de caso. Dissertação de mestrado em Qualidade Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Gestão Tecnológica – Universidade Feevale. Novo Hamburgo, 2008.

JORDAAN, M. The Analysis Of Natural and Sulfited Commercial Quebracho (*Schinopsis Lorentzii*) And Acacia (*Acacia Mearnsii*) Proanthocyanidin Extracts With Electrospray Ionisation Mass Spectrometry, 2013.

JOST, P. T. Tratamento de Efluentes de Curtume. Porto Alegre, SENAI/RS, 1990.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURÁN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J.; *Química Nova* 1999, 22, 425.

LIN, S. H.; YEH, K. L.; *Chem. Eng.* 1993, 112.

MACEDO, G. B. Estabilidade e tratamento de taninos condensáveis. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015

Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

MUNZA, G. DE ANGELIS, D., GORIA, R., MORIC, G., CASARIC, M., LUBELLO, C. The role of tannins in conventional and membrane treatment of tannery wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 164, p. 733-739, 2009.

ON GURTEN, U.; *Water Res.* 2003, 37, 1993.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPÓSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N.; *Quim. Nova* 1997, 20, 186.

PICCIN, Jeferson Steffanello. Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corante. 2013.

PINTO, P. C.; SOUZA, G.; CRISPIM, F.; SILVESTRE, C. P. Eucalyptus glóbulos Bark as Source of Tannin Extracts for Application in Leather industry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, p. 2-7, 2013.

PIZZI, A.; CONRADIE, W.; JANSEN, A. Polyflavonoid tannis: a main of soft-rot failure in CCA: treated timber. *Wood Science and Technology*, v. 20, n. 1, p. 71-81, 1986.

Rio Grande do Sul. Resolução CONSEMA n 128/2006 de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R; NIGAM, P.; *Bioresour. Technol.* 2001, 77, 247.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPULGAS, S.; and PULGARIN, C. (2002) Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151, p. 129-135.

SAXENA, R. K.; SHARMILA, P.; SINGH, V. P. Microbial Degradation Of Tannis, 1995.

SCHROEPFER, M.; MEYER, M. Investigations Towards the Binding Mechanisms of Vegetable Tanning Agents to Collagen. Research Journal of Phytochemistry, v. 10, n. 2, p, 58-66, 2016.

SIVAKUMAR, V.; VERMA, V. R.; RAO, P. G. Studies on the use of power ultrasound in solid e liquid myrobalan extration process. Journal of Cleaner Production, v. 15, p. 1813-1818, 2007

VLYSSIDES, A. G. and ISRAELIDES, C. J. (1997) Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. Enviro