

Área: Sustentabilidade | Tema: Resíduos e Reciclagem

### Ozonização para remoção de cor de efluente de vitivinicultura

#### Ozonation for color removal of wine-growing effluent

Roberta Dos Santos Trentin, Edson Luiz Foletto e Siara Silvestri

#### RESUMO

A produção de vinhos gera efluentes que impactam negativamente no meio ambiente, resultando em um grave problema ambiental. É de suma importância que estes efluentes sejam tratados antes de serem descartados para o ambiente, a fim de remover as substâncias poluentes, garantindo que o problema seja minimizado. A ozonização vem, então, como uma opção de tratamento para este efluente, possuindo baixo custo e elevada eficácia. A ozonização do efluente vitivinícola na radiação solar, em relação à executada em sua ausência teve a remoção da coloração favorecida, sendo observado, para este caso, uma remoção de 90% da cor em apenas 20 minutos. Portanto, verifica-se que no tratamento residual para remoção da coloração do vinho, a ozonização é um método de rápido e eficiente, principalmente quando potencializado pela radiação solar.

**Palavras-Chave:** ozonização, resíduo, vinho, radiação solar, efluentes.

#### ABSTRACT

The wine production generates effluents that negatively impact the environment, resulting in serious environmental problem. It is of the utmost importance that these effluents are treated before being disposed of to the environment, in order to remove the polluting substances, and to ensure that the problem is minimized. Ozonation, then, is a treatment option for this waste, which has low cost and high efficiency. The execution of wine residue ozonation in the solar radiation, in relation to the realization in its absence, has favored the removal of wine coloration, with a 90% removal of the color in just 20 minutes. Therefore, it is verified that in the residual treatment to remove the wine coloration, ozonation is a fast and efficient method, especially when enhanced by solar radiation.

**Keywords:** ozonation, residue, wine, solar radiation, effluents.

## **Eixo Temático: Sustentabilidade: Resíduos e Reciclagem**

### **Ozonização para remoção de cor de efluente de vitivinicultura**

#### **Ozonation for color removal of wine-growing effluent**

#### **RESUMO**

A produção de vinhos gera efluentes que impactam negativamente no meio ambiente, resultando em um grave problema ambiental. É de suma importância que estes efluentes sejam tratados antes de serem descartados para o ambiente, a fim de remover as substâncias poluentes, garantindo que o problema seja minimizado. A ozonização vem, então, como uma opção de tratamento para este efluente, possuindo baixo custo e elevada eficácia. A ozonização do efluente vitivinícola na radiação solar, em relação à executada em sua ausência teve a remoção da coloração favorecida, sendo observado, para este caso, uma remoção de 90% da cor em apenas 20 minutos. Portanto, verifica-se que no tratamento residual para remoção da coloração do vinho, a ozonização é um método de rápido e eficiente, principalmente quando potencializado pela radiação solar.

**Palavras-chave:** ozonização, resíduo, vinho, radiação solar, efluentes.

#### **ABSTRACT**

The wine production generates effluents that negatively impact the environment, resulting in serious environmental problem. It is of the utmost importance that these effluents are treated before being disposed of to the environment, in order to remove the polluting substances, and to ensure that the problem is minimized. Ozonation, then, is a treatment option for this waste, which has low cost and high efficiency. The execution of wine residue ozonation in the solar radiation, in relation to the realization in its absence, has favored the removal of wine coloration, with a 90% removal of the color in just 20 minutes. Therefore, it is verified that in the residual treatment to remove the wine coloration, ozonation is a fast and efficient method, especially when enhanced by solar radiation.

**Keywords:** ozonation, residue, wine, solar radiation, effluents.

## 1 INTRODUÇÃO

A cada litro de vinho produzido, um litro de efluente é gerado. Estima-se que a produção de resíduos seja cerca de 1,3 a 1,5 kg por cada litro de vinho produzido, sendo 75% de efluentes vinícolas 24% produtos de vinificação e 1% de resíduos sólidos (RODRIGUES, 2014). Os efluentes das adegas são extraídos de operações de lavagens e, também, das águas residuais, mostos, produtos de limpeza e desinfecção, ou seja, são resultantes das várias etapas de processamento e limpeza da vinícola, e são um grave problema ambiental, devendo ter um tratamento diferenciado antes de sua descarga no meio ambiente (SEGUENKA, 2014, LEITE, 2011). A poluição das águas, a degradação do solo e da vegetação e os odores liberados durante o processo são os principais impactos ambientais causados pela vinificação (ORTIGARA, 2009). Comumente, processos biológicos e químicos são utilizados para o tratamento dos efluentes, tais como digestão anaeróbica, lagoas de aeração, sistemas de lamas ativadas, adsorção de carvão ativado e coagulação/floculação química (LEITE, 2011).

Os efluentes gerados pela produção vinícola se assemelham muito os vinhos e são compostos por duas fases distintas: a fase solúvel e a insolúvel. Fase Solúvel: é composta por compostos orgânicos e minerais vindos da uva, do vinho e dos produtos usados na vinificação e limpeza. Fase Insolúvel: é composta por partículas orgânicas e minerais originados da uva, do vinho e de seus produtos (SALVIATO, 2013). A fase solúvel contém uma composição química bem similar à do vinho, que são compostos de etanol, água, glicerol, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico, ácidos fenólicos e antocianinas (LEITE, 2011).

O objetivo de um sistema de tratamento é remover as substâncias poluentes das águas residuais para que se possa retornar ao meio sem provocar danos (RODRIGUES, 2014). Se forem descartados diretamente na água ou no solo se tornarão tóxicos pois são formados ácidos, ésteres, fenóis e polifenóis que poderão afetar a vida aquática (LECHINHOSKI, 2015). Um exemplo de tratamento físico-químico de grande aplicação é a adsorção, que tem sido empregada com grande sucesso na remoção efetiva da cor e tratamento de efluentes (LECHINHOSKI, 2015). Alguns tratamentos biológicos como o de alimentação sequencial, e físico-químico como adsorção por carvão ativado são os métodos mais utilizados no tratamento de efluente vinícola (LUCAS, 2011). Sendo a utilização do processo de ozonização na remoção de cor de efluente vinícola é um tratamento de baixo custo, rápido e bastante eficaz, ainda não reportado na literatura.

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos baseados na formação do radical hidroxila que podem ser gerados por vários métodos, como processos com  $H_2O_2$  ou ozônio. Os POAs são uma alternativa para a remoção de poluentes persistentes e com elevada carga orgânica. As vantagens são: mineralizam o poluente; são muito usados pelos compostos de difícil degradação sob outros tratamentos; transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; exibem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; melhoram a qualidade organoléptica da água tratada e consomem menos energia (COGO, 2011).

O ozônio é um poderoso agente oxidante ( $E^0 = 2,08 \text{ V}$ ), quando em contato com o efluente, o ozônio reage com os compostos orgânicos presentes decompondo-os. A reação pode ocorrer de forma direta ou indireta, através do radical hidroxila ( $HO^*$ ) gerado na decomposição do ozônio, o qual possui poder oxidante superior ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ) (KUNZ et al., 2002). Esse tratamento oferece eficiência satisfatória, apresentando um efluente tratado com pouca cor, baixa DQO, e adequado para ser lançado ao meio ambiente ou retornar ao processo (COGO, 2011).

O processo de ozonização apresenta quebra de moléculas complexas em compostos mais simples e com maior biodegradabilidade, conferindo alta eficiência do processo em alguns casos, dependendo do efluente. O processo de ozonização se dá pela injeção de microbolhas de ozônio em um reator contendo o efluente. A transferência do ozônio gasoso

para o efluente líquido é o processo dominante da ozonização e, por isso, o reator deve ser projetado de maneira a garantir o tempo de contato necessário entre o gás e a fase aquosa (MARCELINO, 2014).

O gás ozônio ( $O_3$ ) utilizado no tratamento de águas e efluentes é gerado *in situ* por equipamentos elétricos que, na maioria dos casos de utilização em laboratório e em indústrias, produzem ozônio a partir de oxigênio por uma célula de barreira dielétrica, ou célula corona. Nesse processo, a corrente rica em oxigênio entra pela câmara do equipamento e recebe uma alta voltagem gerada por eletrodos metálicos. A descarga elétrica liberada pelo sistema converte o  $O_2$  em  $O_3$  (TEIXEIRA, 2014, MARCELINO, 2014), conforme as Equações 1 e 2.



De acordo com Dezotti (2008), na ozonização tem-se a atuação de dois oxidantes principais: o ozônio molecular –  $O_3$  (mecanismo direto de ozonização) e o radical hidroxila ( $\cdot OH$ ) (mecanismo indireto de ozonização). Enquanto os processos de desinfecção ocorrem principalmente pela atuação do  $O_3$ , os processos de oxidação de compostos com ozônio acontecem com a colaboração dos dois oxidantes:  $O_3$  e  $HO\cdot$ , assim como nas Equações 3 e 4.



Já foram reportados trabalhos que estudaram o processo ozonização para tratamento de efluentes industriais em diversos segmentos, como têxtil (CASTILHOS, 2015) (TREVIZANI, 2012) (SOMENSI, 2008), laticínio (CARVALHO, 2015), antibióticos (MARCELINO, 2014), Água residuária da lavagem da indústria de pisos de madeira (SILVA 2014), curtume (SCHRANK, 2004) e papel e celulose (NARLOCH, 2015), porém não foram reportados estudos utilizando o processo de ozonização para remoção de cor de efluentes vinícolas até o presente momento.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Materiais do Departamento de Pós-Graduação da Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria – RS. A vinícola que aceitou colaborar cedendo os efluentes para este estudo está situada na zona rural do município de Itaara -RS, entretanto preferiu não divulgar seu nome.

O tratamento do efluente foi realizado pelo processo de ozonização, com (EVS) e sem (EV) a presença da radiação solar. Visando análise de pH e de espectrofotometria UV-VIS (Kazuaki- IL-226), a fim de verificar a remoção de cor. As análises foram realizadas em duplicadas, a fim de assegurar a confiabilidade dos resultados.

Utilizou-se 100 mL de efluente vitivinícola em um béquer de vidro, com adição de ozônio, através do Ozone Generator. Foram coletadas alíquotas de 3 mL a cada 3 minutos até que o efluente se apresentasse incolor. As alíquotas foram analisadas no espectrofotômetro, também foi aferido o pH (DetLab).

O mesmo procedimento foi realizado sob radiação solar. Os testes foram realizados durante o mês de maio/2018 na cidade de Santa Maria – RS - Brasil, latitude: 29° 41' 03" S e longitude: 53° 48' 25" W, nos horários entre 12:00h e 13:00h, período do dia onde a radiação encontra-se mais intensa.

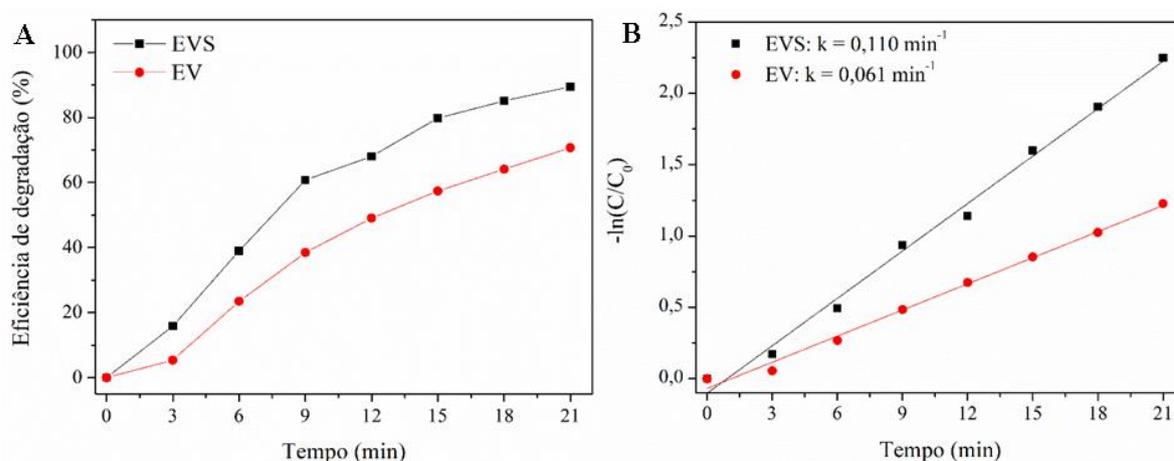
A fim de avaliar quais espécies de radicais são responsáveis pela degradação do efluente durante o processo de ozonização na presença da radiação solar, experimentos de degradação foram conduzidos com capturadores de radicais: benzoquinona (BQ), ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e álcool isopropílico (IPA), responsáveis pela captura de  $O_2\cdot$ ,  $h^+$  e  $HO\cdot$ , respectivamente. Uma quantidade de  $10^{-4}$  mol de cada sequestrante foi

adicionada a cada 100 mL de solução de efluente. As alíquotas coletadas foram centrifugadas e analisadas por espectrômetro UV-Vis, seguindo mesmo procedimento citado acima.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência na remoção de cor do efluente pelo processo de ozonização, com e sem a presença da radiação solar é apresentado na Fig. 1. O processo de ozonização mostrou-se bastante eficiente na remoção de cor do efluente vinícola, com cerca de 70% de eficiência. Quando a radiação solar está presente no meio reacional, a eficiência chega a 90%, no mesmo período de tempo, 21 min.

Figura 1 - **A** – Eficiência da degradação e **B** - Velocidade da reação do efluente (EV) e do efluente na presença da radiação solar (EVS) pelo processo de ozonização.



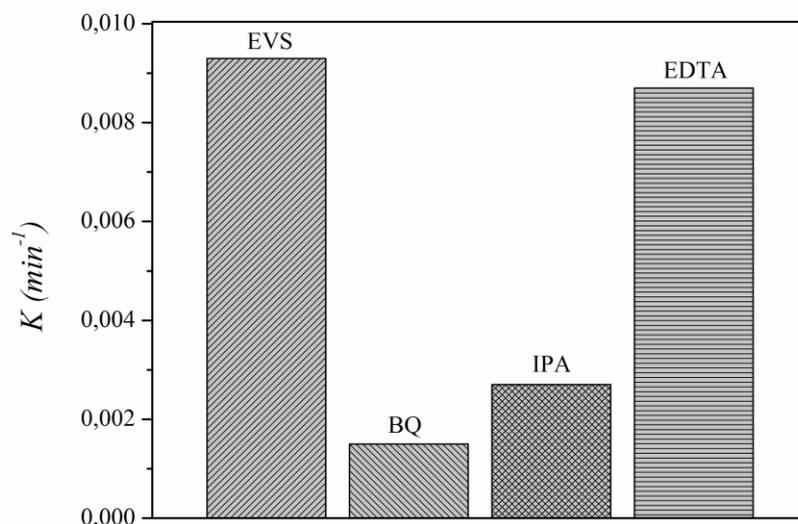
A variação do pH do efluente ao longo do processo de ozonização foi aferido, e manteve-se constante em 3,50 para ambos testes, com e sem radiação solar. Acredita-se que essa constância possa ser atribuída ao fato de que no processo de remoção de cor do efluente vinícola não esteja ocorrendo a formação de espécies intermediárias catiônicas nem aniônicas, mantendo-se as cargas das espécies iniciais.

A constante de velocidade de fotodegradação foi determinada pela equação cinética de primeira ordem  $\ln(C/C_0) = -k \cdot t$ , onde  $k$  é a constante de velocidade de fotodegradação,  $C$  é a concentração do efluente no tempo  $t$ , e  $C_0$  é a concentração inicial do efluente no início da reação. Os perfis de tempo de  $\ln(C/C_0)$  são mostrados na Fig. 1 - B. A atividade fotocatalítica das amostras pode ser avaliada usando o valor de  $k$ , onde quanto maior o valor  $k$ , maior a atividade fotocatalítica.

Através dos valores obtidos pelas reações de ozonização, pode-se afirmar que a presença da radiação solar foi favorável ao processo de remoção de cor do efluente, pois a energia da radiação solar (UV + visível) é capaz de promover a geração de radicais livres (ROMERO, 1999). O processo de ozonização mostrou-se extremamente eficiente, mesmo na ausência da radiação solar, por ser capaz de remover a cor do efluente avaliado em apenas 20 min de reação.

O papel do removedor de radicais gerado pela ozonização na degradação do efluente foi realizado usando o removedor de EDTA para  $h^+$ , IPA para  $HO^\bullet$  e BQ para  $O_2^\bullet$ , respectivamente. Seguindo o mesmo procedimento, as velocidades das reações são apresentadas na Fig. 2. Pode-se observar que a degradação de efluente diminuiu muito quando o BQ e IPA foram adicionados ao sistema. Isto confirma que  $HO^\bullet$  e  $O_2^\bullet$  são as principais espécies reativas geradas pelo processo de ozonização.

Figura 2 – Velocidade da reação na presença dos capturadores de espécies radicalares no processo de ozonização na presença da radiação solar.



#### 4 CONCLUSÃO

O processo de ozonização foi avaliado para a remoção de cor de um efluente vitivinícola, sendo feitas análises com e sem a presença de radiação solar. A reação de ozonização mostrou-se favorável, rápida e simples (70% em 21 min). Quando o sistema foi exposto ao sol, foi possível obter uma eficiência de 90% na remoção de cor. Por conseguinte, fica evidenciado que a reação é favorecida pela radiação solar, por ser aliada ao ozônio na geração de espécies radicais  $\text{HO}^{\bullet}$  e  $\text{O}_2^{\bullet}$ . Assim sendo, a presença da radiação solar apresenta-se como uma maneira de potencializar a eficiência do tratamento dos efluentes das vinícolas através do processo de ozonização de seus resíduos.

#### REFERÊNCIAS

- CARVALHO, M. C. S. Ozônio no tratamento de águas residuárias de Laticínios: otimização e cinética de degradação da matéria orgânica. 2015. 109 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2015.
- CASTILHOS, S. Emprego de Ozonização para o tratamento de Efluente Têxtil. 2015. 55 p. Monografia (Bacharel em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.
- COGO, M. C. Estudo de Caracterização e Disposição dos Resíduos de uma Indústria Têxtil do Estado do Rio Grande do Sul. 2011. 48 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- DEZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. PEQ, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. 360.

KUNZ, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Revista Química Nova*, São Paulo, v.25, n.1, p.78-82, jan./fev. 2002b.

LECHINHOSKI, M. Tratamento Físico-Químico em Efluente de Vinícola de Pequeno Porte. Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

LEITE, A. I. Aproveitamento da Energia Solar para o Tratamento de Efluentes Vinícolas. Porto: Universidade do Porto, 2011.

LUCAS, M. S.; Peres, J. A. Processos de Tratamento de Efluentes Vinícolas: Breve perspectiva. Quinta de Prados: Centro de Química de Vila Real – Departamento de Química Universidade de Trás - dos – Montes e Alto Douro, 2011.

MARCELINO, R. B. P. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de efluente da produção de antibióticos. 2014. 148 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

NARLOCH, S. D.; Maccari, C. C.; Menezes, J. C. S. Dos S.; Salamoni, S. P. I International Symposium on Science and Biotechnology. 2015. 2 p. Santa Catarina. Tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose por ozonização. 2 p. Santa Catarina, 2015

ORTIGARA, A. R. C. Caracterização do Efluente de uma Vinícola na região do vale do Rio do Peixe/SC e Avaliação do seu Tratamento por biofiltro aerado submerso. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

RODRIGUES, E. A. N. Processo de Fenton Homogêneo para Tratamento de Efluentes Vinícolas – Piloto Industrial. Porto: Universidade do Porto, 2014.

ROMERO, M. et al. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives. v. 66, n. 2, p. 169–182, 1999.

SALVIATO, L. F. K. Avaliação de um Wetland construído para o polimento de efluentes gerados por uma vinícola na região da serra gaúcha. Lajeado: Centro Universitário Univates, 2013.

SCHRANK, S.G.; José, H.J.; Moreira, R.F.P.M.; Schroder H.F. Elucidation of the behaviour of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. *Chemosphere*, v.56, p.411–423, 2004.

SEGUNKA, B. Clarificação de Vinho Tinto pelo Processo de Separação por Membranas. *Gl. Sci Tecnol*, Rio Verde, v.07, n.03, p.119 - 126, dez 2014.

SILVA, A. S. A. Ensaios de tratabilidade de águas residuárias da indústria de piso de madeira por processos oxidativos avançados: Ozônio e UV-C. 2014. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro de Tecnologia e Ciência, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SOMENSI, C. A., Fendrich, L. J., Simionatto E. L. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção - A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável. 11 p. 2008, Rio de Janeiro. Estudo da ozonização de efluente têxtil em escala piloto como alternativa no processo de descontaminação ambiental. Rio de Janeiro, 2008.

TEIXEIRA, D. C. Avaliação da Remoção de Norfloxacino de Amostras Aquosas Utilizando a Ozonização. 2014. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós- Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

TREVIZANI, J. L. B. Tratamento de efluente têxtil pelo processo de ozonização. 2012. 64 p. Trabalho Final de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2012.