



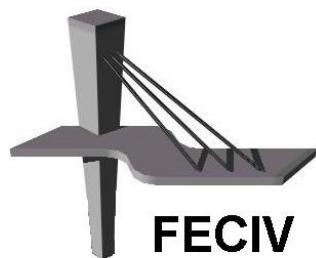
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE SANEANTE  
DOMISSANITÁRIO POR OZONIZAÇÃO  
CONVENCIONAL E CATALÍTICA**

**ALINE MARTINS PINHEIRO**

UBERLÂNDIA / 2014



**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**



**Aline Martins Pinheiro**

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE SANEANTE  
DOMISSANITÁRIO POR OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL  
E CATALÍTICA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Civil**.

Área de Concentração: Planejamento e Infraestrutura Urbana.

**Orientador: Prof. Marcio Ricardo Salla**

Uberlândia, 14 de Agosto de 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

P654p  
2014      Pinheiro, Aline Martins, 1985-  
                Pós-tratamento de efluente saneante domissanitário por ozonização  
                convencional e catalítica / Aline Martins Pinheiro. - 2014.  
                175 f. : il.

Orientador: Marcio Ricardo Salla.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia Civil - Teses. 2. Produtos de limpeza - Teses. 3.  
Ozônio - Teses. 4. Água - Purificação - Ozonização - Teses. I. Salla,  
Marcio Ricardo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

---

CDU: 624



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL.



## ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ATA Nº: 130/2014

CANDIDATA: Aline Martins Pinheiro

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcio Ricardo Salla

TÍTULO: "Pós-tratamento de efluente saneante domissanitário por ozonização convencional e catalítica"

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Engenharia Urbana

LINHA DE PESQUISA: Planejamento e Infraestrutura Urbana

DATA DA DEFESA: 14 de agosto de 2014

LOCAL: Sala de Projeções Prof. Celso Franco de Gouvêa

HORÁRIO DE INÍCIO E TÉRMINO DA DEFESA: INÍCIO: 14:02h - TÉRMINO: 16:00h

Após avaliação do documento escrito, da exposição oral e das respostas às arguições, os membros da Banca Examinadora decidem que a candidata foi:

APROVADA

REPROVADA

OBS:

Atender as recomendações da banca examinadora

Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata que está assinada pelos membros da Banca:

Professor Orientador: Prof. Dr. Marcio Ricardo Salla - FECIV/UFU

Membro externo: Prof. Dr. Gustavo Henrique Ribeiro da Silva - FEB/UNESP

Membro: Profª. Dra. Maria Lyda Bolaños Rojas - FECIV/UFU

Uberlândia, 14 de Agosto de 2014.

À minha mãe, Edna, aos meus irmãos, Flávia e Rafael, e ao meu esposo, Paulo César.

# **AGRADECIMENTOS**

---

Após mais de dois anos de caminhada em busca de mais um passo em minha jornada acadêmica tenho muito a agradecer.

Agradeço pela oportunidade de poder cursar um mestrado, conciliando trabalho e estudo, com apoio e incentivo dos amigos e companheiros de UFU.

Agradeço ao professor Marcio, orientador deste trabalho e coordenador do Laboratório de Saneamento, meu local de trabalho, que concedeu seu parecer favorável e incentivou o início desse projeto. Também pela confiança e dedicação ao longo do trabalho.

À Faculdade de Engenharia Civil, representada pelos conselheiros do CONFECIV, pela autorização para que eu pudesse cursar o mestrado.

À Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UFU que concedeu auxílio financeiro em umas das etapas deste trabalho.

Aos professores Carlos Eugênio e André, pelo auxílio no início do trabalho.

Ao professor César Augusto Garcia, da Faculdade de Medicina Veterinária da UFU, pelo empréstimo do equipamento ozonizador.

A empresa que cedeu o efluente para estudo, em especial à Karla, pela autorização das coletas, e ao Rodrigo, por acompanhar e ajudar no processo.

A todos os colegas atuantes direta ou indiretamente no Laboratório de Saneamento, pela paciência e apoio nesses anos de estudos, sem a compreensão de vocês não seria possível prosseguir.

Aos amigos de setor na UFU, em especial à Nazareth, Marianny, Cristiane, Josildo e Avelino, pela torcida sempre e pelas tantas ajudas.

Aos estagiários e alunos do laboratório Hélio, Raphael, Geraldo e Rafael, que sempre ajudaram nas coletas de efluente.

À minha mãe Edna, por me apoiar, se mantendo (e me mantendo) sempre otimista diante das dificuldades encontradas.

Aos meus irmãos, Rafael e Flávia, por me incentivarem, me deixando alegre e confiante em relação ao final da jornada.

Ao meu esposo, Paulo César, pelas tantas ajudas nos momentos de aperto, pela compreensão e ouvidos nos momentos de angústia e de felicidade e por tornar meu caminho mais leve.

Aos meus cunhados Beatriz, Lourdes, Helton e minha sogra, Ana, por me motivarem a continuar sempre.

Aos meus amigos de longa data que estão sempre presentes, mas especialmente àqueles conquistados a partir do primeiro dia de aula.

À querida Alice, companheira fiel nas dificuldades e acertos (fico mais feliz quando lembro que você já venceu sua jornada!) e à Luciene, colega de graduação que se tornou um ótimo reencontro e uma grande amiga, presente em cada dia deste mestrado, dividindo comigo as preocupações, as conquistas, a mesma metodologia de trabalho, os equipamentos, os reagentes, os dias no laboratório, o ozonizador (ah, esse ozonizador!), as coletas, os dias de mau-humor, os dias de música, os lanches na cantina, enfim, tudo, me deixando mais forte e determinada.

Também aos demais colegas de mestrado, sempre prontos para conversas e almoços, Fernanda, Mohammed, Vanessa, Emiliano, Patrícia, Jaciane, Karoline, Larisse, Nilton, dentre outros.

Muito obrigada a todos!

PINHEIRO, A. M. **Pós-tratamento de efluente saneante domissanitário por ozonização convencional e catalítica.** 2014. 175f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2014.

## RESUMO

---

O efluente saneante domissanitário de uma empresa de fabricação de produtos de limpeza situada em Uberlândia/MG foi tratado com os processos oxidativos  $O_3/pH7$ ,  $O_3/pH3$ ,  $O_3/pH10$ ,  $O_3/pH3/Fe^{2+}$ ,  $O_3/pH3/Fe^{3+}$ ,  $O_3/pH3/Mn^{2+}$ ,  $O_3/pH10/Carvão Ativado 1 g/L$  e  $O_3/pH10/Carvão Ativado 2 g/L$ . Também o estudo do *stripping* de compostos orgânicos voláteis do efluente foi avaliado, com utilização de ar comprimido e oxigênio puro como gases de arraste. Os resultados foram avaliados em termos de porcentagem de remoção dos parâmetros turbidez, DQO e cor verdadeira, sendo os dois últimos os de maior interesse. Também avaliou-se as variações dos valores de alcalinidade e pH obtidos. O espectro de varredura UV-VIS foi utilizado como ferramenta auxiliar de análise. A eficiência de remoção de DQO foi baixa para todos os tratamentos propostos, alcançando valor máximo de remoção de 7,5%. As baixas eficiências de remoção de matéria orgânica podem estar associadas à baixa capacidade de produção de  $O_3$  em 1,8 g $O_3/h$  e a possibilidade de geração de subprodutos da ozonização, não quantificados diretamente neste trabalho. A remoção de cor alcançou valores mais elevados, sendo a remoção máxima alcançada em torno de 60%. O tratamento por ozonização catalítica homogênea, no sistema  $O_3/pH3/Fe^{3+}$ , foi o mais eficiente tanto para a descoloração do efluente quanto para a maior oxidação da matéria orgânica, possivelmente pela melhor interação do catalisador com as substâncias químicas encontradas na matriz analisada, uma vez que, de acordo com a literatura da área, o mecanismo do processo de ozonização ainda não está totalmente estabelecido, todavia varia consideravelmente com o tipo de espécie metálica empregada e sua interação com os compostos da matriz.

**Palavras-chave:** Efluente saneante domissanitário. Ozônio. Ozonização convencional. Ozonização catalítica. Oxidação da matéria orgânica. Remoção de cor.

PINHEIRO, A. M. **Post-treatment of effluent household cleaning by conventional and catalytic ozonation.** 2014. 175p. Dissertation (Master in Civil Engineering) - Faculty of Civil Engineering, Federal University of Uberlândia, Uberlândia. 2014.

## ABSTRACT

---

The household cleaning effluent from a manufacturing company of cleaners located in Uberlândia/MG was treated with oxidative processes O<sub>3</sub>/pH7, O<sub>3</sub>/pH3, O<sub>3</sub>/pH10, O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>2+</sup>, O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>3+</sup>, O<sub>3</sub>/pH3/Mn<sup>2+</sup>, O<sub>3</sub>/pH10/Activated Carbon 1 g/L and O<sub>3</sub>/pH10/ Activated Carbon 2 g/L. Also the study of the stripping of volatile organic compounds in the effluent was evaluated with the use of compressed air and pure oxygen as the carrier gas. Results were evaluated in terms of percentage removal of turbidity, COD and true color parameters, the last two being those of greatest interest. Also evaluated whether variations in the values of alkalinity and pH obtained. The spectrum scanning UV-VIS was used as an auxiliary tool of analysis. The COD removal efficiency was low for all the treatments, achieving maximum removal of 7.5%. The low removal efficiencies of organic matter may be associated with low production capacity of O<sub>3</sub> in 1.8 gO<sub>3</sub>/h and the possibility of generation of byproducts of ozonation, not quantized in this work. The color removal reached higher values, with maximum removal achieved around 60%. The homogeneous catalytic ozonation treatment in O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>3+</sup> system was more efficient both for the decolorization of the effluent and for the oxidation of organic matter higher, possibly by improved interaction of the catalyst with the chemicals found in the analyzed matrix, since the mechanism of the ozonation process is not established tatalmente but varies considerably with the type of metal species used and their interaction with the compounds of the matrix.

**Keywords:** Effluent household cleaning. Ozone. Conventional ozonation. Catalytic ozonation. Oxidation of organic matter. Removal of color.

# LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

---

## SÍMBOLOS

$H_2O$	Água
R-OH	Álcool
a.C.	Antes de Cristo
$\approx$	Aproximadamente
$\beta$	Beta
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
$M$	Catalisador
cv	Cavalo-vapor
cm	Centímetro
$cm^2$	Centímetro quadrado
Co	Cobalto
$K_{La(20)}$	Coeficiente de transferência de massa a 20°C
Cr	Cromo
S	Desvio padrão das amostras
US\$	Dólar americano
$e^-$	Elétron
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
S	Enxofre
Fe	Ferro
P	Fósforo
$NH_3$	Gás amônia
$CO_2$	Gás carbônico
g/h	Grama por hora
g/L	Grama por litro
g/L.h	Grama por litro por hora
$g$	Grau de liberdade de <i>t</i> -Student

$NH_4OH$	Hidróxido de amônio
h	Hora
$NH_4^+$	Íon amônio
$HCO_3^-$	Íon bicarbonato
$CO_3^{2-}$	Íon carbonato
$O_2^+$	Íon dioxigenilo
$H^+$	Íon hidrogênio
$HO_2^-$	Íon hidroperoxila
$OH^-$	Íon hidroxila
$O^-$	Íon monóxido
$O^+$	Íon oxônia
C=C	Ligaçāo dupla carbono-carbono
C=N	Ligaçāo dupla carbono-nitrogênio
C=O	Ligaçāo dupla carbono-oxigênio
N=N	Ligaçāo dupla nitrogênio-nitrogênio
L	Litro
L/h	Litro por hora
L/min	Litro por minuto
log	Logaritmo
>	Maior que
Mn	Manganês
®	Marca registrada
x	Média das amostras
mW	Megawatt
<	Menor que
-CH <sub>3</sub>	Metil
-OCH <sub>3</sub>	Metóxi
m	Metro
$\mu g/L$	Micrograma por litro
$\mu m$	Micrômetro
mg/L	Miligramma por litro
mg/L.min	Miligramma por litro por minuto
mL	Mililitro

mm	Milímetro
min	Minutos
R	Moléculas orgânicas
$O_2^*$	Molécula de oxigênio excitada
ng/L	Nanograma por litro
nm	Nanômetro
Ni	Níquel
N	Nitrogênio
$N_2$	Nitrogênio molecular
<i>n</i>	Número de amostras
$Al_2O_3$	Óxido de alumínio
$Fe_2O_3$	Óxido de ferro III
$MnO_2$	Óxido de manganês IV
$TiO_2$	Óxido de titânio IV
$NO_x$	Óxidos de nitrogênio
O	Oxigênio
$O_2$	Oxigênio molecular
$O_3$	Ozônio molecular
$H_2O_2$	Peróxido de hidrogênio
Pt-Co	Platina-Cobalto
%	Porcentagem
$E^\circ$	Potencial de oxidação
KV	Quilovolt
$\cdot CO_3^-$	Radical carbonato
$\cdot OH$	Radical hidroxila / Hidroxila radicalar
$\cdot O_2^-$	Radical hiperóxido
$\cdot R$	Radicais orgânicos
R\$	Real
$s^{-1}$	Segundo a menos um / Por segundo
uT	Unidade de turbidez
UFC	Unidade formadora de colônia
uH	Unidade Hazen
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez

Wh/m <sup>3</sup>	Watt-hora por metro cúbico
V	Volt
Q	Vazão
Zn	Zinco

## SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
LAS	Alquilbenzeno Sulfonato Linear
AP	Alquifenol
APE	Alquifenol Etoxilado
APs	Alquifenóis
APEs	Alquifenóis Etoxilados
AS	Alquilsulfato
ABIPLA	Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins
EPDM	Borracha de Etileno-Propileno-Dieno
COT	Carbono Orgânico Total
CA	Carvão Ativado
CNAE	Classificação Nacional de Atividades Econômicas
AOX	Compostos Orgânicos Halogenados Adsorvíveis
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRQ	Conselho Regional de Química
DE	Desreguladores Endócrinos
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMAE	Departamento Municipal de Água e Esgoto
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MG	Minas Gerais

MS	Mato Grosso do Sul
NP	Nonilfenol
NPE	Nonilfenol Etoxilado
NPE1	Nonilfenol Etoxilado com uma unidade de óxido de eteno
NPE2	Nonilfenol Etoxilado com duas unidades de óxido de eteno
NPE3	Nonilfenol Etoxilado com três unidades de óxido de eteno
NPE9,5	Nonilfenol Etoxilado com 9,5 unidades de óxido de eteno
NPE20	Nonilfenol Etoxilado com 20 unidades de óxido de eteno
OP	Octilfenol
OPE	Octilfenol Etoxilado
EO	Óxido de Eteno
ppm	Parte por Milhão
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
PIB	Produto Interno Bruto
PREMEND	Programa de Recebimento e Monitoramento de Efluentes Não-Domésticos
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (do inglês <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> )
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RS	Rio Grande do Sul
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-Visível

# LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1 - Representação genérica do Nonilfenol Etoxilado (NPE) .....	32
Figura 2 - Esquema de um gerador de ozônio por efeito corona .....	37
Figura 3 - Reações do ozônio: (a) mecanismo de Criegee: reação direta do ozônio com a matéria orgânica; (b) ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.....	40
Figura 4 - Representação da Teoria do Duplo Filme .....	56
Figura 5 - ETE com representação do ponto de saída de efluente e ponto de coleta das amostras .....	68
Figura 6 - Recipientes para coleta de amostras .....	68
Figura 7 - Esquema do aparato experimental .....	70
Figura 8 - Ventoinha instalada junto ao topo da coluna.....	71
Figura 9 - Excesso de espuma formado durante a execução do primeiro ensaio e volume de efluente perdido .....	73
Figura 10 - Processo de filtração do efluente para retenção de impurezas grosseiras do efluente .....	74
Figura 11 - Coleta de amostras sendo: (a) coleta na coluna e (b) frascos com amostras .....	75
Figura 12 - Fluxograma com as configurações experimentais seguidas durante a avaliação do stripping .....	76
Figura 13 - Fluxograma com as configurações experimentais seguidas na avaliação da ozonização convencional .....	77
Figura 14 - Fluxograma com as configurações experimentais seguidas na avaliação da ozonização catalítica .....	78
Figura 15 - Valores médios de DQO e eficiências de remoção, utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	86
Figura 16 - Valores médios de cor e eficiências de remoção, utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	88

Figura 17 - Valores médios de turbidez e eficiências de remoção, utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	89
Figura 18 - Valores médios de alcalinidade e eficiências de remoção, utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	91
Figura 19 - Valores médios de pH utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	92
Figura 20 - Valores médios de DQO e eficiências de remoção, utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	97
Figura 21 - Valores médios de cor e eficiências de remoção, utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	98
Figura 22 - Valores médios de turbidez e eficiências de remoção, utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	99
Figura 23 - Valores médios de alcalinidade e eficiências de remoção, utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	101
Figura 24 - Valores médios de pH utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5 m, b) nível líquido 1,0 m, c) nível líquido 1,5 m ..	102
Figura 25 - Valores médios de DQO e eficiências de remoção na ozonização convencional do efluente em: (a) pH <i>in natura</i> , (b) pH ácido e (c) pH alcalino .....	107
Figura 26 - Massa DQO <sub>reduzida</sub> /Massa de O <sub>3</sub> <sub>aplicada</sub> em função do tempo de contato para ozonização convencional em pH <i>in natura</i> , pH ácido e pH alcalino .....	108
Figura 27 - Estrutura química do corante Rodamina B .....	109
Figura 28 - Valores médios de cor verdadeira e eficiências de remoção na ozonização convencional do efluente em: (a) pH <i>in natura</i> , (b) pH ácido e (c) pH alcalino .....	112
Figura 29 - Descoloração do efluente saneante domissanitário obtida em seis ensaios diferentes de ozonização convencional em: (a) e (b) pH <i>in natura</i> , (c) e (d) pH ácido e (e) e (f) pH alcalino .....	113
Figura 30 - Valores médios de turbidez e eficiências de remoção na ozonização convencional do efluente em: (a) pH <i>in natura</i> , (b) pH ácido e (c) pH alcalino .....	114
Figura 31 - Valores médios de alcalinidade e eficiências de remoção na ozonização convencional do efluente em: (a) pH <i>in natura</i> e (b) pH alcalino .....	117
Figura 32 - Valores máximos, mínimos e médios de pH durante a ozonização convencional do efluente em: (a) pH <i>in natura</i> , (b) pH ácido e (c) pH alcalino .....	119
Figura 33 - Valores de DQO e eficiências de remoção para: (a) O <sub>3</sub> /pH3; (b) O <sub>3</sub> /pH3/Fe <sup>2+</sup> ; (c) O <sub>3</sub> /pH3/Fe <sup>3+</sup> ; (d) O <sub>3</sub> /pH3/Mn <sup>2+</sup> ; (e) O <sub>3</sub> /pH10; (f) O <sub>3</sub> /pH10/CA1g/L e (g) O <sub>3</sub> /pH10/CA2g/L .....	125

Figura 34 - Massa DQO <sub>reduzida</sub> /Massa O <sub>3</sub> aplicada em função do tempo de contato na ozonização catalítica .....	127
Figura 35 - Valores de cor e eficiências de remoção na ozonização para: (a) O <sub>3</sub> /pH3; (b) O <sub>3</sub> /pH3/Fe <sup>2+</sup> ; (c) O <sub>3</sub> /pH3/Fe <sup>3+</sup> ; (d) O <sub>3</sub> /pH3/Mn <sup>2+</sup> ; (e) O <sub>3</sub> /pH10; (f) O <sub>3</sub> /pH10/CA1g/L e (g) O <sub>3</sub> /pH10/CA2g/L .....	129
Figura 36 - Valores de alcalinidade e eficiências de remoção na ozonização heterogênea para: (a) O <sub>3</sub> /pH10/CA1g/L e (g) O <sub>3</sub> /pH10/CA2g/L.....	131
Figura 37 - Variação do pH durante os processos de ozonização catalítica e convencional em: (a) pH ácido e (b) pH alcalino .....	132
Figura 38 - Transmissão em cubetas vazias sendo: G - cubeta de vidro óptico e UV - cubeta de quartzo .....	136
Figura 39 - Espectro de varredura UV-VIS no arraste com oxigênio puro para os níveis líquidos de: (1) 0,5 m, (2) 1,0 m e (3) 1,5 m; e vazão de gás afluente de: (a) 500 L/h, (b) 1000 L/h, (c) 1500 L/h e (d) 2000 L/h .....	137
Figura 40 - Espectro de varredura UV-VIS na ozonização em: (a) O <sub>3</sub> /pH <i>in natura</i> , (b) O <sub>3</sub> /pH3, (c) O <sub>3</sub> /pH10, (d) O <sub>3</sub> /pH3/Fe <sup>2+</sup> , (e) O <sub>3</sub> /pH3/Fe <sup>3+</sup> , (f) O <sub>3</sub> /pH3/Mn <sup>2+</sup> , (g) O <sub>3</sub> /pH10/CA1g/L e (h) O <sub>3</sub> /pH10/CA2g/L.....	139

# LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1 - Parâmetros, metodologia e equipamentos utilizados para execução dos ensaios físico-químicos nas amostras.....	80
Tabela 2 - Tabela 2 – Caracterização físico-química do efluente bruto avaliado no processo de arraste com ar comprimido (valores médios). .....	84
Tabela 3 - Características físico-químicas do efluente bruto avaliado no processo de arraste com oxigênio puro (valores médios).....	94
Tabela 4 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH <i>in natura</i> (valores médios).....	103
Tabela 5 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH ácido (valores médios) .....	104
Tabela 6 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH alcalino (valores médios).....	105
Tabela 7 - Características físico-químicas do efluente bruto para avaliação da ozonização catalítica homogênea em comparação com a ozonização convencional .....	121
Tabela 8 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado para avaliação da ozonização catalítica heterogênea em comparação com a ozonização convencional.....	122
Tabela 9 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com ar comprimido para nível líquido de 0,5 m.....	159
Tabela 10 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com ar comprimido para nível líquido de 1,0 m.....	161
Tabela 11 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com ar comprimido para nível líquido de 1,5 m.....	163
Tabela 12 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com oxigênio puro para nível líquido de 0,5 m.....	165
Tabela 13 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com oxigênio puro para nível líquido de 1,0 m.....	167
Tabela 14 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com oxigênio puro para nível líquido de 1,5 m.....	169

Tabela 15 - Dados experimentais obtidos na ozonização convencional para pH <i>in natura</i> do efluente .....	171
Tabela 16 - Dados experimentais obtidos na ozonização convencional em pH ácido do efluente .....	172
Tabela 17 - Dados experimentais obtidos na ozonização convencional em pH alcalino do efluente .....	173
Tabela 18 - Dados experimentais obtidos na ozonização catalítica homogênea, ozonização catalítica heterogênea e ozonização convencional em pH ácido e alcalino (para comparação de resultados).....	174

# SUMÁRIO

---

<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	21
1.2 OBJETIVO GERAL.....	23
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
2.1 PRODUTOS SANEANTES DOMISSANITÁRIOS .....	25
2.1.1 Tipos de Saneantes.....	26
2.1.2 Mercado dos Saneantes Domissanitários .....	27
2.1.3 Indústria de Saneantes Domissanitários.....	27
2.2 EFLUENTE SANEANTE DOMISSANITÁRIO .....	30
2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	34
2.4 OZONIZAÇÃO.....	36
2.4.1 Reações de Formação do Ozônio .....	36
2.4.2 Reatividade do Ozônio.....	38
2.4.3 Decomposição do Ozônio .....	40
2.4.4 Ozonização Convencional e Catalítica .....	41
2.4.5 Ozônio no Tratamento de Águas de Abastecimento .....	44
2.4.6 Ozônio no Tratamento de Esgoto Doméstico .....	47
2.4.7 Ozônio no Tratamento de Efluente Industrial .....	49
2.5 HIDRODINÂMICA EM COLUNA.....	54
2.5.1 Transferência de Massa Gás-Líquido .....	55
2.5.2 Diâmetro das Bolhas Ascensionais.....	56
2.5.3 Área Interfacial das Bolhas .....	57
2.5.4 Estudo de Caso .....	58

2.6 ARRASTE DE GASES.....	60
<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>64</b>
3.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A EMPRESA - EFLUENTE GERADO .....	64
3.2 COLETA DE AMOSTRAS.....	67
3.3 APARATO EXPERIMENTAL .....	69
3.4 GERADOR DE OZÔNIO .....	72
3.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	72
<b>3.5.1 Arraste de Gases.....</b>	<b>72</b>
<b>3.5.2 Ozonização .....</b>	<b>76</b>
3.6 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO.....	78
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>82</b>
4.1 ARRASTE DE GASES COM AR COMPRIMIDO .....	83
<b>4.1.1 DQO.....</b>	<b>85</b>
<b>4.1.2 Cor Verdadeira .....</b>	<b>87</b>
<b>4.1.3 Turbidez.....</b>	<b>87</b>
<b>4.1.4 Alcalinidade .....</b>	<b>90</b>
<b>4.1.5 pH .....</b>	<b>90</b>
4.2 ARRASTE DE GASES COM OXIGÊNIO PURO.....	93
<b>4.2.1 DQO.....</b>	<b>95</b>
<b>4.2.2 Cor Verdadeira .....</b>	<b>95</b>
<b>4.2.3 Turbidez.....</b>	<b>96</b>
<b>4.2.4 Alcalinidade .....</b>	<b>100</b>
<b>4.2.5 pH.....</b>	<b>100</b>
4.3 OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL .....	103
<b>4.3.1 Caracterização do Efluente Bruto .....</b>	<b>103</b>
4.3.1.1 Ozonização em pH <i>in natura</i> .....	103
4.3.1.2 Ozonização em pH ácido.....	104

4.3.1.3 Ozonização em pH alcalino.....	104
<b>4.3.2 DQO.....</b>	<b>105</b>
4.3.3 Cor Verdadeira .....	109
4.3.4 Turbidez.....	113
4.3.5 Alcalinidade .....	116
<b>4.3.6 pH.....</b>	<b>117</b>
4.4 OZONIZAÇÃO CATALÍTICA .....	120
<b>4.4.1 Caracterização do Efluente Bruto .....</b>	<b>121</b>
4.4.1.1 Sistema Homogêneo com $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Mn}^{2+}$ .....	121
4.4.1.2 Sistema Heterogêneo com Carvão Ativado.....	122
<b>4.4.2 DQO.....</b>	<b>123</b>
4.4.3 Cor Verdadeira .....	127
4.4.5 pH.....	131
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	133
<b>4.5.1 Arraste de Gases com Ar Comprimido e Oxigênio Puro.....</b>	<b>134</b>
<b>4.5.2 Ozonização Convencional .....</b>	<b>134</b>
4.6 ESPECTRO DE VARREDURA UV-VIS .....	134
<b>4.6.1 Arraste de Gases com Oxigênio Puro .....</b>	<b>136</b>
<b>4.6.2 Ozonização Convencional e Catalítica .....</b>	<b>138</b>
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>140</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>143</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>159</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>165</b>
<b>ANEXO C .....</b>	<b>171</b>
<b>ANEXO D .....</b>	<b>174</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 JUSTIFICATIVA

A indústria dos produtos saneantes domissanitários ou produtos de limpeza destaca-se como uma das indústrias químicas de elevada importância para o desenvolvimento da civilização humana. Desde a descoberta do sabão, esse produto vem sendo aprimorado, chegando-se aos detergentes largamente produzidos a partir de tensoativos sintéticos derivados do petróleo. Atualmente existe uma grande variedade de produtos de limpeza, cada um com uma função específica, para cada tipo de sujeira, material ou superfície diferente.

O alto consumo dos produtos saneantes domissanitários pelas sociedades contemporâneas vem transformando os efluentes domésticos em efluentes com características industriais, principalmente, quando se considera os riscos que estes efluentes podem introduzir nas águas por meio dos efeitos tóxicos, diretos ou indiretos, que apresentam ao homem e à biota (AMIGO, 1998). De forma geral, os efluentes industriais são os que apresentam maior impacto ambiental e, normalmente, suas toxicidades estão associadas à presença de compostos recalcitrantes e emergentes em sua composição (ASSALIN; DURÁN, 2007).

Dentre os compostos classificados como contaminantes emergentes, mencionam-se alguns fármacos de diferentes classes como: analgésicos, anti-inflamatórios, drogas psiquiátricas, antibióticos de uso humano e veterinário, contrastes de raios-X, hormônios e esteroides, além de componentes presentes em protetores solares, produtos de higiene pessoal como fragrâncias contendo grupos nitro e ftalatos, inseticidas repelentes e antissépticos, bem como os surfactantes amplamente

utilizados no consumo doméstico (RAIMUNDO, 2007).

O efluente saneante domissanitário estudado caracteriza-se por ser uma matriz com grande variação de carga em razão dos processos produtivos variados. A presença das moléculas orgânicas dos surfactantes, bem como de outras substâncias orgânicas utilizadas durante o processo produtivo, faz com que essa matriz seja bastante complexa, apresentando diferentes características de tratabilidade e, geralmente, altas concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO) (valor máximo das amostras coletadas superior a 4500 mg O<sub>2</sub>/L) e cor (valor máximo das amostras coletadas superior 2000 mg PtCo/L).

Os processos de tratamento de efluentes convencionais que atuam na biodegradação de matéria orgânica e nutrientes, sobretudo com relação aos contaminantes emergentes, possuem eficiência limitada, logo existe a necessidade de um tratamento para refino da qualidade final, principalmente em respeito aos limites de qualidade indicados pela Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), para o descarte de efluentes.

Neste sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm grande destaque entre as tecnologias para tratamento químico de contaminantes emergentes. Estes processos se baseiam na degradação dos compostos por meio do forte agente oxidante hidroxila radicalar, onde estão incluídas a ozonização e suas derivações. A ozonização tem se mostrado um processo eficiente e de grande aceitação, justificado pela sua eficiência na eliminação de gosto e odor em águas para consumo humano, na degradação de substâncias orgânicas, descoloração e desinfecção de esgoto doméstico e oxidação de ferro e manganês (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Diversos projetos de ozonização em efluente industrial têm sido estudados em todo o mundo, embora tais aplicações geralmente limitam-se aos efluentes advindos de indústrias de papel e celulose, têxtil, compostos farmacêuticos, petroquímica, pesticidas e alimentares, não sendo encontrada nenhuma referência destes estudos em efluente saneante domissanitário.

Ao se avaliar a ozonização no efluente saneante domissanitário é importante

considerar também, a possibilidade de ocorrer o processo de arraste de gases ou *gas stripping*. Neste processo, a porção volátil da matéria orgânica é absorvida pelas bolhas provenientes do borbulhamento de gases na massa líquida, sendo lançada para o ambiente quando esta bolha “explode” na atmosfera, ou seja, a parcela volátil da matéria orgânica é arrastada para fora da massa líquida.

Quando o gás borbulhado em água com alta quantidade de matéria orgânica é inerte, pode ocorrer a transferência da parcela volátil da massa líquida para o interior das bolhas e sua consequente eliminação na atmosfera. No borbulhamento de gases não inertes, considera-se, além da matéria orgânica volátil eliminada no processo de arraste de gases, que outra parcela foi oxidada pelo gás borbulhado através da reação desse gás com a matéria orgânica. Logo o estudo da quantificação de arraste de gases é importante para se avaliar a real oxidação da matéria orgânica ocorrida durante o processo de ozonização.

A falta de trabalhos na literatura da área relacionados ao efluente aqui proposto apontou para a necessidade da realização desta pesquisa, que englobou o estudo do arraste de gases com ar atmosférico e oxigênio puro, a oxidação da matéria orgânica e a descoloração do efluente saneante domissanitário por meio da ozonização.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a capacidade oxidativa do ozônio empregando-se a ozonização convencional, ozonização catalítica homogênea e ozonização catalítica heterogênea, além do arraste de gases (*gas stripping*) do efluente saneante domissanitário pré-tratado empregando-se ar comprimido e oxigênio puro, como gases de arraste.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos no pós-tratamento do efluente saneante domissanitário incluíram:

- estudar a capacidade oxidativa do ozônio em diferentes valores de pH do efluente, na degradação de compostos orgânicos e na remoção de cor, utilizando a DQO, cor verdadeira, turbidez e alcalinidade como parâmetros de análise, além do espectro de varredura UV-VIS como ferramenta auxiliar na análise de matéria orgânica;
- verificar e quantificar a remoção de matéria orgânica volátil por meio de arraste de gases (*gas stripping*), utilizando-se, como gases inertes ou de baixa capacidade de oxidação, o ar comprimido e o oxigênio puro;
- conhecer a real oxidação da matéria orgânica ocorrida durante o processo de ozonização por meio da avaliação de resultados das técnicas de arraste de gases e ozonização.

# CAPÍTULO 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica realizada traz a definição de produto saneante domissanitário, descreve sobre a importância e as dificuldades de se tratar o efluente industrial advindo da fabricação destes produtos, principalmente em se tratando dos compostos recalcitrantes presentes, apresenta referências bibliográficas relacionadas ao processo de tratamento por meio de ozonização convencional e ozonização catalítica, bem como apresenta as variáveis do processo de arraste de gases no que se refere à hidrodinâmica em coluna de borbulhamento.

### 2.1 PRODUTOS SANEANTES DOMISSANITÁRIOS

Os produtos saneantes domissanitários e afins são definidos pela Resolução RDC nº 184 (ANVISA, 2001), de 22 de outubro de 2001, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), como:

Substâncias ou preparações destinadas à higienização, desinfecção, desinfestação, desodorização, odorização, de ambientes domiciliares, coletivos e/ou públicos, para utilização por qualquer pessoa, para fins domésticos, para aplicação ou manipulação por pessoas ou entidades especializadas, para fins profissionais.

Quanto ao local, à aplicação e/ou restrições de uso, os produtos saneantes domissanitários são classificados em produtos de uso domiciliar, de uso institucional, de uso profissional e restrito aos hospitais (ANVISA, 2001).

Quanto à finalidade de emprego, classificam-se em (ANVISA, 2001):

- produtos para limpeza geral e afins com as seguintes categorias: alvejantes,

branqueadores, desincrustantes, detergentes, finalizadores (amaciante, lustradores, ceras para pisos, polidores, engomadores de roupas, acidulantes, neutralizadores para lavagem de roupa), limpadores, neutralizadores de odores, polidores de metais, produtos para pré-lavagem e pós-lavagem, removedores e sabões e saponáceos;

- produtos com ação antimicrobiana com as seguintes categorias: algicidas, desinfetantes, desodorizantes de superfícies e ambientes, esterilizantes, fungicidas, germicidas, sanitizantes e potabilizadores;
- produtos biológicos a base de microrganismos;
- produtos desinfestantes com as seguintes categorias: inseticidas domésticos, inseticidas para empresas especializadas, jardinagem amadora, moluscicidas, raticidas domésticos, raticidas para empresas especializadas e repelentes.

### 2.1.1 TIPOS DE SANEANTES

Dentre de produtos saneantes domissanitários definidos pela Resolução RDC nº 184, tem-se as seguintes definições que são de interesse para este trabalho:

- **Amaciante/Suavizante:** produto utilizado para tornar mais flexíveis os produtos têxteis e, consequentemente, obter uma determinada suavidade (CRQ, 2012);
- **Cera/Lustrador/Polidor:** produto destinado a limpar e/ou polir e/ou proteger superfícies por ação física e/ou química (CRQ, 2012);
- **Desinfetante:** produto destinado a destruir, indiscriminada ou seletivamente, microrganismo, quando aplicado em objetos inanimados ou ambientes (CRQ, 2012);
- **Detergente:** produto destinado à limpeza de superfícies e tecidos mediante diminuição da tensão superficial (CRQ, 2012);
- **Limpador:** produto destinado à limpeza de superfícies inanimadas, podendo ou não conter agentes tensoativos (CRQ, 2012);
- **Sabão:** produto para lavagem e limpeza doméstica, formulado a base de sais

alcalinos de ácidos graxos associados ou não a outros tensoativos (CRQ, 2012).

### **2.1.2 MERCADO DOS SANEANTES DOMISSANITÁRIOS**

Os produtos saneantes domissanitários são utilizados em grandes quantidades ao redor do mundo, sendo empregados com o intuito de tornar possível e facilitar a remoção de contaminantes em superfícies.

No Brasil, o segmento dos produtos de limpeza se mantém em ritmo de crescimento e encerrou 2012 com 3,5% de ascensão em comparação ao desempenho do ano anterior, com um faturamento de R\$ 14,9 bilhões, segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins (ABIPLA, 2013). Ainda segundo a ABIPLA (2013), em comparação com o Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil, o avanço anual deste segmento de atividade tem sido entre 2% e 3% superior ao desenvolvimento do país. No ano de 2012, por exemplo, este setor de atividade gerou um montante de capital semelhante ao PIB de Campo Grande/MS, igual a R\$ 13,8 bilhões, segundo dados dos municípios levantados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2010 (ABIPLA, 2013).

Nos últimos cinco anos, o setor dos produtos de limpeza no Brasil teve um crescimento de 38,1%. Em relação ao mercado mundial, em 2012, o Brasil foi o quarto maior mercado de produtos de limpeza, com US\$ 8,1 bilhões, dentro de uma movimentação global de US\$ 147 bilhões. O primeiro país deste ranking foi Estados Unidos, seguido de China e Japão (ABIPLA, 2013).

### **2.1.3 INDÚSTRIA DE SANEANTES DOMISSANITÁRIOS**

A indústria dos produtos saneantes domissanitários, ou produtos de limpeza, destaca-se como uma das indústrias químicas de elevada importância para o desenvolvimento da civilização. Desde a descoberta do sabão, cuja origem é incerta, mas com os primeiros registros de aproximadamente 2800 a.C., esse produto foi bastante aprimorado. Os sabões, inicialmente produzidos a partir da reação entre gordura animal (material graxo) e cinzas de madeira (material alcalino), foram sendo melhorados até a descoberta dos tensoativos sintéticos derivados do petróleo para

fabricação dos detergentes, por volta de 1950 (FOGAÇA, 2013).

Um detergente é qualquer composto que pode ser utilizado como agente de limpeza. Embora o sabão seja um detergente, esse termo é mais comumente usado, contudo, para designar os substitutos sintéticos do sabão (BARBOSA; SILVA, 1995).

As formulações dos produtos de limpeza são geralmente compostas por água, componente ativo (ou alguns componentes, dependendo da função técnica do agente de limpeza) e componente aditivo (tais como agentes sequestrantes, anticorrosivos, antiespumantes ou promotores de espuma e alvejantes óticos, que promovem melhores condições à ação do surfactante e produzem efeito estético ao produto comercial) (CORRÊA, 2005).

As principais matérias primas empregadas pela indústria saneante domissanitária são: ácido sulfônico, amida, ureia técnica, trietanolamina, perfumes e corantes, conservantes e sulfato de sódio (SEBRAE/MG, 2013).

A parte orgânica dos detergentes é composta pelos surfactantes, que representam de 20 a 30% da composição, pelos reguladores de espuma que compõem de 67 a 77%, e por alguns aditivos que são responsáveis por cerca de 3% do produto. Os reguladores de espuma podem ser do tipo estabilizador ou supressor. Geralmente, os supressores são substâncias hidrófobas, como ácidos graxos de cadeia longa ou silicones. A parte inorgânica dos produtos é composta por reforçadores e aditivos. Os reforçadores aumentam o poder de detergência dos produtos, impedindo a reposição da sujeira da água de lavagem sobre a superfície e melhorando a eficiência da limpeza. Os aditivos estão mais relacionados ao efeito estético do produto comercial, por meio da adição de corantes e fragrâncias (AMIGO, 1998).

Os surfactantes ou tensoativos (componentes ativos dos saneantes domissanitários) são substâncias químicas geralmente sintéticas largamente utilizadas na produção dos produtos de limpeza, mas também em cosméticos, produção de pesticidas, herbicidas, tintas, plásticos, nas indústrias têxteis, de mineração e de alimentos (LEWIS, 1991). São moléculas constituídas de uma porção hidrofóbica (apolar) e uma porção hidrofílica (polar) com forte tendência de adsorverem-se em interfaces ar-água, óleo-água ou na superfície de sólidos, formando camadas orientadas que causam variações significativas na tensão superficial, mesmo que presentes em

pequenas quantidades. A porção hidrofóbica é geralmente composta por cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, contendo de 10 a 18 átomos de carbono (PENTEADO; EL SEOUD; CARVALHO, 2006). De acordo com sua parte hidrofílica, os tensoativos ou surfactantes são agrupados em quatro grupos maiores, a saber:

- **Aniônicos:** a parte ativa da superfície da molécula possui carga negativa. Correspondem ao maior grupo de produtos disponíveis comercialmente e representam, aproximadamente, 70% das vendas mundiais. Alguns exemplos de surfactantes aniônicos, muito utilizados comercialmente, incluem ésteres sulfatados ou sulfatos de ácidos graxos e ésteres fosfatados (MENEZES, 2005);
- **Catiônicos:** a parte da molécula ativa superficialmente possui carga positiva. Os tensoativos catiônicos representam aproximadamente 5% das vendas mundiais. Estes são principalmente os sais de aminas primárias, secundárias ou terciárias e os compostos quaternários de amônio (MENEZES, 2005);
- **Não iônicos:** as moléculas desses produtos não se ionizam em água e, portanto, não possuem nenhuma carga eletrônica em sua superfície. A porção hidrofílica, que regula sua solubilidade, consiste numa cadeia de grupos etoxilados. Os tensoativos não iônicos representam aproximadamente 25% das vendas mundiais. Como exemplo, têm-se os tensoativos etoxilados ou polioxietilênicos (MENEZES, 2005);
- **Anfóteros:** possuem tanto carga positiva como negativa na molécula. Uma das duas cargas prevalecerá, dependendo do potencial hidrogeniônico (pH) da solução. O tensoativo se comportará como catiônico em valores baixos de pH, e, como aniônico, em valores altos de pH. Os tensoativos anfóteros representam apenas 1% a 2% das vendas mundiais (MENEZES, 2005).

Em 2003, o consumo destes compostos no mundo atingiu a marca de  $8,6 \cdot 10^6$  toneladas, sendo que a maioria foi dos surfactantes aniônicos e não iônicos (TEHRANI-BAGHA *et al.*, 2012).

Segundo Chitikela *et al.* (1994 *apud* MORITA; SANTANA, 2005), os surfactantes aniônicos comercializados do tipo alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) e alquilsulfato (AS) são os mais comumente utilizados nos produtos de limpeza. Barbosa e Silva (1995) também apontam o LAS como matéria prima central dos produtos de limpeza

no Brasil, sendo o dodecilbenzenossulfonato de sódio (padrão de detergente aniónico biodegradável) o principal componente das formulações.

Como exemplos de surfactantes não iônicos usados de forma abrangente em formulações de saneantes de uso industrial e doméstico, tem-se as moléculas dos alquilfenóis etoxilados (APEs). Dessa classe de produtos, destacam-se o octilfenol etoxilado (OPE) e nonilfenol etoxilado (NPE) como os dois surfactantes não iônicos mais comuns no mercado (YING; WILLIAMS; KOOKANA, 2002).

Dos surfactantes disponíveis comercialmente, a maior parte é de origem petroquímica, sendo que, nos países industrializados, correspondem de 70% a 75% do consumo (NITSCHKE; PASTORE, 2002). Diante disso, a presença destas substâncias no meio ambiente ocorre, sobretudo, como consequência das atividades antrópicas por meio das descargas de efluente doméstico que contêm elevada concentração de detergentes, mas também devido ao descarte dos efluentes industriais advindos dos processos de produção que empregam os surfactantes como matéria prima.

## 2.2 EFLUENTE SANEANTE DOMISSANITÁRIO

Na indústria, a água é utilizada em diversas etapas do processo produtivo. Essas etapas podem abranger sua incorporação direta ao produto, limpeza de máquinas, tubulações e pisos, utilização em sistemas de resfriamento e geradores de vapor, além de sua utilização no abastecimento em pias e sanitários, por exemplo.

Exceto pelo volume de água que é incorporado aos produtos e pelas perdas ocasionadas por evaporação, durante todas as outras etapas do processo de produção, a água permanece no ciclo industrial, sofrendo alterações em sua composição inicial e gerando o efluente industrial. Quando lançados diretamente no meio ambiente, os efluentes industriais provocam grande degradação dos corpos receptores.

Conforme afirmam Assalin e Durán (2007), embora a carga de origem industrial seja, em geral, significativamente menor que aquela de origem doméstica, os efluentes industriais são os que apresentam maior impacto ambiental e suas toxicidades,

geralmente, estão associadas à presença de compostos recalcitrantes ou refratários em sua composição.

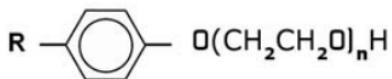
Os compostos recalcitrantes ou refratários não sofrem degradação rápida, quando submetidos às condições ambientais, e também não degradam durante os processos de tratamento comumente utilizados em estações de tratamento de efluentes (RQI, 2013). Geralmente são bioacumuladores e apresentam efeitos cancerígenos e mutagênicos para os seres humanos (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Na categoria dos compostos recalcitrantes estão incluídos fármacos de diferentes classes, como analgésicos, anti-inflamatórios, drogas psiquiátricas, antibióticos de uso humano e veterinário, contrastes de raios-X, hormônios e esteroides; componentes presentes em protetores solares e produtos de higiene pessoal como fragrâncias contendo grupos nitro e ftalatos, inseticidas repelentes e antissépticos, bem como os surfactantes amplamente utilizados no consumo doméstico (RAIMUNDO, 2007).

Os compostos recalcitrantes compõem um grupo ainda maior, os chamados contaminantes emergentes.

Contaminantes ou poluentes emergentes são substâncias potencialmente tóxicas das quais os efeitos ou a presença no ambiente são ainda pouco conhecidos. Desta forma, esses contaminantes não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos de meio ambiente e saúde, e tampouco estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental (RQI, 2013).

Dos insumos utilizados pelas indústrias de produtos saneantes domissanitários, diversos trabalhos ressaltam o potencial dos alquilfenóis (APs) e seus derivados etoxilados OPE e NPE como contaminantes emergentes com efeitos endócrinos (AHEL, GIGER; KOCH, 1994; BILA; DEZOTTI, 2007; HENRIQUES, 2004; RAIMUNDO, 2007; SILVA *et al.*, 2007; YING; WILLIAMS; KOOKANA, 2002;). No efluente estudado têm-se a presença do NPE 9,5 EO (nonilfenol com 9,5 unidades de óxido de eteno) e NPE20EO (nonilfenol com 20 unidades de óxido de eteno), que podem ser genericamente representados pela Figura 1.

**Figura 1- Representação genérica do Nonilfenol Etoxilado (NPE).**

em que: n = grau de etoxilação (EO)

R = C9 Cadeia Alquílica Ramificada

**Fonte:** Oxiteno (2014).

Os APEs são produtos biodegradáveis, ou seja, são susceptíveis à decomposição e degradação por microrganismos. Contudo, durante os processos biológicos empregados nas estações de tratamento de esgoto, eles podem perder o grupo etóxi e originar produtos mais tóxicos e mais persistentes no ambiente (AHEL; GIGER; KOCH, 1994; SILVA *et al.*, 2007). Os subprodutos dos APEs geralmente apresentam cadeias mais curtas como nonilfenol (NP), octilfenol (OP) e NPE com um, dois ou três unidades de EO (NPE1, NPE2 e NPE3). A preocupação existente relaciona-se à capacidade destes metabólitos em imitar os hormônios naturais de forma que alteram a função endócrina nos animais e em seres humanos, mesmo presentes em baixas concentrações (YING; WILLIAMS; KOOKANA, 2002).

Conforme citado anteriormente, o efluente saneante domissanitário caracteriza-se por uma grande variação de carga devido à presença expressiva de moléculas orgânicas utilizadas durante o processo produtivo, tornando-o um efluente muito complexo, com diferentes características de tratabilidade e, geralmente, com altas concentrações de DQO (valor máximo das amostras coletadas superior a 4500 mg O<sub>2</sub>/L).

A DQO é um indicador importante do teor de poluentes orgânicos no efluente, visto que mede o oxigênio consumido durante a oxidação química destas substâncias. Esse parâmetro está relacionado à matéria orgânica total, biodegradável e não biodegradável, presente no meio. Na natureza, o aumento de DQO está relacionado aos despejos de efluentes, principalmente os de origem industrial, que geralmente contêm substâncias tóxicas. Estas substâncias provocam a morte das bactérias e dos microrganismos que oxidam a matéria orgânica biodegradável (FIORUCCI; BENEDETTI FILHO, 2005).

A presença de cor também é característica notória do efluente estudado (valor máximo das amostras coletadas superior 2000 mg PtCo/L). O problema da cor está associado aos corantes, especialmente aqueles solúveis em água, cujas concentrações em efluentes industriais geralmente são menores do que a de outros produtos químicos, mas sua cor é visível mesmo em baixas concentrações (SARASA *et al.*, 1998). Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica (LIN; LIU, 1994).

No meio ambiente, a cor pode ser interferente nos processos fotossintéticos naturais nos corpos de água, provocando alterações na biota aquática principalmente nas mediações do ponto de descarga (BERTAZZOLI; PELEGRIINI, 2002).

Outros efeitos considerados prejudiciais no descarte dos efluentes contendo surfactantes no meio ambiente podem ser sintetizados da seguinte forma (CEPIS *et al.*, 1998 *apud* PERES, 2005; CUNHA *et al.*, 2000 *apud* ROMANELLI, 2004): formação de espumas que inibem ou paralisam os processos de depuração natural ou artificial, concentram impurezas e disseminam bactérias ou vírus; diminuição da absorção de oxigênio da atmosfera e sua dissolução, mesmo que na ausência de espuma, por aparecimento de uma película isolante que se forma na superfície da água; perturbação no transporte de oxigênio através das membranas dos organismos aquáticos; aumento da concentração de fosfatos no meio aquático, resultante dos polifosfatos que são utilizados em combinação com os tensoativos, favorecendo a eutrofização de lagos.

Assim, o impacto causado pelas descargas de surfactantes nos corpos hídricos exige a criação e o aperfeiçoamento de técnicas, produtos e processos que visem o tratamento dos efluentes.

Na unidade fabril estudada, o efluente industrial gerado recebe tratamento físico-químico por meio de coagulação e floculação empregando-se coagulante ácido, corretor de pH e auxiliar de coagulação (polímero flocculante aniónico de alto peso molecular).

Em linhas gerais, a coagulação promove a neutralização das cargas negativas da matéria suspensa e a aglutinação das mesmas. A floculação objetiva agregar as partículas coloidais neutralizadas em suspensão, tornando-as maiores e de maior

peso para acelerar a velocidade de sedimentação. Os polímeros de alto peso molecular têm cadeias longas e, por isso, são capazes de estabelecer ligações entre as partículas diminutas dispersas no efluente, facilitando sua aglutinação e transformando-as em flocos maiores. Teoricamente, quanto maior a cadeia polimérica, melhor é a formação de flocos, no entanto, é necessário um cuidado especial durante a etapa de agitação, pois as cadeias longas são quebradas com maior facilidade por cisalhamento. Para que a aglutinação de partículas suspensas se processe, é necessário que a molécula do polímero seja adsorvida na superfície dessas partículas suspensas no efluente, o que acontece por atração de cargas opostas (MERIGO, 2010).

## 2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

O primeiro país a criar uma lei específica para os detergentes foi a Alemanha, em 1964, através da "Primeira Lei Alemã de Detergentes", que proibia a comercialização de produtos com biodegradabilidade inferior a 80% (MALZ, 1973 *apud* MASTROTI *et al.*, 1998).

No Brasil, em 14 de maio de 1982, o Ministério da Saúde lançou a Portaria 112 (BRASIL, 1982), que determinou que os tensoativos aniónicos utilizados na composição dos saneantes de qualquer natureza fossem biodegradáveis. Em 1985, a fabricação e a importação de detergentes não biodegradáveis no Brasil foram proibidas através da Lei 7.365 (BRASIL, 1985), de 13 de setembro de 1985.

Como os critérios precisos para definição do termo "biodegradável" não estavam estabelecidos, o Ministério da Saúde publicou a Portaria 120 (BRASIL, 1995), em 24 de novembro de 1995, que estabeleceu a metodologia a ser adotada para determinação da biodegradabilidade dos tensoativos aniónicos utilizados na composição dos saneantes no Brasil.

Em relação ao efluente industrial saneante domissanitário, a Resolução CONAMA nº 430 (CONAMA, 2011), dispõe sobre as condições e padrões de lançamento em corpos hídricos, mas não estabelece um padrão para surfactantes, DQO ou cor. Na legislação federal existem apenas os limites máximos permitidos para os

surfactantes e cor em um corpo hídrico, em função de sua classe, dados pela Resolução CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005), de 17 de março de 2005. Os valores máximos para DQO não foram apreciados.

Os limites de lançamento são então determinados pela legislação estadual de Minas Gerais através da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 1 (MINAS GERAIS, 2008), de 05 de Maio de 2008, que permite o lançamento de efluentes direta ou indiretamente em corpos hídricos com substâncias tensoativas reativas ao azul de metileno de até 2,0 mg/L; exige um limite máximo de DQO de até 180 mg/L ou tratamento com eficiência de redução em no mínimo 70% e média anual igual ou superior a 75%; e não delibera sobre o padrão de cor.

No entanto, se o local onde estiver situada a fonte de poluição for provido de sistema público de coleta de esgotos e houver possibilidade técnica de ligação a ele, o responsável pela fonte poluidora deve providenciar o encaminhamento dos despejos líquidos a essa rede.

Assim, a Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Uberlândia e o Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE), através do Decreto nº 13.481 (UBERLÂNDIA, 2012), de 22 de junho de 2012, estabeleceram o Programa de Recebimento e Monitoramento de Efluentes Não-Domésticos (PREMEND), com intuito de estabelecer parâmetros para o lançamento de efluentes industriais na rede pública coletora de esgoto. Ressalta-se que o referido decreto não exige um tratamento completo do efluente industrial, de forma a atender os níveis de lançamento estadual em cursos de água, mas regulamenta a exigência de um tratamento pela empresa para que o seu efluente líquido industrial seja compatível com as cargas de um esgoto doméstico.

O não atendimento aos parâmetros e limites impostos para o lançamento do efluente não doméstico na rede coletora de esgoto impõe a aplicação de multa referente à carga poluidora da indústria.

Para alguns dos parâmetros de interesse deste trabalho, têm-se os seguintes limites de lançamento estabelecidos pelo PREMEND (UBERLÂNDIA, 2012): surfactantes reativos ao azul de metileno de até 5,0 mg/L; DQO de até 600 mg/L e padrão de lançamento de cor não estabelecido.

## 2.4 OZONIZAÇÃO

O ozônio, forma triatômica do oxigênio, apresenta-se como um gás incolor de odor pungente que, em fase aquosa, decompõe-se rapidamente a oxigênio e espécies radicalares (KUNZ *et al.*, 1999). É um agente oxidante poderoso com elevado potencial de oxidação ( $E^\circ = 2,07\text{ V}$ ), quando comparado a outros agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio ( $E^\circ = 1,77\text{ V}$ ) e cloro ( $E^\circ = 1,36\text{ V}$ ) (DEZOTTI *et al.*, 2008). É capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos sendo que sua espécie radicalar,  $\cdot OH$ , apresenta potencial de oxidação ainda maior ( $E^\circ = 2,80\text{ V}$ ) e pode ser ainda mais efetiva na oxidação de compostos recalcitrantes que reagem lentamente com o ozônio, como os organoclorados, por exemplo (ALMEIDA *et al.*, 2004).

A oxidação por ozônio tem sido usada para vários fins, dentre eles: no controle de odor; na remoção da cor, ferro e manganês; como auxiliar no processo de coagulação/flocação; na oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes e micropoluentes; no aumento da biodegradabilidade de compostos orgânicos; na redução da produção de excesso de lodo biológico, dentre outros (DEZOTTI *et al.*, 2008).

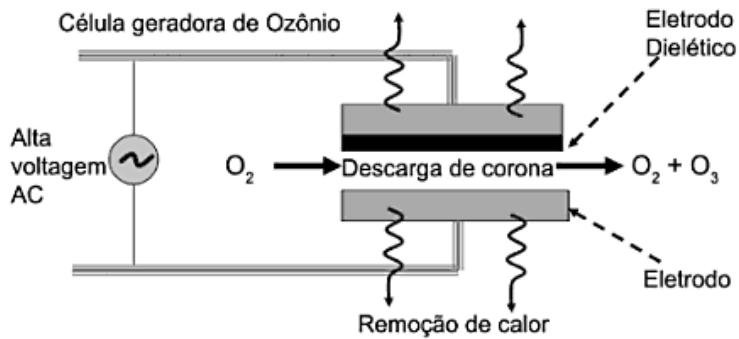
### 2.4.1 REAÇÕES DE FORMAÇÃO DO OZÔNIO

A geração do ozônio deve ocorrer *in situ*, pois se trata de uma espécie altamente instável, não podendo ser armazenada. Dentre os diferentes processos utilizados para a geração de ozônio, o mais difundido é o método de descarga elétrica, por efeito corona, praticamente utilizado em todos os ozonizadores disponíveis comercialmente (KUNZ *et al.*, 1999). Esse método é o mais empregado, principalmente pelo fato de se obter uma maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Nesse processo, o ozônio é gerado por um gás que contém oxigênio (como ar comprimido) ou oxigênio puro. O gás é inserido no gerador de ozônio e, ao passar entre dois eletrodos com grande diferença de potencial separados por uma chapa de

vidro, gera-se o ozônio à jusante do gerador utilizando uma descarga elétrica que varia de 4 KV à 15 KV (MAGARA; ITOH; MORIOKA, 1995). O modelo de geração de ozônio por efeito corona está apresentado na Figura 2.

**Figura 2 - Esquema de um gerador de ozônio por efeito corona.**



Fonte: Dezotti *et al.* (2008).

O rendimento do processo varia entre 1 a 4% e 6 a 14% para sistemas alimentados por ar e oxigênio puro, respectivamente (RICE, 1996 *apud* KUNZ *et al.*, 1999).

O tipo do gás de alimentação para a produção de ozônio exerce efeito significativo no rendimento da ozonização, no uso da energia e nos custos operacionais do processo. Quando se usa ar como gás de alimentação as moléculas dos gases nitrogênio ( $N_2$ ), oxigênio ( $O_2$ ) e água ( $H_2O$ ) recebem a energia da descarga elétrica e o resultado é a geração do ozônio, mas também de diversas espécies secundárias de óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ). O vapor de água presente modifica a forma da descarga e a sua propagação, bem como a concentração e o número de espécies criadas (PEYROUS, 1989 *apud* PACHECO, 2012).

Quando o gás de alimentação é o oxigênio puro, apenas espécies como  $O$ ,  $O^-$ ,  $O_2$ ,  $O^+$  e  $O_2^+$  vão tomar parte na formação do ozônio (PEYROUS, 1989 *apud* PACHECO, 2012), aumentando a eficiência na geração de ozônio.

As reações que ocorrem entre os dois eletrodos podem ser descritas pelas equações (1) até (6).

$O_2 + e^- \rightarrow O + O + e^-$	Equação (1)
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^* + e^-$	Equação (2)
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	Equação (3)
$O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O$	Equação (4)
$O_3 + O \rightarrow 2O_2$	Equação (5)
$O + O \rightarrow O_2$	Equação (6)

Nas quais:  $O_2$  é o oxigênio molecular;  $e^-$  é elétron;  $O$  é o átomo de oxigênio;  $O_2^*$  é a molécula de oxigênio excitada;  $M$  é o catalisador;  $O_3$  é o ozônio molecular.

As equações (1) e (2) explicitam que as colisões entre elétrons e moléculas de oxigênio podem gerar átomos de oxigênio e moléculas de oxigênio excitadas. As equações (3) e (4) descrevem sucintamente que o ozônio é formado devido à reação entre átomos de oxigênio e oxigênio molecular juntamente com um catalisador (que pode ser outro  $O_2$ , por exemplo), denotado por  $M$  na equação (3), e também pela reação de moléculas de oxigênio excitadas com moléculas de oxigênio. Caso a temperatura nos eletrodos esteja alta, haverá a formação de moléculas de oxigênio e a degradação de ozônio dentro do próprio gerador, como resultado da reação de ozônio com átomo de oxigênio e átomo de oxigênio com átomo de oxigênio. Isto é mostrado nas equações (5) e (6) (MAGARA; ITOH; MORIOKA, 1995).

#### 2.4.2 REATIVIDADE DO OZÔNIO

Após o ozônio ser transferido para a água, as substâncias contidas no meio são oxidadas a partir do ozônio dissolvido. A oxidação dos compostos orgânicos durante a ozonização pode ocorrer por duas vias distintas: via ozônio molecular, por reação direta, predominante em meio ácido ou via radical hidroxila ( $\cdot OH$ ), por reação indireta, predominante em meio alcalino (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Em valores baixos de pH, o ozônio molecular reage principalmente com grupos funcionais específicos, por meio de reações de adição eletrofílica, nucleofílica ou dipolar (PEREIRA, S. V., 2011). O ataque por reação de ciclo adição do ozônio acontece em ligações duplas do tipo C=C (GARCIA, 2013). O ataque eletrofílico do

ozônio molecular acontece em compostos que possuem grupos funcionais específicos como álcool ( $R-OH$ ), metil ( $-CH_3$ ) e metóxi ( $-OCH_3$ ) e átomos com densidades de carga negativa nitrogênio (N), fósforo (P), oxigênio (O) e enxofre (S) (ALMEIDA *et al.*, 2004). Staehelin e Hoigné (1985 *apud* MAGARA; ITOH; MORIOKA, 1995) também ressaltam as reações de ozônio com azo (radical bivalente que contém dois átomos de nitrogênio), etileno e carboxila como dominantes, além de estruturas alifáticas não saturadas que reagem com ozônio para produzir aldeídos e ácidos carboxílicos diretamente, sem a formação de radicais ozonizados. Um exemplo prático de ozonização via reação direta é a descoloração de esgoto doméstico (MAGARA; ITOH; MORIOKA, 1995).

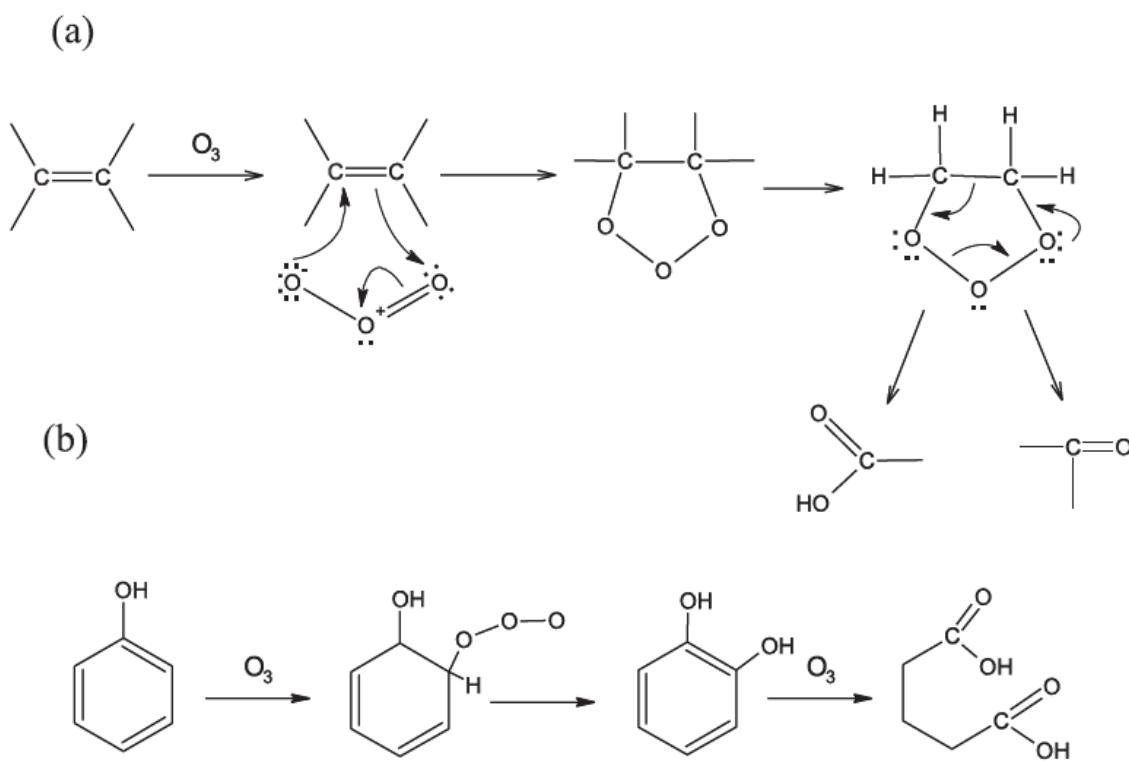
Em meio básico, o radical hidroxila reage não seletivamente de uma maneira mais ampla, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos de  $10^6$  a  $10^9$  vezes mais rápido que o ozônio molecular (ALMEIDA *et al.*, 2004). Como exemplo de reação indireta por ozonização, cita-se a remoção de compostos mal cheirosos em água de abastecimento (MAGARA; ITOH; MORIOKA, 1995).

De maneira geral, em condições onde  $pH < 4$  a oxidação via ozônio molecular é predominante. Em  $pH > 9$  o caminho preferencial é o indireto, via radicalar. Com  $pH$  entre 4 e 9, ambos os processos podem agir em conjunto (PEREIRA, S. V., 2011).

Os subprodutos formados nas reações de oxidação por ozônio são geralmente compostos oxigenados de massas moleculares reduzidas (como ácidos orgânicos, cetonas e aldeídos), mais polares, hidrofílicos e biodegradáveis que seus precursores (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006).

A reação de ciclo adição do ozônio em ligações do tipo C=C, presentes na matéria orgânica, e a substituição eletrofílica em um composto aromático (GARCIA, 2013), com formação dos subprodutos, estão apresentados na Figura 3.

**Figura 3 - Reações do ozônio:** (a) mecanismo de Criegee: reação direta do ozônio à ligação C=C da matéria orgânica; (b) ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.



**Fonte: Mahmoud, Freire (2007).**

## 2.4.3 DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO

O tempo de meia vida do ozônio pode variar de alguns segundos a minutos, dependendo do meio em que o gás se encontra. Em água limpa a pH 6, o tempo de meia-vida do ozônio molecular é de 20 minutos. Em pH 7 e 8 esse valor diminui para 15 e 5 minutos, respectivamente. Em pH > 10 a decomposição do ozônio é instantânea (DEZOTTI *et al.*, 2008).

A estabilidade do ozônio depende de diversos fatores, dentre eles, da matriz aquosa, do pH, do tipo e teor da matéria orgânica presente e da alcalinidade do meio, e sua decomposição pode ser acelerada pelo aumento do pH, pela adição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) ou luz UV (PEREIRA, S. V., 2011).

Dos fatores citados anteriormente, o pH merece atenção especial uma vez que os íons hidroxila são capazes de iniciar o processo de decomposição do ozônio,

conforme ilustram as equações (7) e (8) (ALMEIDA *et al.*, 2004).



Nas quais:  $O_3$  é o ozônio molecular;  $OH^-$  é o ânion hidroxila;  $HO_2^-$  é o ânion hidroperoxila;  $O_2$  é o oxigênio molecular;  $\bullet OH$  é o radical hidroxila;  $\bullet O_2^-$  é o radical hiperóxido.

A decomposição do ozônio também pode ser acelerada por reações radicalares em cadeia, as quais podem ser iniciadas, promovidas ou inibidas por vários solutos (DEZOTTI *et al.*, 2008).

De modo geral, os mecanismos de decomposição do ozônio relatados por vários autores e trazidos por Dezotti *et al.* (2008) envolvem as etapas de iniciação, propagação e terminação. Na iniciação acontece a decomposição do ozônio, acelerada por iniciadores presentes no meio (por exemplo, os ânions  $OH^-$  e  $HO_2^-$ ). A propagação da reação é desencadeada pelos chamados promotores, que podem ser radicais formados na etapa de iniciação como  $\bullet O_2^-$  ou moléculas orgânicas ( $R$ ) que contenham grupos funcionais que reagem com os radicais hidroxila, formando radicais orgânicos ( $\bullet R$ ). Algumas outras substâncias orgânicas e inorgânicas (por exemplo, bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e substâncias húmicas) reagem com os radicais  $\bullet OH$ , terminando a reação de propagação e inibindo a decomposição do ozônio.

Ressalta-se que esse processo de decomposição do ozônio em meio aquoso é extremamente complexo, pois envolve diversas reações com espécies intermediárias muito reativas, com tempo de meia-vida muito curto e de difícil determinação.

#### **2.4.4 OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL E CATALÍTICA**

O ozônio reage rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos tipicamente presentes em efluentes industriais (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006).

Entretanto:

É bem estabelecido na literatura, que o aparecimento e acúmulo de compostos oxigenados de massa molar reduzida, como ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, podem interferir no processo de mineralização da matéria orgânica. Estes compostos são os principais subprodutos formados nas reações de oxidação por ozônio, e são refratários ao processo. Como exemplo, pode-se citar a ozonização de substratos aromáticos, que devido a formação de subprodutos (ácido oxálico e glicoxálico) refratários, resulta numa reduzida taxa de remoção de carga orgânica (ASSALIN; DURÁN, 2007).

O fato de tais compostos serem refratários à oxidação por ozônio, impede a mineralização completa do efluente constituindo, assim, uma das principais limitações do processo de ozonização convencional (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006).

Neste contexto, novas abordagens visam aumentar a eficiência da ozonização frente à degradação e mineralização de compostos orgânicos poluentes e os processos de ozonização catalítica homogênea e heterogênea têm sido apontados como sendo tecnologias de oxidação bastante promissoras (ALMEIDA *et al.*, 2004; ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006; MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Na ozonização catalítica homogênea, o ozônio é combinado com metais de transição que funcionam como catalisadores para a formação dos radicais •OH, resultando em processos de tratamento mais poderosos (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006; DEZOTTI *et al.*, 2008; GARCIA, 2013; GLAZE, 1987; MAHMOUD; FREIRE, 2007; SOARES, 2006). A ozonização em processo homogêneo é baseada, portanto, na ativação do ozônio por íons metálicos presentes em solução aquosa (PEIXOTO, 2008).

Numerosos metais tais como manganês (Mn), ferro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), zinco (Zn) e cromo (Cr) sob as formas de sais ou metais reduzidos são citados na literatura como possíveis catalisadores do processo de ozonização (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006; MAHMOUD; FREIRE, 2007; PEIXOTO, 2008; RANGEL; BRITTO, 2008; SOARES, 2006). A natureza do íon metálico pode influenciar tanto na razão como na seletividade da reação de oxidação, podendo ainda estar

relacionado com a concentração de ozônio consumido durante os processos de oxidação (ASSALIN; DURÁN, 2007).

A adição de metais durante a ozonização acarreta em aumento na razão de degradação da carga orgânica, redução do consumo de ozônio, além de evitar que determinados ânions (como carbonatos e bicarbonatos) interfiram na eficiência de oxidação (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006).

De modo geral, vários trabalhos apresentam o manganês como a espécie mais promissora para o processo de ozonização catalítica (, seguido dos íons de ferro (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006; MAHMOUD; FREIRE, 2007).

O caráter tóxico de determinados metais pode, contudo, restringir a aplicação da ozonização catalítica homogênea. Assim, é relevante a utilização de íons metálicos menos preocupantes do ponto de vista toxicológico, bem como a associação do processo de ozonização a alguma técnica de remoção do íon metálico do efluente tratado (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006).

Na ozonização catalítica heterogênea, as propriedades oxidativas do ozônio são combinadas com as propriedades de adsorção e oxidação dos catalisadores (ASSALIN; DURÁN, 2007). A principal diferença deste processo em relação à ozonização catalítica homogênea é a utilização dos catalisadores em suas formas sólidas. Inúmeros trabalhos descrevem o uso de óxidos metálicos tais como  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , e também metais ou óxidos de metais suportados, como  $TiO_2/Al_2O_3$  (ASSALIN; DURÁN, 2007; MAHMOUD; FREIRE, 2007; PEIXOTO, 2008; RANGEL; BRITTO, 2008; SOARES, 2006) na forma de catalisadores que acarretam aumento na razão de mineralização dos poluentes orgânicos.

O carvão ativado é comumente usado para tratamento de água, devido a sua propriedade adsorvente, que promove a remoção de micropoluentes hidrofóbicos. Entretanto, devido a sua grande área superficial e aos grupos funcionais que ativam sua superfície, ele também apresenta propriedades catalíticas ao processo de ozonização heterogênea, sendo descrito em diversos trabalhos da literatura (ASSALIN; DURÁN, 2007; MAHMOUD; FREIRE, 2007; PEIXOTO, 2008; SOARES, 2006).

## 2.4.5 OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

Após a descoberta do potencial de desinfecção do gás ozônio em 1891, a primeira instalação de ozônio para tratamento de água foi logo implantada na cidade de Oudshoorn, na Holanda, apenas dois anos mais tarde, em 1893. Esta instalação foi amplamente estudada por cientistas franceses e outra unidade foi instalada em Nice, na França, em 1906. Desde então, o ozônio foi continuamente aplicado em Nice e a cidade acabou sendo denominada como "local de nascimento do ozônio para tratamento de água potável" (LENNTech, 2014).

Nos anos posteriores houve um aumento no uso de instalações de ozônio em vários países e, por volta de 1916, 49 instalações de ozônio já estavam em uso em toda a Europa, 26 das quais localizadas na França. No entanto, com a descoberta do gás cloro para desinfecção de águas como uma alternativa economicamente viável em comparação ao ozônio, esse crescimento desacelerou. Em 1940, o número de instalações de ozônio em uso em todo o mundo só tinha aumentado para 119 unidades (LENNTech, 2014).

Em 1973, após a descoberta dos trialometanos como produto secundário prejudicial da desinfecção com cloro, os cientistas voltaram a procurar por métodos alternativos menos prejudiciais para desinfecção de águas. Diante deste fato, o ozônio voltou a ser utilizado em plantas de tratamento e, em 1977, o número de instalações em uso tinha aumentado para 1043, sendo que mais da metade estavam localizadas na França. Por volta de 1985, o número de instalações de ozônio já passava de 2000 unidades (LENNTech, 2014).

Além dos trialometanos, outro problema ambiental que impulsionou a utilização do ozônio foi o aumento dos micropoluentes orgânicos de difícil remoção em águas superficiais, oxidados por esse gás de forma mais rápida e mais limpa que o cloro. Além disso, o ozônio também se mostrou eficiente na desativação de microrganismos que desenvolveram resistência aos desinfetantes como o *Cryptosporidium*, por exemplo (LENNTech, 2014).

Segundo Dezotti *et al.* (2008), o progresso nos sistemas geradores de ozônio fez com que os custos dos sistemas de ozonização sofressem redução em torno de

50%, viabilizando o processo para tratamento de águas.

Nas águas de abastecimento, o ozônio tem sido consideravelmente estudado e empregado como agente de desinfecção no pós-tratamento, como agente auxiliar de coagulação, no pré-tratamento, bem como agente oxidante de uma parcela considerável de compostos recalcitrantes e persistentes.

Dentre vários trabalhos na área, Huber *et al.* (2003) avaliaram a oxidação de produtos farmacêuticos durante ozonização convencional e utilização de POAs aplicados ao tratamento de água potável. Neste trabalho mostrou-se que as constantes de velocidade de segunda ordem determinadas em água pura puderam ser aplicadas para predizer o comportamento dos fármacos dissolvidos em águas naturais.

Braga *et al.* (2007) fizeram um estudo comparativo entre sistemas dinâmicos de pré-tratamento de água para abastecimento. Três sistemas foram utilizados: no primeiro, foi aplicado sulfato de alumínio no pré-tratamento; no segundo aplicou-se ozônio e, no terceiro, uma mistura de ambos. As doses de ozônio aplicadas foram mantidas constantes em 0,5 e 1,0 mg O<sub>3</sub>/L, enquanto as doses de sulfato foram injetadas simultaneamente com o ozônio. Observou-se que a aplicação do ozônio no tratamento de água, proporciona uma redução na quantidade de substâncias utilizadas para regular os valores do pH. Os melhores resultados foram obtidos quando usado 1,0 mg O<sub>3</sub>/L com 2,0 mL de sulfato de alumínio (20 ppm), onde se observou uma eficiência de remoção de turbidez de 58% (de 152 para 64 UNT) e de 19% na remoção de cor (de 565 para 465 Pt-Co), com uma alteração de apenas 0,2 no pH.

Snyder *et al.* (2007) trabalharam com a remoção oxidativa de um grupo diversificado de traços de contaminantes orgânicos em águas superficiais e em águas residuárias, com a utilização do ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os compostos alvos incluíam esteroides estrogênicos e androgênicos, produtos farmacêuticos, pesticidas e produtos químicos industriais. Os experimentos conduzidos em escala piloto foram realizados com água de superfície enriquecida com os compostos alvos e com águas residuárias, contendo a concentração ambiente dos mesmos. Em ambas as experiências, mais de 90% dos compostos

foram removidos, quando expostos a doses de  $O_3$  comumente utilizadas para a desinfecção. Atrazina, iopromida, meprobamato e tris-cloroetilfosfato foram os compostos mais recalcitrantes à oxidação por  $O_3$  com remoções geralmente inferiores a 50%. A adição de  $H_2O_2$  foi de pouco benefício para a remoção dos contaminantes, em comparação ao  $O_3$  puro. Em experimentos com águas residuárias, os tratamentos com  $O_3$  e  $O_3/H_2O_2$  mostraram-se eficientes na diminuição da estrogenicidade em testes in vitro. Assim, os resultados evidenciaram que o  $O_3$  é um oxidante altamente eficaz na remoção da maioria de vestígios de contaminantes orgânicos em água.

Em relação aos fármacos, a presença destes resíduos e seus metabólitos em águas e em efluentes é de grande preocupação. Krause (2009) avaliou a eficiência da ozonização do sulfametaxazol (antibiótico) para diferentes valores de pH, de soluções contendo 50 µg/L, com o objetivo de avaliar a oxidação via ozônio molecular e via radical hidroxila. A remoção alcançada em pH 3 foi próxima de 100%, enquanto que em pH 11 observou-se um residual de 10 µg/L, mostrando que a oxidação via ozônio molecular foi mais efetiva na remoção do sulfametaxazol. A atividade antimicrobiana foi completamente removida quando a ozonização foi realizada em pH 3.

Pereira R. O. (2011) estudou a eliminação e/ou redução dos desreguladores endócrinos (DE), em estações de tratamento de água (ETA), com uso do ozônio e do cloro; analisou a eficiência de remoção de organismos indicadores (Coliformes Totais e *Escherichia coli*) nas doses utilizadas para a oxidação dos DE e avaliou a ecotoxicidade em peixes de amostras cloradas contendo 17 $\beta$ -estradiol. O cloro e o ozônio foram capazes de remover eficientemente estrona (E1) e 17 $\beta$ -estradiol (E2) de águas, contudo a eficiência de remoção diminui em concentrações na ordem de ng/L, necessitando-se de altas doses de ozônio e cloro para a completa remoção dos hormônios estudados.

Diversos outros pesquisadores estão envolvidos em estudos de ozonização no tratamento de água para consumo humano, tais como Camel e Bermond (1998), Siddiqui, Amy e Murphy (1997), Kuo e Smith (1996), Bresaola (1993) e Glaze (1987).

## 2.4.6 OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO

A utilização do ozônio gasoso como alternativa ao pós-tratamento de esgoto doméstico também tem ganhado um grande número de adeptos em várias partes do mundo, seja para atender aos padrões de lançamento dos mais variados compostos ou substâncias nos corpos receptores ou para o reuso da água tratada na irrigação de determinadas espécies de culturas. Nacionalmente, várias pesquisas têm sido desenvolvidas com foco na desinfecção de esgotos domésticos por meio do uso do ozônio isolado ou combinado a outros processos de tratamento.

Bilotta (2006) estudou, em escala piloto, a desinfecção prévia ao tratamento biológico por meio de técnicas de ozonização e radiação UV combinadas. Nas análises de *Escherichia coli*, por exemplo, a aplicação de apenas 1 mg O<sub>3</sub>/L ou 51 mW de radiação/cm<sup>2</sup>, na primeira etapa de desinfecção, foi suficiente para se alcançar remoção de 1 log do valor correspondente ao método convencional. Mesmo indicadores mais resistentes como *Clostridium perfringens* apresentaram redução da ordem de 1 log em relação ao método proposto. Entre as seqüências de experimentação investigadas (O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, UV/O<sub>3</sub> e UV/UV), não foram observadas grandes variações.

Salla (2006) observou que a redução de DQO apresentou comportamento oscilatório em relação à dosagem de ozônio aplicada.

Silva (2008) estudou a formação de subprodutos (aldeídos e trialometanos) da desinfecção de efluente de tratamento anaeróbio esgoto sanitário com ozônio, cloro e ozônio/cloro. Nos estudos realizados, pode-se verificar uma expressiva formação de aldeídos com predominância de formaldeído e acetaldeído. Para os ensaios de cloração e ozonização/cloração foi observada a baixa formação de trialometanos.

Lourenço (2009) comparou a resistência de microrganismos indicadores de bactérias (*Escherichia coli* e coliformes totais) e bactérias esporuladas (*Clostridium perfringens*) quanto à desinfecção sequencial empregando cloro seguido de radiação UV e ozônio seguido de radiação UV. As dosagens de ozônio aplicadas foram de 5, 6, 11 e 16,5 mg O<sub>3</sub>/L, para os tempos de contato de 10, 20 e 30 minutos. Na desinfecção com ozônio, as doses de radiação foram variadas de 0,5 a 10

Wh/m<sup>3</sup>. A ação do ozônio mostrou-se notável para a melhoria da qualidade do esgoto tratado avaliada pela diminuição das concentrações de sólidos suspensos totais, sólidos totais, absorbância em comprimento de onda de 254 nm e da DQO, diferentemente do esgoto clorado no qual ocorreu o aumento nos valores destas variáveis físico-químicas.

Medeiros (2010) estudou a desinfecção seqüencial cloro/radiação UV e ozônio/radiação UV em efluente de reator anaeróbio UASB, a fim de avaliar a resistência de microrganismos indicadores de poluição fecal (*Escherichia coli*, coliformes totais e *Clostridium perfringens*) e compará-la à dos protozoários patogênicos (*Giardia spp.* e *Cryptosporidium spp.*). Os ensaios realizados com ozônio promoveram remoção de DQO, sólidos e dos valores de absorbância em 254 nm, diferentemente do cloro.

Silva *et al.* (2010) estudaram os processos de oxidação, a eficácia de inativação de coliformes e os subprodutos associados à desinfecção de efluente anaeróbio de esgoto sanitário com ozônio aplicado em doses de 5, 8 e 10 mg O<sub>3</sub>/L, para os tempos de contato de 5, 10 e 15 minutos. A faixa de inativação de coliformes totais foi 2 a 4,06 log, e a gama de inativação de *Escherichia coli* foi 2,41 a 4,65 log. As médias de redução de DQO foram de 37,6%; 48,8% e 42,4% para as doses de 5, 8 e 10 mg O<sub>3</sub>/L, respectivamente. A formação de aldeído variou com a dosagem apenas quando a dose de ozônio foi aumentada de 5 para 8 mg O<sub>3</sub>/L para o acetaldeído e glioxal, e de 8 para 10,0 mg O<sub>3</sub>/L para o glioxal.

Silva *et al.* (2012) verificaram o processo de oxidação, a eficácia de inativação de coliformes e avaliaram a formação de subprodutos da ozonização em efluente sanitário anóxico tratado com O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As reduções médias da DQO foram 7,5 e 9,4% para dosagens aplicadas de 2,5 a 2,8 e 6,4 a 9,4 mg O<sub>3</sub>/L + 2,0 e 8,0 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. O intervalo de inativação de *Escherichia coli* foi 2,98 a 4,04 log e o intervalo de inativação de coliformes totais foi 2,77 a 4,01 log. Os aldeídos investigados foram o formaldeído, acetaldeído, glioxal e metilglioxal, sendo observada apenas a formação de acetaldeído.

Em relação aos efluentes hospitalares, é sabido que podem apresentar semelhanças aos efluentes domésticos no que diz respeito à concentração de

matéria orgânica, coliformes e pH. Contudo, a presença de substâncias como fármacos, desinfetantes e compostos químicos, bem como organismos patogênicos resistentes, pode ser bem maior nas águas residuárias hospitalares. Neste contexto, Silveira (2004) estudou a cloração e ozonização na desinfecção de efluente hospitalar tratado em contadores biológicos rotatórios, com avaliação de efeitos tóxicos em *Daphnia similis*. O sistema biológico de tratamento mostrou-se adequado, obtendo-se remoções de matéria orgânica na ordem de 80% em termos de DQO, sendo que no término do experimento atingiu-se 88,5% de remoção de DQO para o tempo de detenção hidráulica de 2,28 horas. Houve a inativação de 1 a 2 log para coliformes totais, de 2 a 3 log para *Escherichia coli* e significativa remoção de toxicidade. A desinfecção por ozônio também sofreu variações em função da matriz complexa do efluente. A inativação dos organismos somente foi acentuada após adição de 70 a 90 mg O<sub>3</sub>/L, concentrações estas nas quais se observou grande decaimento na absorbância em UV 254 nm, indicando possivelmente o consumo prioritário de ozônio para outras reações de oxidação, tais como a ruptura de anéis aromáticos e/ou insaturações nas cadeias carbônicas. Efluentes de origem doméstica foram rapidamente desinfetados com ozônio.

De acordo com Mendonça e Piveli (2004), a utilização do esgoto doméstico tratado por ozônio, para fins agrícolas, também possui grande potencialidade.

Macaulay *et al.* (2006) realizaram um estudo para determinar o potencial de desinfecção do cloro, luz UV e ozônio contra bactérias em lagoa de rejeitos suínos. Com uma dose de ozônio de 100 mg/L, a eficiência de inativação de bactérias foi superior ao cloro, alcançando 3,3 a 3,9 log de remoção. Uma dose total de ozônio ainda maior, como 200 a 300 mg/L, ainda mostrou-se economicamente viável.

#### **2.4.7 OZÔNIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL**

Nos efluentes industriais, diferentes opções de ozonização, como sua aplicação isolada ou combinada, no pré ou pós-tratamento, tem sido pesquisadas, conforme estudos realizados por Morais (2006), Guimarães *et al.* (2010), Selcuk (2005), Silva (2006), Furtado (2012), Curti (2011), Pereira S. V. (2011), Garcia (2013), Souza (2009), Frena (2011), Pasqualini (2010), Schoenell (2013), Garcia *et al.* (2001),

Almeida *et al.* (2004), dentre outros. Todavia, tais aplicações limitam-se aos efluentes advindos de indústrias de papel e celulose, têxtil, pesticidas, petroquímicas, aterros sanitários e alimentares, não encontrando-se nenhuma referência desta aplicação em efluente saneante domissanitário.

Em relação às indústrias papel e celulose, sabe-se que descartam no ambiente um grande volume de efluente contendo significativa quantidade de lignina, que atribui coloração e apresenta considerável potencial de toxicidade (GUIMARÃES *et al.*, 2010).

Morais (2006) avaliou a aplicação combinada de ozonização e lodos ativados para o tratamento de efluentes de celulose *kraft* branqueada de eucalipto. No pré-tratamento com ozônio seguido de tratamento biológico conseguiu-se um aumento da remoção de DQO (3%), Carbono Orgânico Total (COT) (1,5%), Compostos Orgânicos Halogenados Adsorvíveis (AOX) (9%) e lignina (9%). O uso do ozônio como tratamento intermediário, após tratamento biológico aeróbio, não foi viável do ponto de vista de remoção de DQO, mas foi muito eficiente quando o objetivo foi a remoção de cor e lignina.

Guimaraes *et al.* (2010) avaliaram a ozonização em meio básico na redução de cor do licor negro gerado por uma indústria de celulose de algodão. Foi possível observar que, para menores concentrações iniciais de ozônio (0,4 g O<sub>3</sub>/L.h), foi necessário um tempo mais longo de ozonização para se obter a redução desejada de 80% da cor. O consumo específico de ozônio, entretanto, em comparação a experimentos com dosagens mais elevadas (4,3 g O<sub>3</sub>/L.h) foi menor. Sugere-se assim, que o oxigênio molecular desempenhe também, um importante papel na oxidação dos compostos, participando do mecanismo de oxidação iniciado por radical hidroxila formado na ozonização em meio básico.

Em relação aos efluentes têxteis, sabe-se que o processamento da indústria têxtil é gerador de grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente (HASSEMER; SENS, 2002).

Assim, a descoloração e a desintoxicação de efluentes têxteis por processos de ozonização e coagulação foram os objetivos do trabalho de Selcuk (2005), que

avaliou e comparou o desempenho da coagulação com sulfato ferroso e sulfato de alumínio e da ozonização. A cor apresentou mais de 98% de remoção em um tempo de contato de 20 minutos de ozônio, enquanto remoção de DQO, de 37%, foi relativamente baixa e praticamente estável em 30 minutos de ozonização. A toxicidade das águas residuais, após a degradação da cor, foi reduzida em 85% para a concentração de ozônio transferida de 82,3 mg/L.

Silva (2006) investigou a eficiência da ozonização na degradação dos corantes azos, Orange II e Acid Red 27, em meio salino e em diferentes valores de pH. Os resultados demonstraram que o pH, o terc-butanol e o cloreto de sódio influenciaram significativamente no processo de ozonização dos corantes azos. Observou-se que o corante Acid Red 27 é de mais difícil degradação do que o corante Orange II por ozônio. A ozonização empregada, como único processo de tratamento, não foi capaz de degradar os produtos intermediários formados neste processo.

Furtado (2012) analisou a eficiência de tratamento de efluentes gerados na lavagem de aeronaves agrícolas e pelo descarte dos agrotóxicos não utilizados na aplicação aérea. O sistema foi composto por piso de lavagem impermeabilizado, tanque de decantação, sistema de oxidação por ozônio e leito de volatilização. Foram realizadas análises físico-químicas dos princípios ativos dos agrotóxicos do efluente. O efluente foi submetido a duas taxas distintas de ozônio (1 e 2 g  $O_3/h$ ). O sistema reduziu as concentrações de Piraclostrobina do efluente em 97%, Epoconazole em 98,1%, Imazetapir em 92,4%, Imazapic em 91,8% e Flufenoxuron em 82,8% para taxa de 1 g  $O_3/h$ ; e para taxa de 2 g  $O_3/h$ , reduziu-se a concentração de Piraclostrobina em 85,1%, Epoconazole em 97,1%, Imazetapir em 97,1%, Imazapic em 94,7% e Flufenoxuron em 86%.

Diversos pesquisadores estão empenhados em avaliar a capacidade da ozonização na degradação de defensivos agrícolas, tais como Curti (2011), Pereira S. V. (2011) e Garcia (2013).

Souza (2009) investigou a eficiência de remoção de compostos fenólicos presentes em efluentes petroquímicos sintéticos, mediante o uso de processos combinados de oxidação, utilizando ozônio como agente oxidante e adsorção com carvão ativado, de forma sequencial e simultânea. Verificou-se que, em pH ácido, o ozônio

apresenta maior estabilidade. No processo de ozonização, a degradação de fenol foi mais rápida em meio alcalino (pH 10), onde em 15 minutos de tratamento 99,7% do fenol foi consumido e a remoção de DQO foi de 87,8% em 30 minutos. O maior percentual de adsorção de fenol ocorre num período de 4 horas. No tratamento sequencial, pode-se concluir que a combinação que apresenta maior eficiência na degradação/remoção do fenol e DQO é para o efluente em pH 10, pré-tratado com ozônio durante 3 minutos, seguido do processo de adsorção por 3 horas. A combinação dos processos de ozonização e adsorção de forma simultânea mostrou-se muito eficiente.

Frena (2011) estudou a aplicação de processos oxidativos avançados (fotólise direta com radiação UV;  $H_2O_2$ ;  $H_2O_2/UV$ ;  $O_3$  e  $O_3/UV$ ) na degradação de óleo diesel em sistemas aquosos. Os resultados experimentais demonstraram que os processos  $O_3/UV$  e  $H_2O_2/UV$  são os mais viáveis para o tratamento de efluentes contendo óleo diesel, pois apresentam porcentagens de remoção acima de 90%. O método de ozonólise com radiação ultravioleta é o que apresenta menos subprodutos após o tratamento do óleo diesel.

Pasqualini (2010) estudou a remoção da matéria orgânica presente em lixiviado de aterro sanitário bruto ou pré-tratado por *air stripping*, por meio de processos oxidativos avançados. O pré-tratamento por *air stripping*, que visava à remoção de amônia, reduzia carga orgânica e a cor do lixiviado. A eficiência de remoção da DQO e COT foi baixa para todos os tratamentos propostos, alcançando valor máximo de 44%. As baixas eficiências podem ser decorrentes das interferências causadas por alcalinidade, nitrogênio amoniacal e sólidos fixos. O tratamento baseado em  $O_3$  isoladamente apresentou as maiores eficiências de remoção de matéria orgânica. A remoção de cor foi elevada em todos os tratamentos, e os melhores resultados foram no tratamento baseado em  $O_3/H_2O_2$ . O pré-tratamento por *air stripping* não alterou significativamente a oxidação da matéria orgânica.

Schoenell (2013) avaliou o uso de  $O_3$  e  $H_2O_2$  como POA, visando a remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários. O POA (operando com os oxidantes  $O_3$  e  $O_3/H_2O_2$ ) mostrou-se mais eficiente no tratamento de lixiviados, que tiveram as menores concentrações iniciais de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), DQO e COT, independente de ser lixiviado bruto ou tratado. Altas remoções

de cor aparente, DQO e COT foram observadas, chegando a 99%, 88% e 66%, respectivamente.

Garcia *et al.* (2001) verificaram a eficiência do ozônio na redução de bactérias aeróbicas mesófilas presentes em efluentes de matadouros/frigoríficos. Foram analisadas microbiologicamente 50 amostras de efluentes, coletadas de um matadouro/frigorífico localizado no município de Uberlândia/MG. Concluiu-se que a ozonização dos efluentes por 10 minutos apresentou ação bactericida eficiente sobre o número de Unidades Formadoras de Colônias (UFC).

Almeida *et al.* (2004) divulgaram as principais tendências de aplicação de diferentes processos de ozonização ( $O_3$ ;  $O_3/UV$ ;  $O_3/H_2O_2$ ;  $O_3/TiO_2$ ;  $O_3/Mn^{2+}$ ), além de processos combinados ( $O_3$ /biológico) no tratamento de efluente das indústrias de papel e celulose, têxtil, queijo e aqueles contaminados com compostos farmacêuticos e pesticidas. Concluiu-se que a ozonização do efluente papeleiro, preferencialmente em meio alcalino, é uma tecnologia bastante eficiente na remoção de cor, fenóis totais e outros compostos recalcitrantes, além da toxicidade. Entretanto, por si só, o ozônio não foi capaz de atingir um elevado grau de mineralização do efluente, o que foi mostrado pelas pequenas taxas de remoção de COT. A utilização de outros POAs relacionados com ozônio, como  $O_3/pH11/H_2O_2$  e  $O_3/pH11/UV$  também foi viável para o tratamento deste efluente, entretanto, o grau de mineralização atingido por estes processos também não foi satisfatório. O efeito do pH do efluente têxtil é menos significativo na eficiência do processo de ozonização, comparativamente ao efluente papeleiro. Foram obtidos 50% de eficiência na remoção da DQO para soluções de Remazol Black B e somente 15% para soluções de Remazol Red RB e Remazol Golden Yellow RNL, para as mesmas doses de ozônio consumido. Neste caso, a composição do efluente têxtil foi o fator determinante para a eficiência do processo. Para o efluente queijo, o processo de ozonização, tanto por via direta como indireta, não é eficiente na remoção da carga orgânica do soro, em nenhuma das condições estudadas (pH 4 e 10). Como o principal problema ambiental associado ao efluente queijo é a elevada carga orgânica, o processo de ozonização não se apresenta como uma alternativa viável de tratamento.

A falta de referências bibliográficas relacionadas ao tratamento do efluente industrial saneante domissanitário através da ozonização, remete a carência de pesquisas na

área proposta para este trabalho. Em relação ao referido efluente, destaca-se apenas Peres (2005), que avaliou algumas técnicas aplicadas ao tratamento e redução dos efluentes líquidos de uma empresa saneante domissanitária sediada em Porto Alegre/RS. Para o estudo, foi implantada uma estação de tratamento de efluentes que operou por processos físico-químicos de coagulação/flocação e adsorção. Comprovou-se que o tratamento físico-químico de coagulação/flocação foi mais eficiente quando seguido de um tratamento de adsorção por carvão ativado. A fotocatálise heterogênea, com aplicação de luz UV como forma de polimento ao efluente, reduziu substancialmente a quantidade de matéria orgânica e surfactantes presentes no efluente. Os valores da relação DBO/DQO, para o efluente tratado, variaram de 0,29 a 0,34, demonstrando a possibilidade de degradação biológica, desde que houvesse aclimatação ou indução dos microrganismos. Esse fato abriu a possibilidade de realizar o tratamento biológico do efluente industrial, misturado ou não ao esgoto doméstico gerado na empresa. No trabalho sugere-se novas investigações para o tratamento do efluente industrial estudado como, por exemplo, o pré-tratamento com ozônio na tentativa de reduzir a carga orgânica e aumentar sua biodegradabilidade.

Assim, a necessidade de pesquisas relacionadas ao tratamento de efluente saneante domissanitário por meio de ozonização tem sua importância ressaltada.

## 2.5 HIDRODINÂMICA EM COLUNA

A aeração artificial de amostras líquidas pode ser usada tanto para remoção de gases e substâncias indesejáveis da água, bem como para a incorporação de gases na massa líquida. De acordo com Soares (2007), o desempenho global de uma etapa de aeração depende, em grande parte, da taxa de transferência da fase gasosa (gás de alimentação) para a fase líquida (efluente).

Dentre os métodos de aeração artificial destacam-se a aeração por meio de difusores, por meio de agitadores mecânicos ou por meio da combinação dos processos anteriores (JORDÃO; PESSÔA, 1995). Nos estudos de aeração, o contato entre as fases líquida e gasosa ocorre em câmaras de contato ou colunas de aeração, onde as reações de interesse se processam. Dentre as várias

configurações de câmeras de contato gás-líquido pode-se destacar: a difusão convencional de bolhas, a mistura por turbina, o injetor e o misturador estático, a coluna empacotada, a câmara vaporizada, o tubo em U e a turbina radial estática submersa (SOARES, 2007).

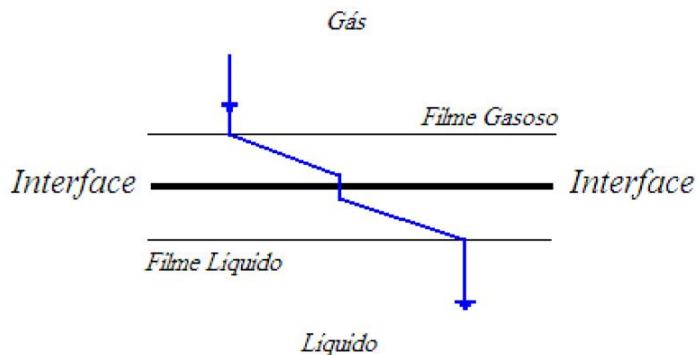
Neste trabalho, apenas a aeração por difusão convencional de bolhas através de difusor microporoso foi considerada, em virtude da elevada área interfacial de contato gás-líquido. A câmara de contato utilizada segue o modelo de reator descontínuo (ou batelada).

### **2.5.1 TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO**

A quantidade de um gás presente em uma massa líquida é governada pela solubilidade do gás no meio, sua pressão parcial na atmosfera, a temperatura do ar e do líquido e a presença ou não de substâncias dissolvidas e suspensas na água (SALLA, 2002).

O principal interesse no uso do ozônio para tratamento de efluentes em colunas de aeração deve-se, além de seu alto potencial de oxidação, a outras características interessantes para esta aplicação, como o fato de sua pressão parcial ser bastante inferior à do oxigênio, sendo facilmente absorvido pela água em uma interface de bolhas (ORNELAS, 2004).

A transferência do ozônio, da fase gasosa para a fase líquida, é de fundamental importância no estudo dos sistemas de ozonização aplicados ao tratamento de águas. Dentre as teorias que explicam o processo de transferência de massa gás-líquido, destaca-se a Teoria do Duplo Filme, que postula a existência de um filme gasoso e um filme líquido (ambos estacionários, que trabalham como estruturas resistivas à passagem de moléculas), e uma interface gás-líquido. O transporte do gás será fundamentalmente produzido pela difusão molecular das moléculas do gás junto à interface gás-líquido (PACHECO, 2012; SOARES, 2007). A Figura 4 representa a Teoria dos Dois Filmes.

**Figura 4 - Representação da Teoria do Duplo Filme.**

**Fonte:** Soares (2007).

A transferência do ozônio para a água se inicia com a dispersão do gás na fase líquida, em forma de pequenas bolhas. Posteriormente, o ozônio é incorporado à massa líquida através da interface gás-líquido (ORNELAS, 2004).

Os estudos de máxima eficiência de transferência de ozônio são descritos em função da vazão de injeção do ozônio na coluna, do tempo de permanência das bolhas na coluna, do tamanho das bolhas ascensionais, da concentração de sais dissolvidos e da turbidez (SALLA, 2006; SALLA *et al.*, 2011).

### 2.5.2 DIÂMETRO DAS BOLHAS ASCENSIONAIS

O diâmetro das bolhas ascensionais, em um processo de arraste de gases, é uma variável muito importante dentro do estudo de transferência de massa gás-líquido. Conforme estudos realizados por Salla (2006), quanto menor for o diâmetro das bolhas, maior será a área interfacial total de contato entre a bolha e o meio líquido e, consequentemente, maior será a eficiência de transferência de massa entre gás e líquido.

Em seu estudo para determinação do diâmetro de bolhas ascensionais de ozônio para diferentes alturas de água dentro de uma coluna de ozonização, variando as vazões de ozônio borbulhado por um difusor poroso no fundo da coluna, Salla (2006) concluiu que, para mesmo nível líquido dentro da coluna de ozonização, o diâmetro de bolha aumenta linearmente com o aumento da vazão de gás

borbulhado, no caso o ozônio. Fixando-se uma vazão, o diâmetro das bolhas ascensionais de ozônio aumentou com o aumento do nível líquido na coluna de ozonização, justificável pela pressão da coluna de água. A maior pressão da coluna de água faz com que as bolhas tenham dificuldades (maior resistência) na saída do difusor. Perante esta maior resistência à saída, as bolhas formadas, no momento em que se desprendem do difusor, tem maior quantidade de gás, que acarretará maior diâmetro.

### **2.5.3 ÁREA INTERFACIAL DAS BOLHAS**

A área interfacial das bolhas ascensionais é uma variável integrante do coeficiente de transferência de massa global. Quanto menor for o diâmetro das bolhas ascensionais, maior será a área interfacial específica. Consequentemente, maior será também o coeficiente de transferência de massa global. Na pesquisa realizada por Salla (2006), foram determinadas a área interfacial e a área específica das bolhas. Essas características hidrodinâmicas foram estudadas para diferentes vazões de gás borbulhadas, em uma coluna de ozonização, utilizando água de abastecimento público e águas residuárias. Utilizou-se oxigênio como gás borbulhante e fixou-se o nível líquido dentro da coluna. Observou-se que, para ambos os meios líquidos, a área interfacial específica aumenta com o aumento da vazão de gás aplicada, decorrente do aumento da quantidade de bolhas ascensionais com o aumento da vazão borbulhada. Para uma mesma vazão de gás aplicada, a área interfacial específica foi sempre maior para esgoto doméstico que, por ser mais viscoso do que a água de abastecimento, interfere na movimentação da bolha e retarda o seu aumento, com consequente formação de bolhas menores.

Já Zhou e Smith (2000) determinaram a área interfacial das bolhas por meio da variação da vazão de ozônio borbulhada em diferentes tipos de líquidos: água ionizada, água de abastecimento público e efluente de uma lagoa de aeração. Observou-se que a área interfacial das bolhas aumenta linearmente com o aumento da vazão de ozônio para todos os líquidos. Para efluente de lagoa de aeração, obtiveram-se as maiores áreas interfaciais. Essa diferença é causada pela presença de compostos orgânicos e surfactantes no efluente, que alteram a viscosidade do líquido e a tensão superficial das bolhas, retardando seu aumento e

consequentemente formando bolhas menores.

Nos estudos de Mitani *et al.* (2005) foram calculadas as áreas superficiais das bolhas de ozônio para escoamentos contínuo em corrente e em batelada, usando um reator de ozonização de 2,5 cm de diâmetro e 1,24 m de altura e com difusor microporoso cilíndrico. Os experimentos foram realizados para uma vazão constante de ozônio. Constatou-se que as áreas superficiais das bolhas de ozônio em escoamento em batelada são aproximadamente 22% maiores que em escoamento contínuo.

#### 2.5.4 ESTUDO DE CASO

Em relação à coluna de borbulhamento utilizada neste trabalho, Salla *et al.* (2011) estudaram a transferência de oxigênio por meio da aeração de bolhas ascensionais de ar, variando o nível líquido na coluna, a vazão de ar, a temperatura e a turbidez da massa líquida, considerando fluxo descontínuo (ou batelada). Em relação à quantificação do coeficiente de transferência de massa para água, Salla *et al.* (2011) propuseram a Equação (9).

$$K_{La(20)} = 5,8 \cdot 10^{-5} \cdot Q^{0,847} \quad \text{Equação (9)}$$

Na qual:  $K_{La(20)}$  é o coeficiente de transferência de massa a 20°C, dado em  $s^{-1}$ ;  $Q$  é a vazão do gás, dada em L/h.

Constatou-se que a influência da turbidez não foi detectada para a formazina (diâmetro médio das partículas de 3,0  $\mu\text{m}$ ), devido ao mesmo comportamento monotônico constatado nas configurações sem adição de composto químico. Já para o talco industrial (diâmetro médio das partículas de 70  $\mu\text{m}$ ), como composto precursor da turbidez, obteve-se reduzidos coeficientes  $K_{La(20)}$ , porém acredita-se que tais resultados estejam vinculados a erros metodológicos na quantificação da concentração de oxigênio dissolvido (SALLA; *et al.*, 2011).

Em relação ao nível de líquido e a vazão de aeração constatou-se que, para qualquer nível líquido, não se verificou uma relação direta de aumento de eficiência de transferência de massa com o aumento da vazão de aeração. Agora, fixando-se

a vazão de aeração, o aumento da eficiência de transferência de massa foi diretamente proporcional ao aumento do nível líquido. Para os níveis de 1,0 e 1,5 m, a eficiência de transferência de massa alcançou o intervalo de 20 - 27% de eficiência, provavelmente devido aos volumes de líquido usados, além da geração de bolhas bem pequenas pelo difusor tipo disco utilizado (SALLA *et al.*, 2011).

Em relação à velocidade de ascensão das bolhas, nos trabalhos experimentais utilizando o corante Rodamina B como traçador, Salla *et al.* (2011) observaram que a mistura completa na coluna ocorreu em poucos segundos, em todos os níveis líquidos (1,0 a 3,5 m) e vazões (500 a 2000 L/h) estudadas, variando entre 9 até 25 segundos. Para escoamento em batelada ou descontínuo, em qualquer local da coluna, a velocidade ascensional das bolhas foi maior do que a velocidade ascensional do líquido, pois é a bolha que move o líquido, sendo, portanto, mais rápida.

Independente do nível líquido estudado, o diâmetro médio da bolha diminuiu com o aumento da vazão de aeração. Esta constatação foi vinculada a não consideração das coalescências ao longo da coluna, pela metodologia adotada em Salla *et al.* (2011). Soares (2007) aponta que, logo nos primeiros centímetros acima do difusor, já ocorre a interferência da coalescência no diâmetro médio das bolhas.

Em relação à concentração de sal e a turbidez, sabe-se que a transferência de massa gás-líquido ocorre pela área interfacial total formada pelas bolhas ascensionais do gás. Quanto maior a área interfacial das bolhas de gás com o meio líquido, maior será a transferência de massa de gás. Para um mesmo volume de ar, quanto menor for o diâmetro das bolhas, maior será a sua quantidade (SALLA, 2002). Assim, a concentração de sais e a turbidez podem influenciar no processo de transferência de massa por diminuir a área interfacial das bolhas. Em águas com grandes quantidades de impurezas, a transferência de massa é prejudicada justamente pelas impurezas que ficam aderidas nas superfícies das bolhas, diminuindo a área interfacial para a troca de massa (SOARES, 2007; SALLA, 2006).

## 2.6 ARRASTE DE GASES

De acordo com Souto (2009):

Arraste com gás seria qualquer processo de transferência de massa em que a passagem de um determinado composto de uma fase líquida para uma fase gasosa seja acelerada, forçando-se o contato do líquido com um gás que não contenha o composto que se deseja remover ou que, se o contiver, este esteja em concentrações suficientemente baixas para que o processo de transferência não seja significativamente prejudicado.

O processo de arraste com gás ou *gas stripping* concilia eficácia e baixo custo, sendo bastante difundido na literatura como alternativa eficaz na remoção de compostos como amônia ( $\text{NH}_3$ ), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ou compostos orgânicos voláteis presentes em diversos tipos de águas residuárias (FERRAZ, 2010; SOUTO, 2009).

Contudo, é importante ressaltar que, para aqueles gases que sofrem ionização em água (como  $\text{NH}_3$ , gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e  $\text{H}_2\text{S}$ , por exemplo), somente a forma não ionizada pode ser retirada, por ser gasosa e facilmente removível por arraste. As formas ionizadas destes compostos são solúveis e, portanto, não podem ser removidas pelo *stripping* (SOUTO, 2009).

Quando considerada a remoção da  $\text{NH}_3$ , por exemplo, sua forma iônica ( $\text{NH}_4^+$ ) deve ser convertida à forma gasosa ( $\text{NH}_3$ ) através da elevação do pH, que reduz a quantidade dos íons  $\text{H}^+$  do meio, ou através do deslocamento do equilíbrio químico da ionização provocado pela arraste da amônia. Ou seja, à medida que o gás de arraste retira uma dada quantidade de  $\text{NH}_3$ , a mesma quantidade de  $\text{NH}_4^+$  será consumida a fim de se manter o equilíbrio das espécies (FERRAZ, 2010), conforme apresentado de forma simplificada na Equação 10.



Na qual:  $\text{NH}_4^{\text{+}}_{(\text{aq})}$  é o íon amônio em solução;  $\text{NH}_3_{(\text{g})}$  é amônia gasosa;  $\text{H}^{\text{+}}_{(\text{aq})}$  é íon de hidrogênio em solução.

Os princípios do arraste com gás relacionam-se, então, à pressão parcial do gás a

ser arrastado e, por consequência, à dissolução desse gás na massa líquida. Se a pressão parcial for reduzida, o gás tenderá a sair da água. Nessas condições, a espécie arrastada sairá da fase líquida na tentativa de restabelecer o equilíbrio. Se o gás de arraste escoar continuamente, em tese chegará um momento em que todo o composto indesejado será removido da fase líquida. Essa transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa recebe o nome técnico de dessorção ou simplesmente arraste (SOUTO, 2009).

Segundo Wang, Hung e Shamma (2004), os procedimentos de arraste de gases funcionam basicamente da seguinte forma: o borbulhamento de um gás produz uma condição em que uma grande área de superfície da água a ser tratada é exposta ao ar, o que promove a transferência do contaminante volátil a partir da fase líquida para a fase gasosa, processo conhecido como transferência de massa líquido-gás. Isto ocorre porque, em condições normais, a concentração do contaminante nas bolhas de ar é muito menor do que a concentração na água contaminada.

Atualmente, a forma mais utilizada de *air stripping* são as torres de arraste com ar (*air stripping towers*), onde a água contaminada é introduzida no topo da coluna e o ar injetado por baixo em contracorrente para “lavar” os gases dissolvidos na água. A eficiência depende da temperatura e da vazão de ar. As torres podem remover compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, incluindo hidrocarbonetos clorados, CO<sub>2</sub> e outros (WANG; HUNG; SHAMMAS, 2004).

Segundo estudos realizados por Salla (2006), o *stripping* de gases tem parcela significativa na remoção de matéria orgânica em ozonização de águas residuárias. Em sua pesquisa foi analisado o processo de oxidação de matéria orgânica por meio do borbulhamento de ozônio em efluente, oriundo de reator anaeróbico de manta de lodo, para sistema de escoamento descontínuo (batelada). Realizou-se uma comparação entre a razão de massa de DQO removida pela quantidade de ozônio aplicada. Nos ensaios onde foi aplicado uma dosagem de ozônio de 5 mg/L e tempo de contato de 20 minutos, observou-se que, nos primeiros 5 minutos de contato, foi atingida a maior remoção na DQO pela massa de ozônio aplicada, em torno de 12, sendo que a parcela de oxidação de matéria orgânica por ozonização ocorre até o limite de Massa DQO<sub>removida</sub>/Massa de O<sub>3</sub>aplicada igual a 2, creditando os valores superiores ao *gas stripping* de compostos químicos por ozônio enriquecido com O<sub>2</sub>.

Ainda de acordo com Salla (2006), para os experimentos realizados com dosagem de ozônio de 15 mg/L e tempo de contato de 20 minutos, chegou-se a uma conclusão similar. Após 5 minutos de contato atingiu-se a maior massa de DQO removida por massa de ozônio aplicada, em torno de 8, sendo que, para valores acima de 2 a remoção de matéria orgânica ocorre por meio de *gas stripping*.

Ainda em relação ao processo de tratamento de efluente por ozonização, é importante destacar o trabalho de Wu *et al.* (1998), os quais observaram que, durante a aplicação de ozônio em efluente proveniente de limpeza de granja de suínos, a remoção de diversos compostos químicos além de estar vinculada à oxidação da matéria orgânica pelo ozônio estava também relacionada ao arraste dos compostos.

Os autores trabalharam com os gases nitrogênio e oxigênio, na vazão de 1,8 L/min, tempo de contato de 40 minutos e dose de ozônio de 25 mg/L.min. A comparação entre *stripping*, oxigenação e ozonização foi feita para fenol e *p*-etilfenol. O *stripping* com gás nitrogênio reduziu a concentração das espécies em aproximadamente 3% para o fenol e 10% para o *p*-etilfenol. Com o uso do oxigênio as reduções foram de 15% e 35% para fenol e *p*-etilfenol, respectivamente. Com o ozônio houve redução de fenol de 79% e de *p*-etilfenol em 91,5% (WU *et al.*, 1998). Com isso, mostraram que a remoção de algumas espécies presentes no efluente com excrementos suínos está vinculada à oxidação pelo gás ozônio, mas também ao processo de arraste.

Nos estudos desenvolvidos por Soares (2007), a respeito da ozonização no pós-tratamento de efluente doméstico advindo de reator anaeróbio de fluxo ascendente, foram realizados ensaios para a análise da remoção de matéria orgânica em termos de DQO. Variou-se o volume de efluente ozonizado dentro da coluna, a dosagem de ozônio aplicado e o tempo de contato das bolhas com o meio líquido. Soares (2007) alcançou a eficiência máxima na remoção de DQO de aproximadamente 60% para uma dosagem de 10 mg O<sub>3</sub>/L, tempo de contato de 10 minutos e vazão de ozônio de 12 L/h, para uma altura líquida de 1,52 m. Segundo o autor, de modo geral, parte da redução de DQO encontrada nos resultados dos ensaios se deve ao *stripping* de gases orgânicos, embora não se soube definir o percentual desta parcela.

No efluente saneante domissanitário estudado, uma elevada parcela de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pode

estar presente, pois o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) é uma matéria prima essencial do processo produtivo das ceras líquidas, fabricadas em grande escala pela unidade fabril avaliada. Além disso, existe também a possibilidade de se arrastar matéria orgânica volátil advinda, por exemplo, dos óleos essenciais utilizados como matérias-primas, que conferem odor marcante ao efluente estudado. Não foram encontradas, no entanto, bibliografias referentes ao processo de arraste de gases em efluente saneante domissanitário.

A metodologia utilizada para o estudo do pós-tratamento do efluente saneante domissanitário por ozonização convencional e catalítica para a remoção de cor e oxidação da matéria orgânica, bem como do arraste de gases do efluente, segue apresentada no próximo capítulo desta dissertação.

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGIA

### 3.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A EMPRESA - EFLUENTE GERADO

O efluente industrial estudado foi coletado em uma empresa situada na cidade de Uberlândia/MG, a qual é classificada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), através da Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE), como indústria de transformação, subclasse 20.62-2-00, fabricação de produtos de limpeza e polimento (IBGE, 2013).

A empresa possui duas unidades fabris e sua produção abrange mais de 250 itens saneantes domissanitários separados nas linhas doméstica e institucional, que abrangem os segmentos automotivos, tratamento de pisos e consumo.

Na unidade fabril estudada são produzidas diferentes versões de cera líquida emulsionada, amaciante de roupas, desinfetante de uso doméstico, lava-louça, limpador perfumado para pisos, limpador multiuso e brilha-pneu. Durante o processo de produção desses itens, grande quantidade de insumos como surfactantes, corantes, ceras, óleos, conservantes, ácidos, hidróxidos, dentre outros, são escoados como parte do efluente industrial após processos de sanitização de tanques reatores e pisos, ou mesmo, devido às pequenas perdas durante o processo produtivo. Um importante ponto a ser ressaltado é que muitos desses insumos, como os corantes e surfactantes, não são facilmente degradados e apresentam toxicidade ao meio ambiente.

Uma das medidas adotadas pela empresa foi a minimização na geração do efluente

industrial evitando possíveis perdas de produtos e insumo nas linhas de produção. No entanto, perdas mínimas acontecem caracterizando o efluente como potencialmente poluidor.

O efluente industrial é constituído então, por águas de limpeza e purga de caldeira e apresenta descontinuidade quanto à sua geração, tanto em vazão, quanto em composição química, variando de acordo com o processo produtivo de cada produto, além de ser constituído de substâncias químicas tais como os surfactantes e corantes, de baixa depuração pelos recursos naturais.

Na empresa, o tratamento do efluente doméstico é feito separadamente do efluente industrial. O efluente com características domésticas segue para tratamento na Estação de Tratamento de Efluentes Doméstica (ETE doméstica), construída segundo recomendações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio das NBR 7229:1993 (ABNT, 1993) e NBR 13969:1997 (ABNT, 1997). Esta ETE doméstica é composta por tanque séptico e dois filtros anaeróbios em série, onde o efluente passa a atender aos padrões de lançamento exigidos pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) por meio do PREMEND.

Já o efluente industrial segue para a estação de tratamento de efluente industrial (ETE industrial), composta por três caixas coletoras com volume útil total de 2.280 L, tanque de retenção de 3.200 L, reator/decantador batelada de 2.800 L, filtro e leito de secagem. Os processos que acontecem, em cada uma destas etapas, estão detalhados a seguir:

- **Caixas coletoras:** as caixas coletoras possuem volume total de 2.280 L sendo que a primeira caixa possui volume útil de 600 L, com retenção aproximada de 300 L e recebe apenas os despejos da produção da base das ceras líquidas emulsionadas. A segunda caixa é paralela a primeira e tem volume de 880 L, com retenção aproximada de 400 L. Recebe o efluente da primeira caixa e os despejos gerados na lavagem do piso e na sanitização dos tanques de manipulação e linhas de envase. Já a terceira caixa possui volume de 800 L, com retenção próxima de 300 L. Nesta caixa encontra-se instalado um sistema de retenção de materiais grosseiros. Em nenhuma das caixas o efluente recebe aeração ou agitação mecânica. Destas caixas o efluente segue, por gravidade, para o tanque de retenção;

- **Tanque de retenção:** tanque subterrâneo com volume útil de 3.200 L. Assim como as caixas coletoras, esse tanque também não possui nenhum sistema de agitação e o efluente acumulado é lançado no reator/decantador por bombeamento;
- **Reator/decantador batelada:** o tanque reator é suspenso, possui volume útil de 2.800 L e é utilizado também como decantador. O tratamento é realizado em bateladas através de agitação mecânica de pás misturadoras, sendo em média, uma batelada por dia. Os reagentes empregados no tratamento físico-químico são: policloreto de alumínio (coagulante ácido), cal comercial (corretor de pH e auxiliar de coagulação) e polímero floculante aniónico de alto peso molecular. Após a decantação, o sobrenadante segue para descarte na rede pública e o lodo segue para o leito de drenagem. Contudo, mesmo com o tratamento físico-químico, o efluente nem sempre se mostra adequado quanto aos padrões de lançamento exigidos para descarte na rede coletora;
- **Filtro:** mesmo após várias modificações, o filtro se mostra irregular e inoperante em testes com utilização de manta bidim, tela de aço inoxidável e fibra para filtragem. Como a carga de cera (carnaúba e parafina) no efluente tratado ainda é alta, provavelmente exista a formação de um filme sobre o filtro que impede o processo de filtração. Estudos técnicos solicitados pela empresa sobre a utilização de filtro-prensa também não se mostraram eficientes, contudo, outros ensaios de filtração continuam em fase de teste a fim de se melhorar a eficiência desta etapa;
- **Leito de secagem:** diante da inoperância do processo de filtração, o lodo do tratamento físico-químico é lançado no leito de secagem com grande quantidade de massa líquida, ocupando grande área e causando transtornos como cheiro desagradável e elevado tempo para completa perda de umidade. Ensaios de solubilização e lixiviação feitos pela empresa mostraram que o lodo é classificado como II-B, resíduo inerte, segundo NBR 10004:2004 (ABNT, 2004).

De acordo com Deliberação Normativa COPAM nº 74 (MINAS GERAIS, 2004), de 09 de setembro de 2004, que estabelece os critérios para a classificação do porte e potencial poluidor de empreendimentos e atividades modificadoras do meio ambiente na esfera estadual, a empresa estudada é classificada como empreendimento classe 3, de médio porte e médio potencial poluidor.

Apesar de não corresponder, segundo essa classificação, a um empreendimento de alto grau poluidor, a empresa estudada compõe um setor ao qual, normalmente, é atribuída a culpa pela descarga dos altos teores de detergentes na natureza, o setor dos produtos de limpeza.

### **3.2 COLETA DE AMOSTRAS**

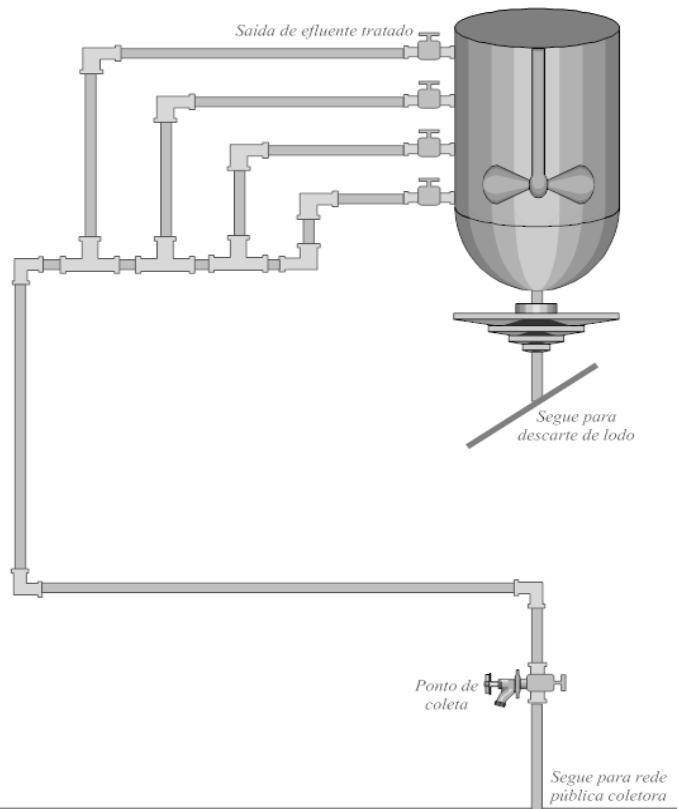
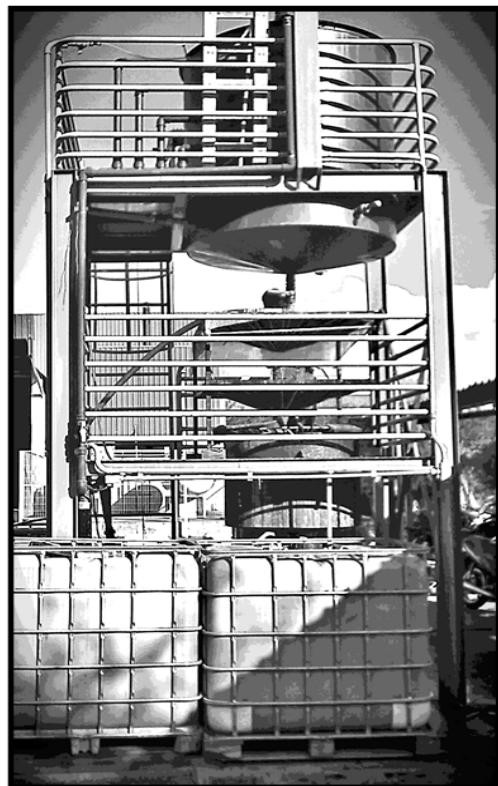
Foram realizadas doze coletas de efluente, no ano de 2013, sem uma frequência específica, nos dias 05 de março, 08 de abril, 11 de abril, 10 de maio, 07 de junho, 16 de julho, 23 de agosto, 30 de setembro, 08 de outubro, 21 de outubro, 08 de novembro e 02 de dezembro. Uma coleta foi realizada no ano de 2014, no dia 21 de março.

As amostras foram coletadas após realização do tratamento físico-químico no efluente, com tempo de decantação do lodo variando entre 30 a 60 minutos. No processo, abria-se o primeiro registro de saída, situado a aproximadamente 0,4 m de profundidade a partir da tampa do tanque reator/decantador, onde se executava o tratamento. Em um segundo registro, instalado na parte inferior da ETE, coletava-se as amostras. A fim de se evitar a formação de espuma dentro das bombas, a abertura dos registros era controlada, de forma a manter um fluxo baixo de efluente na saída. A Figura 5 ilustra a estação de tratamento de efluente industrial e o ponto de coleta das amostras.

As amostras foram acondicionadas e armazenadas em recipientes de polietileno de alta densidade (PEAD) com capacidade individual de 25 L. Coletava-se, em média, quinze recipientes em cada campanha amostral a fim de se permitir a execução dos ensaios com segurança.

Os recipientes cheios foram transportados para o Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, para execução dos ensaios. As pequenas sobras de efluente, após os ensaios, foram descartadas na rede pública coletora. Após o descarte, as bombas foram limpas com escova de crina, enxaguadas em água corrente abundante e deixadas secar naturalmente.

**Figura 5 - ETE com representação do registro de saída de efluente e ponto de coleta das amostras.**



**Fonte:** Próprio do Autor (2013).

Os recipientes utilizados para coleta das amostras estão apresentados na Figura 6.

**Figura 6 - Recipientes para coleta de amostras.**



**Fonte:** Próprio do Autor (2013).

### 3.3 APARATO EXPERIMENTAL

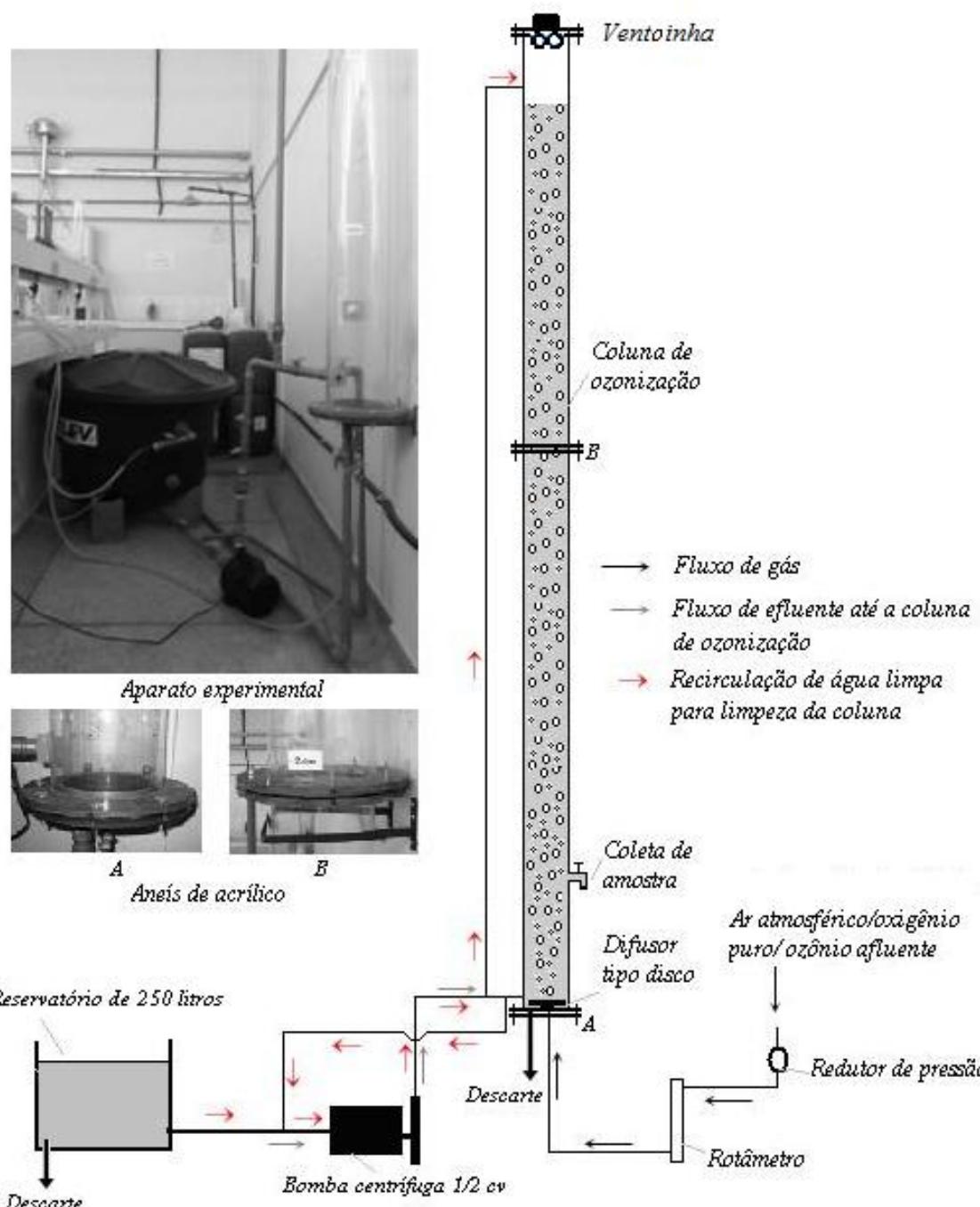
A coluna de borbulhamento constitui-se de tubulação de acrílico de 172 mm de diâmetro interno, com 5 mm de espessura de parede e 4 m de altura. A base da coluna é formada por uma placa circular de acrílico, com diâmetro 190 mm e espessura 10 mm, fixada a um anel de acrílico com o mesmo diâmetro externo e espessura e vedada por meio de parafusos igualmente distanciados ao longo do perímetro do anel. Visto que cada tubulação de acrílico utilizada possui 2 m de comprimento, foi necessário unir duas tubulações utilizando também anéis de acrílico. O esquema do aparato experimental está ilustrado na Figura 7.

O difusor de ar utilizado na base da coluna é de material microporoso em EPDM (Borracha de Etileno-Propileno-Dieno) de formato em disco, com diâmetro de 150 mm, para vazão até 100 L de ar por minuto, de fabricação nacional. Tal difusor gera bolhas finas de 1,0 mm a 3,0 mm, fundamental para a otimização do processo de transferência de massa gás-líquido em virtude da elevada área interfacial de contato gás-líquido.

O aparato experimental apresentado na Figura 7 possui ainda alguns equipamentos fundamentais, a saber: conjunto motor-bomba de 1/2 cv, para bombeamento de efluente e água de limpeza para o interior da coluna; rotâmetro graduado de 200 até 2000 L/h, para medir a vazão de gás afluente à coluna; redutor de pressão, para o controle adequado da pressão de gás na entrada do difusor, a fim de evitar qualquer dano na peça.

As instalações hidráulicas ilustradas nesta figura possibilitaram o enchimento da coluna, a recirculação do líquido contido em seu interior, seu esvaziamento e limpeza.

Figura 7 - Esquema do aparato experimental.



Fonte: Adaptação de Salla et al. (2011).

A parte superior da coluna permaneceu aberta a fim de permitir o escape das bolhas de ar não transferidas para o meio líquido. Porém, devido à acentuada concentração de detergentes no efluente estudado, houve excessiva formação de espuma durante a execução dos ensaios. Assim, usou-se uma ventoinha no topo da coluna com a função de quebrar as bolhas e evitar que o efluente transbordasse.

A ventoinha possuía abertura de 150 mm de largura (fração do perímetro) por 20 mm de altura, para a eliminação de gases provenientes da aeração. Seu funcionamento ocorreu da seguinte maneira: ao se perceber a aproximação da espuma do topo da coluna, a ventoinha era ligada e a espuma passava a ser quebrada pela circulação de ar proveniente do equipamento, os gases presentes no interior das bolhas eram liberados e o efluente carregado pela espuma era mantido na coluna, evitando assim o seu transbordamento. A partir do momento em que se ligava a ventoinha, ela permanecia em funcionamento até a finalização do ensaio. Na Figura 8 está apresentada a ventoinha instalada junto ao topo da coluna durante um experimento em andamento.

**Figura 8 - Ventoinha instalada junto ao topo da coluna.**



**Fonte:** Próprio do Autor (2013).

As coletas das amostras borbulhadas foram feitas por meio de uma estrutura de acrílico, dotada de registro, instalada na parede lateral da coluna, à aproximadamente 250 mm da base. As dimensões internas desta estrutura são de 120 mm de comprimento, 20 mm de largura e 20 mm de altura, totalizando um volume interno de 48 mL. De forma a se desconsiderar o volume morto de efluente que se encontrava no interior desta estrutura durante o processo de borbulhamento da massa líquida, foram descartados os primeiros 50 mL em cada coleta.

Com o término de cada ensaio, a coluna e o reservatório eram esvaziados e limpos através de recirculação de água. Visto que o material do rotor da bomba centrífuga utilizada não é de aço inoxidável, antes dos primeiros experimentos em cada dia, água de abastecimento era colocada na coluna, ligando-se posteriormente a bomba para recirculação da água e retirada do óxido de ferro formado dentro do rotor durante seu período em desuso. Ressalta-se também que, ao iniciar os ensaios, a primeira parcela de efluente bombeada para a coluna era sempre descartada a fim de se eliminar o volume de água que permanecia nas tubulações e na bomba de sucção após o processo de limpeza.

### **3.4 GERADOR DE OZÔNIO**

O equipamento gerador de ozônio utilizado neste trabalho foi emprestado pela Faculdade de Medicina Veterinária da Universidade Federal de Uberlândia. O equipamento possui as seguintes especificações técnicas: capacidade de produção de ozônio de 1,8 g O<sub>3</sub>/h; concentração regulável manualmente através de dosador com freqüência em 10 posições e regulador de fluxo de oxigênio adaptável ao cilindro de oxigênio com 10 fluxos (0 até 1 L/min) (OZONE & LIFE, 2010).

### **3.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL**

Todos os experimentos conduzidos na coluna de borbulhamento foram realizados pelo método do escoamento descontínuo (batelada). Seguiram-se três configurações experimentais distintas, para cada método de tratamento, utilizando-se, contudo, o mesmo aparato experimental mostrado na Figura 7.

#### **3.5.1 ARRASTE DE GASES**

Para o estudo do arraste de gases do efluente saneante domissanitário, estava previsto a realização de ensaios para alturas de 0,5 m; 1,0 m; 1,5 m e 2,0 m, nas vazões de gás afluente de 500, 1000, 1500 e 2000 L/h e tempos de contato de 5, 20 e 40 minutos, utilizando-se o ar comprimido e o oxigênio (99,95% de pureza) como

gases de arraste. Entretanto, durante a execução dos primeiros ensaios, percebeu-se a excessiva formação de espuma devido à acentuada concentração de detergentes no efluente estudado, que acarretou no transbordamento junto ao topo da coluna, mesmo para os menores níveis de líquido e vazões de aeração. Como soluções a este problema, excluiu-se o tempo de contato de 40 minutos e a altura de 2 m, por serem as configurações mais críticas na formação de espuma, sendo também instalada uma ventoinha junto ao topo da coluna, conforme funcionamento descrito no item 3.3.

A espuma formada durante a execução do primeiro ensaio e o volume de efluente perdido pelo transbordamento no topo da coluna estão ilustrados na Figura 9.

**Figura 9 - Excesso de espuma formado durante a execução do primeiro ensaio e volume de efluente perdido.**



**Fonte:** Próprio do Autor (2013).

A execução dos ensaios se iniciava com o enchimento do reservatório de capacidade de 250 L que abastece a coluna com o efluente (Figura 7). A fim de se reter sujeiras grosseiras e a parcela de lodo carreada durante a coleta, o efluente foi

filtrado em tecido de malha grossa, mais comumente utilizado como pano de limpeza doméstica. Ressalta-se que o procedimento trata-se de uma retenção de impurezas grosseiras da amostra. Uma grade com tela servia de apoio para o tecido durante o processo, apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Processo de filtração do efluente para retenção de impurezas grosseiras.



Fonte: Próprio do Autor (2013).

Após o enchimento do reservatório, iniciava-se o bombeamento do efluente para a coluna até o nível líquido desejado. Uma amostra do efluente retido na coluna era coletada antes do início do borbulhamento, sendo denominada efluente bruto. Em seguida, iniciava-se o processo de borbulhamento do gás, com uma das quatro vazões de gás afluente.

Juntamente com o início do borbulhamento, iniciava-se a cronometragem do ensaio para a coleta das demais amostras nos tempos de contato de 5 e 20 minutos. Para cada nível líquido e vazão de gás empregada, obtinha-se três frascos de amostras, sendo: efluente bruto (tempo zero de borbulhamento), tempo de contato de 5 minutos e tempo de contato de 20 minutos. O volume coletado das amostras foi de 300 mL em todos os ensaios. A Figura 11 ilustra a coleta de amostras.

Transcorrido o tempo de contato desejado entre as bolhas ascensionais e o meio líquido, e efetuadas as coletas das amostras, o ensaio era finalizado e o efluente

ensaiado era descartado. O processo recomeçava, mantendo-se o mesmo nível líquido e repetindo-se o experimento para as demais vazões de gás. Depois de finalizadas as quatro vazões, prosseguia-se para a próxima altura, reproduzindo a mesma sequência experimental.

Figura 11 - Coleta de amostras sendo: (a) coleta na coluna e (b) frascos com amostras.



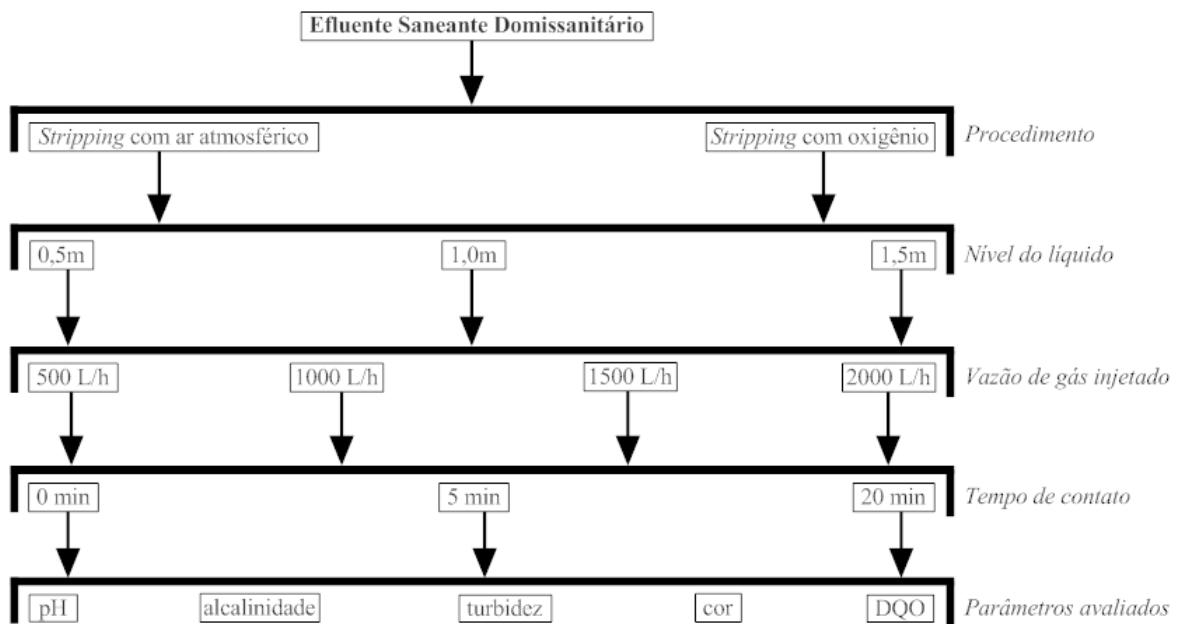
Fonte: Próprio do autor (2013).

Para que as análises físico-químicas fossem realizadas dentro dos prazos estipulados pela NBR 9898:1987 (ABNT, 1987), um ensaio (referente a um nível líquido e quatro vazões de gás afluente) foi feito por dia de trabalho, totalizando doze frascos de amostras ao final de cada processo. Consegiu-se, com este esquema,

um tempo de análise máximo de 48 h das amostras, mesmo para aqueles parâmetros cuja preservação mantinha as características físico-químicas do efluente por mais tempo.

O fluxograma com as configurações experimentais seguidas durante a avaliação do *stripping* do efluente saneante domissanitário, para os dois gases utilizados, está apresentado na Figura 12.

**Figura 12 - Fluxograma com as configurações experimentais seguidas durante a avaliação do *stripping*.**



Fonte: Próprio do Autor (2013).

### 3.5.2 OZONIZAÇÃO

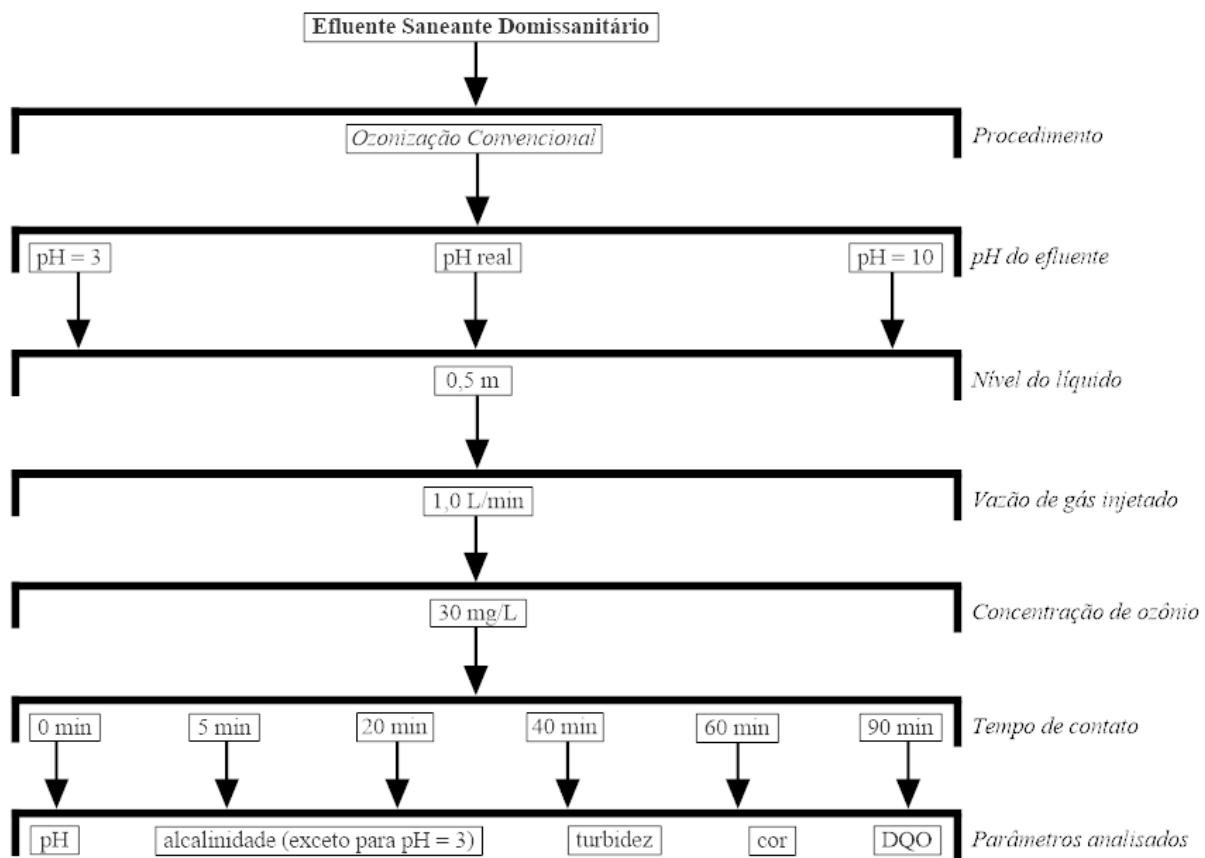
A sequência experimental dos processos de ozonização do efluente saneante domissanitário seguiu a mesma sequência metodológica apresentada no item 3.5.1, contudo apenas um nível líquido e uma vazão de gás afluente foram considerados em virtude das configurações do equipamento gerador de ozônio. Em virtude da baixa vazão de gás afluente, não foi necessária a instalação da ventoinha no topo da coluna.

Um ensaio (referente aos seis tempos de contato) foi executado por dia de trabalho, de forma a atender aos tempos de análise definidos pela NBR 9898:1987 (ABNT, 1987). O volume de amostra coletado também foi de 300 mL, e todas as análises

físico-químicas foram finalizadas em, no máximo, 48h após a execução dos ensaios de ozonização.

Na ozonização convencional do efluente saneante domissanitário, considerou-se as configurações experimentais apresentadas na Figura 13. O ajuste do pH do efluente para avaliação de cada processo de tratamento foi feito no reservatório que abastece a coluna, ilustrado na Figura 10, após a filtragem do efluente em tecido.

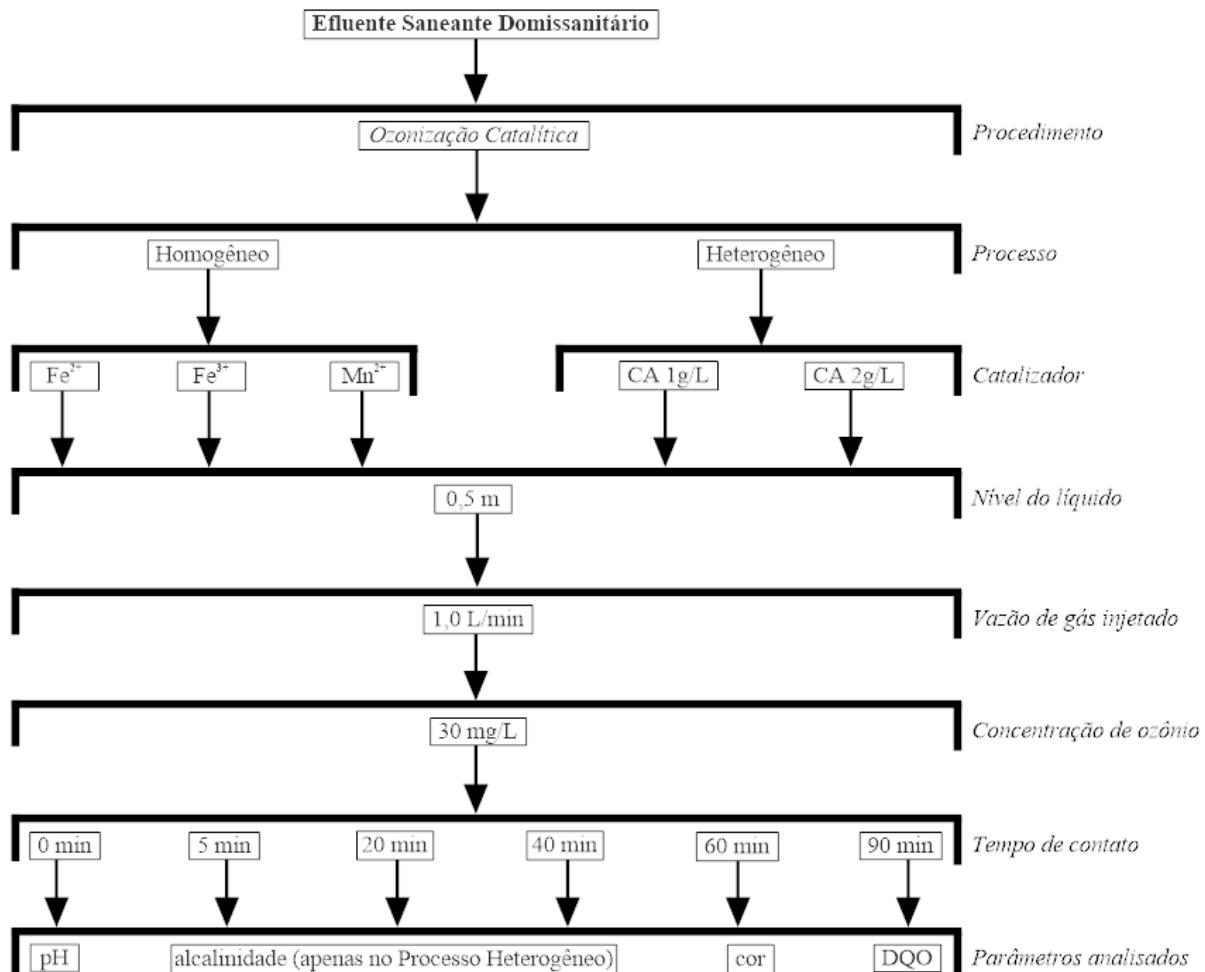
**Figura 13 - Fluxograma com as configurações experimentais seguidas na avaliação da ozonização convencional.**



**Fonte:** Próprio do Autor (2013).

Na ozonização catalítica, a adição dos catalisadores  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e carvão ativado (CA) também aconteceu no reservatório que abastece a coluna de borbulhamento, após a filtração do efluente. As configurações experimentais seguidas durante a ozonização catalítica do efluente saneante domissanitário estão apresentadas na Figura 14.

**Figura 14 - Fluxograma com as configurações experimentais seguidas na avaliação da ozonização catalítica.**



Fonte: Próprio do Autor (2013).

### 3.6 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO

Os parâmetros avaliados na quantificação do arraste de matéria orgânica volátil foram: pH, DQO, turbidez, cor verdadeira e alcalinidade. Para a quantificação da oxidação dos compostos através da ozonização em pH *in natura* e pH igual a 10 avaliou-se os mesmos parâmetros. Para a ozonização em pH igual a 3 avaliou-se: pH, DQO, turbidez e cor verdadeira. O espectro de varredura UV-Visível (UV-VIS) foi feito entre 200 e 750 nm, sendo utilizado para observação da absorção em 254 nm (representativo para matéria orgânica), além do seu uso para acompanhamento das bandas de absorção ao longo do espectro, evidenciando a presença de compostos diferentes caso o pico de absorção mudasse de posição ao longo do comprimento

de onda (eixo abscissa), ou evidenciando a redução de um dado composto mediante a diminuição do pico de absorbância (eixo ordenada). Para a ozonização em pH igual a 3, não foi considerada a alcalinidade, visto que o pH inicial da amostra já encontrava-se abaixo do pH de viragem do método para quantificação deste parâmetro.

Para os parâmetros de interesse deste trabalho define-se:

- **Cor:** causada pela presença de sólidos dissolvidos na água, podendo ser classificada em cor aparente ou verdadeira. Em geral, uma parcela da cor aparente é devido à turbidez, e quando esta é removida tem-se a cor verdadeira. A cor é medida em unidade Hazen (uH) ou mg/L de Platina-Cobalto (Pt-Co) (VON SPERLING, 2005);
- **DQO:** é um indicador importante do teor de poluentes orgânicos na água, visto que mede o oxigênio consumido durante a oxidação química da matéria orgânica, utilizando o dicromato de potássio em meio ácido como oxidante. A DQO é expressa em miligramas de oxigênio por litro de oxigênio (mg O<sub>2</sub>/L), sendo possível obter os resultados em apenas algumas horas de ensaio. Está relacionada à matéria orgânica total da amostra, pois é capaz de oxidar tanto a fração biodegradável quanto a fração inerte dos poluentes (VON SPERLING, 2005);
- **Turbidez:** causada pela presença de sólidos suspensos na água, que gera interferência à passagem da luz e confere um aspecto turvo à mesma. A turbidez é medida em unidade de Turbidez (uT) ou unidade nefelométrica de turbidez (UNT) e normalmente começa a ser notada na água a partir de 10 UNT, fazendo com que se torne praticamente opaca quando atinge 500 UNT (VON SPERLING, 2005);
- **pH:** é definido como potencial hidrogeniônico e representa a concentração de íons hidrogênio (H<sup>+</sup>) presentes na água, em escala antilogarítmica. A faixa de pH varia entre 0 a 14, indicando condições de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. Quando o pH é menor que 7, a água apresenta caráter ácido e maior potencial de corrosividade, que em casos extremos pode levar à deterioração das tubulações e peças. Quando o pH é igual a 7, a água apresenta condição de neutralidade e não oferece riscos. E quando o pH é maior que 7, a água apresenta caráter alcalino, que em casos extremos pode levar ao surgimento de incrustações nas tubulações do

sistema de distribuição (VON SPERLING, 2005);

- **Alcalinidade:** capacidade da água de resistir às mudanças de pH causadas por ácidos. Essa capacidade ocorre pela presença de ânions na água, que reagirão para neutralizar os cátions de hidrogênio ( $H^+$ ) presentes nos ácidos. A alcalinidade é medida em miligramas por litro de carbonato de cálcio (mg/L de  $CaCO_3$ ) e seus principais responsáveis são os sólidos dissolvidos na forma de bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ), carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) e hidróxidos ( $OH^-$ ). É uma determinação importante na caracterização da água, visto que está relacionada com a redução da dureza, prevenção de incrustações em tubulações e controle da taxa de crescimento de microrganismos (VON SPERLING, 2005). Além disso, a alcalinidade pode interferir diretamente no processo de ozonização.

Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros, a metodologia e os equipamentos utilizados durante a execução dos ensaios físico-químicos de qualidade. As amostras foram analisadas dentro do tempo estipulado pela NBR 9898:1987, seguindo-se também as devidas técnicas de preservação. Todos os ensaios foram executados no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, da Universidade Federal de Uberlândia.

**Tabela 1 - Parâmetros, metodologia e equipamentos utilizados para execução dos ensaios físico-químicos nas amostras.**

Parâmetros	Unidade	Método de Análise	Equipamentos	Precisão
pH	-	Potenciométrico 4500-H <sup>+</sup> (APHA, 2005)	Phmetro digital microprocessado	$\pm 0,01$
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	Colorimétrico por refluxo fechado 5220 D (APHA, 2005)	Bloco Digestor de DQO Espectrofotômetro UV-VIS	$\pm 20,0$
Turbidez	UNT	Nefelométrico 2130 B (APHA, 2005)	Turbidímetro digital	$\pm 2\%$
Cor Verdadeira	mg Pt-Co/L	Espectrofotométrico 2120 C (APHA, 2005)	Espectrofotômetro UV-VIS	$\pm 0,1$
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> /L	Potenciométrico 2320 B (APHA, 2005)	Phmetro digital microprocessado	$\pm 0,01$

**Fonte: Próprio do Autor (2013).**

As análises dos parâmetros foram realizadas em triplicata, exceto para pH, onde considerou-se todo o volume de efluente coletado para a medição. A análise do

espectro de varredura UV-VIS foi feita a partir de uma alíquota homogeneizada da amostra.

A avaliação do parâmetro surfactante estava incluída na proposta inicial deste trabalho, contudo, diante da dificuldade de aquisição da solução padrão de LAS para construção da curva de calibração do equipamento, a quantificação deste parâmetro foi descartada e a DQO passou a ser o único indicativo de matéria orgânica presente nas amostras.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os estudos do arraste de matéria orgânica volátil por meio do borbulhamento de ar comprimido e oxigênio puro, da ozonização convencional e da ozonização catalítica em efluente saneante domissanitário foram realizados em escoamento descontínuo, cujas configurações foram mencionadas anteriormente.

As amostragens do efluente foram feitas em 13 dias, durante os meses de março de 2013 a março de 2014, realizando-se vários experimentos para a mesma amostragem.

O número acentuado de experimentos executados, para características físico-químicas variadas do efluente, gerou uma ampla faixa de valores de eficiência de remoção para os parâmetros avaliados, com comportamentos temporais também variados (não monotônicos). Ou seja, as curvas de eficiência de remoção dos parâmetros por tempo de contato não mantinham o mesmo comportamento. Devido a esta complexidade, para cada parâmetro estudado, optou-se por analisar os resultados a partir da média da eficiência de remoção dos experimentos.

Os itens 4.1 e 4.2 trazem os resultados das eficiências médias de remoção dos experimentos para arraste de gases utilizando, respectivamente, ar comprimido e oxigênio puro. Já os itens 4.3 e 4.4 trazem os resultados das eficiências médias de remoção dos experimentos de ozonização convencional e ozonização catalítica, respectivamente.

As eficiências de remoção, calculadas para cada parâmetro de análise, em cada tempo de contato, foram determinadas através da Equação 11.

$$\% \text{ Remoção} = (C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}) / C_{\text{inicial}} \times 100$$

Equação (11)

## 4.1 ARRASTE DE GASES COM AR COMPRIMIDO

No estudo do arraste de gases com utilização de ar comprimido do efluente saneante domissanitário avaliou-se a vazão de gás afluente (500, 1000, 1500 e 2000 L/h) e do nível líquido (0,5, 1,0 e 1,5 m) no *stripping* de compostos orgânicos voláteis da massa líquida.

Os valores referentes às características físico-químicas do efluente bruto, ou seja, referente ao tempo de contato zero no processo de borbulhamento, para as quatro vazões e três níveis líquidos empregados, estão apresentados na Tabela 2. Os valores da Tabela 2 estão relacionados a uma série de cinco bateladas de ensaios de arraste, realizados conforme configurações experimentais apresentadas na Figura 12 (cada batelada corresponde a três níveis líquidos, quatro vazões e três tempos de contato diferentes). As medidas de cada parâmetro, em cada uma das cinco bateladas, foram realizadas em triplicata.

Os dados experimentais obtidos no processo de avaliação do arraste de compostos do efluente saneante domissanitário com ar comprimido estão disponibilizados no ANEXO A.

**Tabela 2 – Caracterização físico-química do efluente bruto avaliado no processo de arraste com ar comprimido (valores médios).**

Parâmetros	NÍVEL LÍQUIDO DE 0,5 m															
	VALOR MÉDIO				VALOR MÍNIMO				VALOR MÁXIMO				DESVIO PADRÃO			
					Vazão de Gás afluente (L/h)											
	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	2511	2546	2407	2628	1050	1097	942	933	4400	4517	4550	4567	1252	1317	1377	1493
Cor (mgPt-Co/L)	526	560	691	921	64	70	44	43	1740	1919	2443	2628	623	690	892	1207
Turbidez (UNT)	689	677	641	672	39	38	39	33	1738	1819	1879	1927	671	678	680	887
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	125	123	127	131	37	41	35	39	220	242	256	257	59	67	72	92
pH	7,34	7,45	7,48	7,40	7,07	7,00	7,17	7,21	7,83	7,67	7,95	7,56	0,26	0,23	0,30	0,15
NÍVEL LÍQUIDO DE 1,0 m																
Parâmetros	VALOR MÉDIO				VALOR MÍNIMO				VALOR MÁXIMO				DESVIO PADRÃO			
					Vazão de Gás afluente (L/h)				500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	3232	3266	3275	3321	1008	963	967	1004	4433	4525	4467	4508	1203	1251	1274	1638
Cor (mgPt-Co/L)	948	1026	921	1436	87	93	96	90	2464	2652	2033	2123	913	997	840	951
Turbidez (UNT)	716	706	824	1226	39	38	38	36	1857	1854	1813	1853	693	694	796	842
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	118	140	148	188	31	30	31	31	231	241	273	283	68	83	91	112
pH	7,30	7,56	7,31	7,46	7,01	7,26	6,92	7,29	7,82	7,81	7,83	7,59	0,29	0,22	0,32	0,12
NÍVEL LÍQUIDO DE 1,5 m																
Parâmetros	VALOR MÉDIO				VALOR MÍNIMO				VALOR MÁXIMO				DESVIO PADRÃO			
					Vazão de Gás afluente (L/h)				500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	2548	2505	2553	1560	850	875	871	867	3883	3858	3950	2254	1152	1142	1225	694
Cor (mgPt-Co/L)	577	571	599	1046	73	77	74	78	1807	1783	1893	2013	624	615	656	968
Turbidez (UNT)	597	565	572	978	56	50	56	59	1860	1770	1783	1897	653	628	630	919
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	130	130	136	144	26	31	50	47	247	230	234	241	71	64	61	97
pH	7,55	7,63	7,63	7,57	7,03	7,41	7,09	7,43	7,85	7,97	7,95	7,71	0,36	0,20	0,30	0,14

Fonte: Próprio do Autor (2014).

#### 4.1.1 DQO

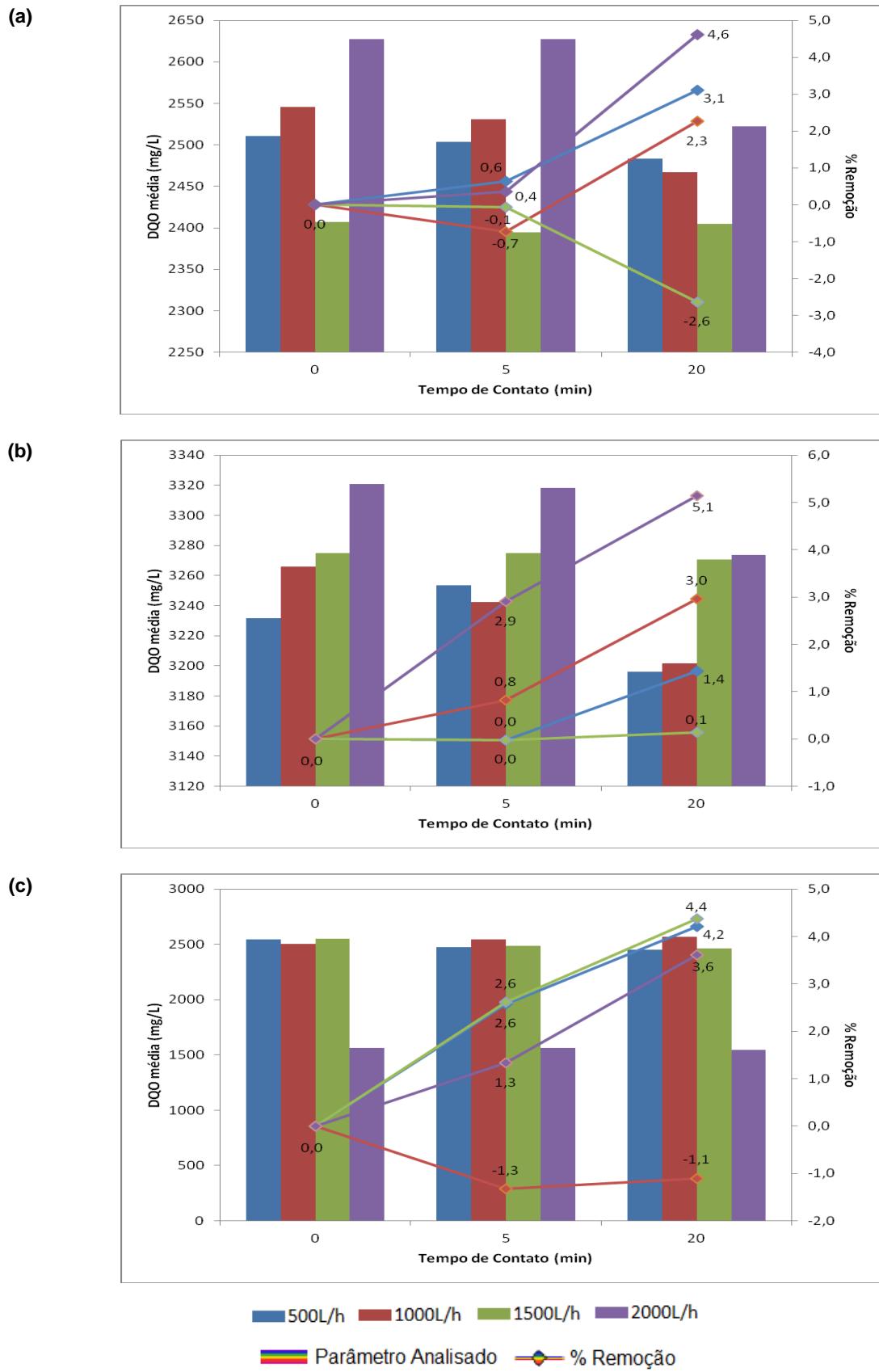
Os valores médios de DQO, bem como a média das eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de arraste com ar comprimido, para os três níveis líquidos e quatro vazões de ar afluente empregados estão apresentados na Figura 15.

Os resultados apresentados nesta figura ilustram que, para o efluente industrial saneante domissanitário estudado e para as configurações experimentais escolhidas, o arraste de gases (ou arraste de matéria orgânica volátil) por meio do borbulhamento de ar comprimido não ocorreu, ou ocorreu em baixíssimas proporções. Esta constatação está embasada nas reduzidas variações de DQO alcançadas (no máximo 5%).

Observa-se que a vazão mais elevada (2000 L/h) proporcionou as melhores eficiências de remoção nos níveis líquidos de 0,5 e 1,0 m, para o tempo de contato de 20 minutos (Figuras 15a e 15b), alcançando-se remoções máximas de 4,6% e 5,1%, respectivamente. Já no nível líquido de 1,5 m, as melhores eficiências foram alcançadas na vazão de 1500 L/h, seguida pela vazão de 500 L/h, com remoções de 4,4% e 4,2%, respectivamente, para o mesmo tempo de contato (Figura 15c).

Contudo, as curvas de eficiência de remoção apresentadas na Figura 15 não apresentam uma tendência única, dificultando a análise da relação entre a vazão afluente do gás, o nível líquido e a porcentagem de remoção de DQO.

**Figura 15 - Valores médios de DQO e eficiências de remoção, utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

#### **4.1.2 COR VERDADEIRA**

A Figura 16 apresenta os valores médios de cor verdadeira, bem como a média das eficiências de remoção do parâmetro, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de arraste com ar comprimido, nas quatro vazões e três níveis líquidos empregados.

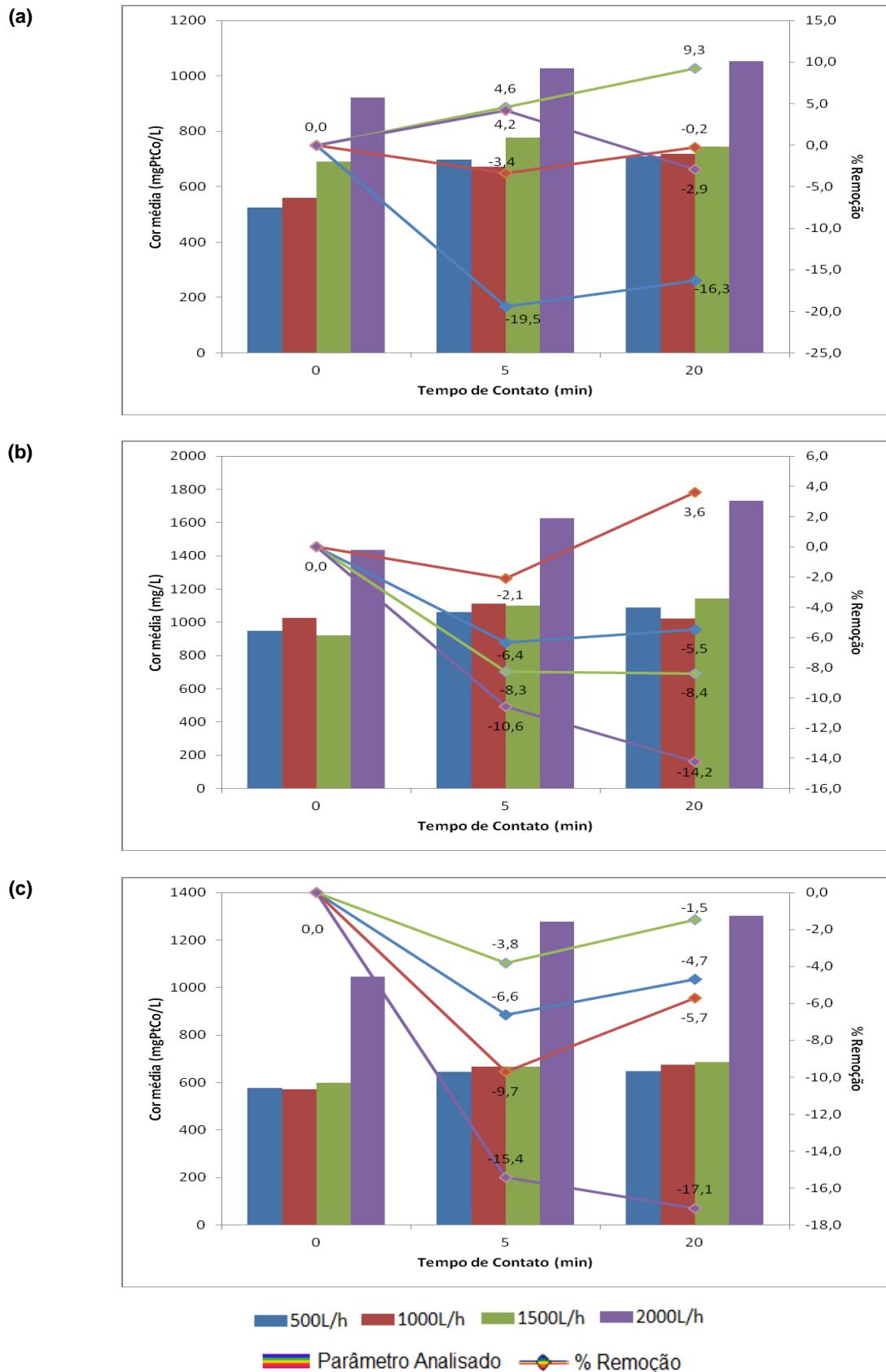
De acordo com as curvas apresentadas na Figura 16, a tendência de acréscimo do valor da cor verdadeira e, consequentemente, valores de remoção negativos do parâmetro, para a maioria dos experimentos, pode estar associada à presença de pequenos grânulos de corantes, com alta capacidade difusiva, no efluente saneante domissanitário estudado. Assim, o processo de borbulhamento favorecia a dissolução de tais corantes no meio, aumentando o valor da cor.

#### **4.1.3 TURBIDEZ**

Os valores médios de turbidez, bem como a média das eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de arraste com ar comprimido, para os três níveis líquidos e quatro vazões de ar afluente empregados estão apresentados na Figura 17.

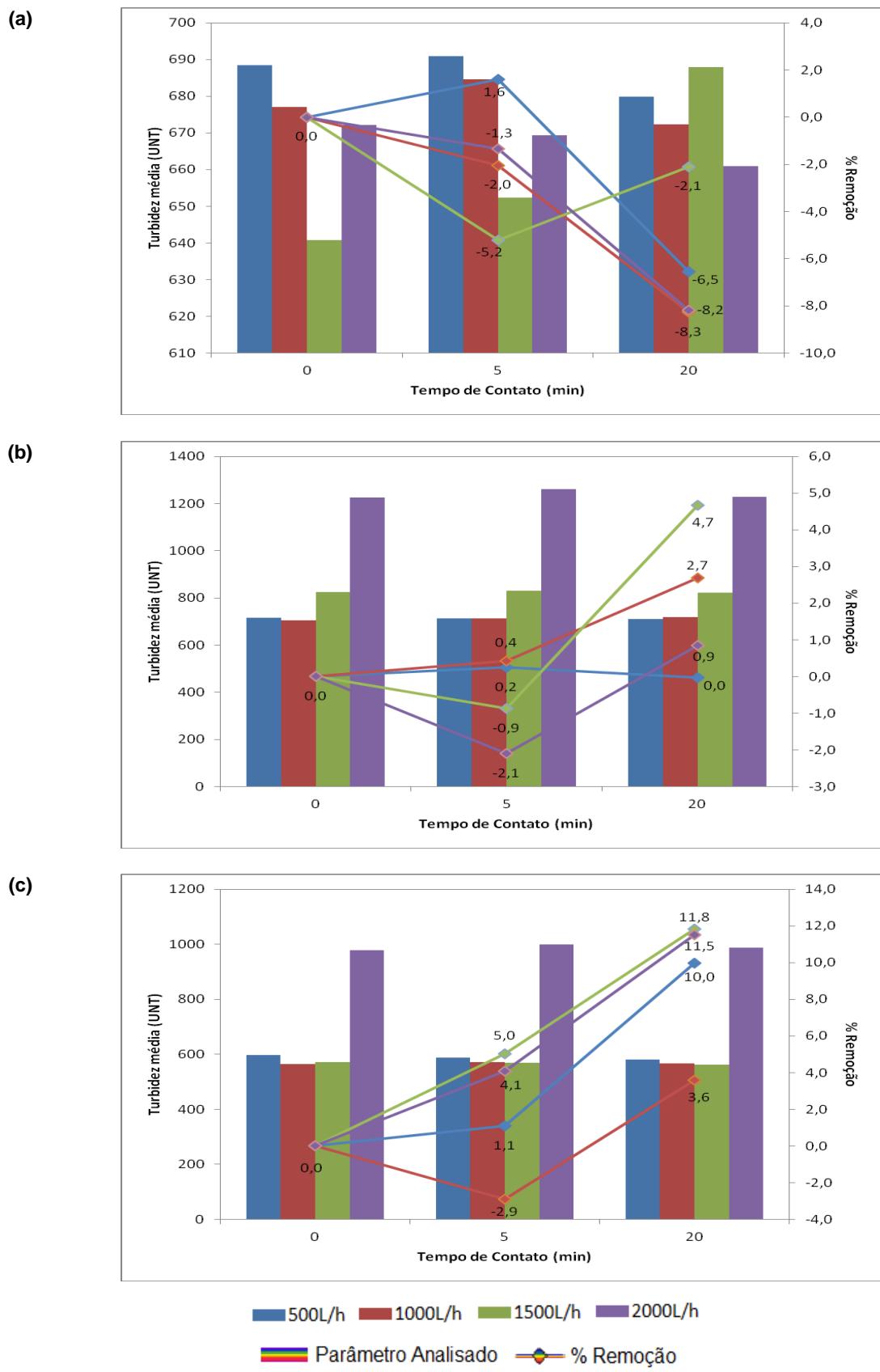
As maiores eficiências de remoção de turbidez foram observadas em: nível líquido de 1,5 m e vazão de 1500 L/h, com 11,8% de remoção; seguido pela vazão de 2000 L/h, com remoção de 11,5%, para o mesmo nível líquido, apresentadas pela Figura 17 (c). As maiores eficiências de remoção de turbidez, para as vazões elevadas, podem estar associadas ao maior número de bolhas e, como consequência, à maior área interfacial de contato entre o material coloidal e suspenso com a superfície das bolhas. Por meio da trajetória ascensional das bolhas, o material inorgânico é adsorvido à superfície das mesmas, sendo transportado até a superfície líquida. Neste local, dependendo do tempo de borbulhamento e da quantidade de espuma formada, o material inorgânico e o orgânico adsorvido mantêm-se junto às espumas e, portanto, fora da massa líquida, ou, devido ao acúmulo acentuado de espuma, podiam retornar à massa líquida. Esta situação pode explicar o fato de a eficiência de remoção de turbidez ter um comportamento oscilatório, conforme ilustram as Figuras 17 (a), (b) e (c).

**Figura 16 - Valores médios de cor e eficiências de remoção, utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

**Figura 17 - Valores médios de turbidez e eficiências de remoção, utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

#### 4.1.4 ALCALINIDADE

A Figura 18 apresenta os valores médios de alcalinidade encontrados nos ensaios de arraste com ar comprimido para as quatro vazões e três níveis líquidos empregados.

Pelas curvas apresentadas na Figura 18 é possível perceber uma tendência de acréscimo no parâmetro alcalinidade ao longo do tempo de contato, possivelmente ocasionada pela dissolução de parte do material suspenso, visivelmente presente, favorecido pelo processo de borbulhamento com o ar comprimido. Contudo, não se mediou a parcela de sólidos das amostras, dificultando a explicação dos resultados.

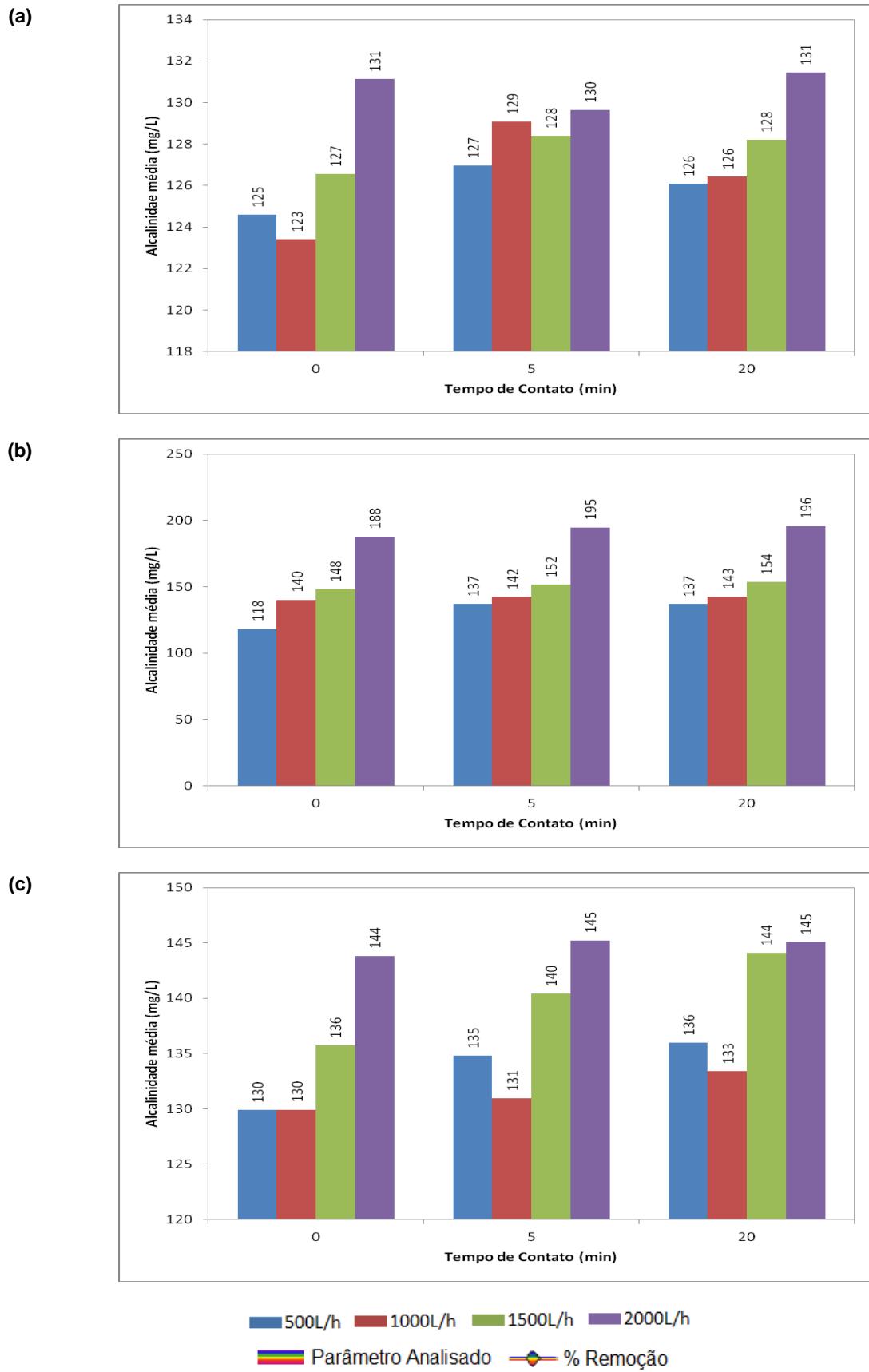
Esse comportamento oscilatório do parâmetro alcalinidade, medido pela associação de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, apresenta, portanto, difícil interpretação para as configurações estudadas, uma vez também que não foram quantificados os gases dissolvidos presentes no efluente, tais como  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ , que podem interferir no resultado.

#### 4.1.5 pH

A Figura 19 apresenta os valores médios de pH encontrados nos ensaios de arraste com ar comprimido, nas quatro vazões e três níveis líquidos empregados.

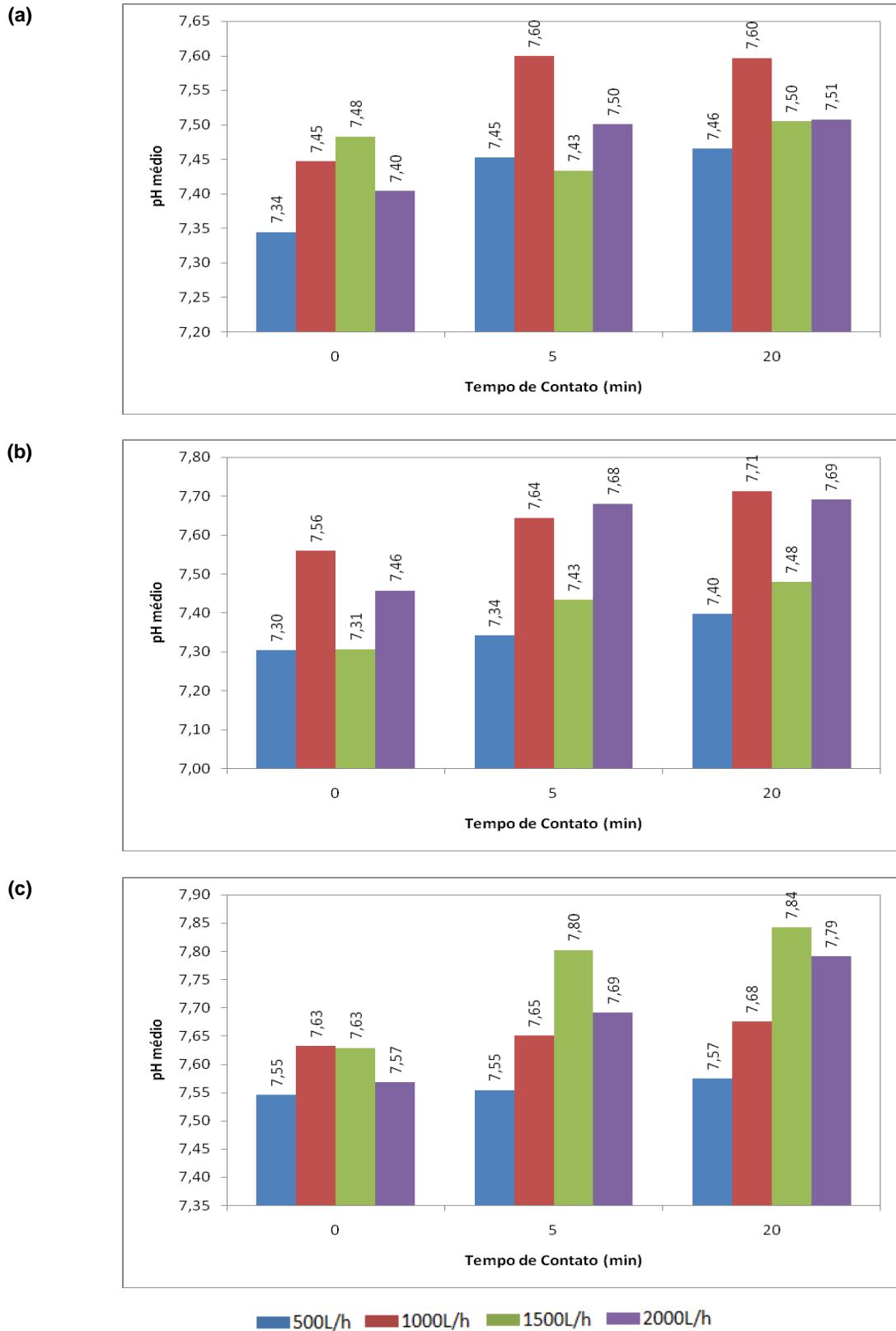
Observa-se uma tendência de acréscimo do valor, indicando arraste de  $\text{CO}_2$ , que acarreta consumo de  $\text{H}^+$  do meio. Esse consumo de  $\text{H}^+$  é provocado pelo equilíbrio químico existente entre as espécies  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , gerando aumento dos valores de pH (FERRAZ, 2010; PASQUALINI, 2010; SALLA, 2006; STUMM, MORGAN, 1981 *apud* SILVA, 2008).

**Figura 18 - Valores médios de alcalinidade e eficiências de remoção, utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

**Figura 19 - Valores médios de pH utilizando ar atmosférico, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

## 4.2 ARRASTE DE GASES COM OXIGÊNIO PURO

No estudo do arraste de gases do efluente saneante domissanitário com o oxigênio puro (99,95%), avaliou-se a interferência da vazão de gás afluente (500, 1000, 1500 e 2000 L/h) e do nível líquido (0,5; 1,0 e 1,5 m) no *stripping* de compostos voláteis da massa líquida.

Os valores referentes às características físico-químicas do efluente bruto (referente ao tempo de contato zero no processo de borbulhamento), para as quatro vazões e três níveis líquidos empregados, estão apresentados na Tabela 3. Os valores da Tabela 3 estão relacionados a uma série de quatro bateladas de ensaios de arraste, realizados conforme configurações experimentais apresentadas na Figura 12. As medidas de cada parâmetro, em cada uma das quatro bateladas, foram realizadas em triplicata.

Os dados experimentais obtidos no processo de avaliação do *stripping* de compostos voláteis do efluente saneante domissanitário, utilizando o oxigênio puro como gás de arraste, estão disponibilizados no ANEXO B.

**Tabela 3 - Características físico-químicas do efluente bruto avaliado no processo de arraste com oxigênio puro (valores médios).**

Parâmetros	NÍVEL LÍQUIDO DE 0,5 m															
	Valor Médio				Valor Mínimo				Valor Máximo				Desvio Padrão			
	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	2409	2434	2434	2465	1633	1667	1692	1892	4067	4125	4133	4008	967	984	987	892
Cor (mgPt-Co/L)	170	182	202	210	96	101	117	116	213	242	261	263	46	52	53	57
Turbidez (UNT)	170	165	166	164	48	46	46	46	366	363	366	363	119	119	120	120
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	249	247	265	270	176	183	199	198	300	301	301	350	47	44	40	56
pH	7,36	7,44	7,58	7,53	7,21	7,19	7,38	7,38	7,68	7,77	7,79	7,79	0,19	0,21	0,16	0,16
NÍVEL LÍQUIDO DE 1,0 m																
Parâmetros	Valor Médio				Valor Mínimo				Valor Máximo				Desvio Padrão			
	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
	Vazão de Gás afluente (L/h)															
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	2394	2376	2314	2373	1750	1800	1646	1708	3900	3808	3783	3875	874	829	856	873
Cor (mgPt-Co/L)	228	216	220	222	126	140	139	133	380	335	377	384	93	72	94	97
Turbidez (UNT)	196	201	198	197	107	109	106	109	371	375	384	377	103	103	109	106
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	291	305	289	279	192	214	231	226	430	459	391	372	87	92	62	57
pH	7,56	7,62	7,65	7,52	7,39	7,43	7,34	7,59	7,85	7,85	7,83	7,69	0,17	0,15	0,11	0,11
NÍVEL LÍQUIDO DE 1,5 m																
Parâmetros	Valor Médio				Valor Mínimo				Valor Máximo				Desvio Padrão			
	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
	Vazão de Gás afluente (L/h)															
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	2865	2878	2874	2875	1767	1679	1792	1729	3983	3983	3917	3967	1030	1057	1011	1049
Cor (mgPt-Co/L)	252	263	236	248	191	209	145	137	364	361	294	387	68	61	62	92
Turbidez (UNT)	133	115	113	161	46	46	35	35	215	150	157	275	62	43	48	94
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	317	324	299	303	231	236	236	236	400	418	424	446	63	76	73	84
pH	7,52	7,46	7,43	7,44	7,13	7,08	7,07	6,96	7,80	7,64	7,60	7,68	0,24	0,22	0,22	0,29

Fonte: Próprio do Autor (2014).

### 4.2.1 DQO

Os valores médios de DQO, bem como a média das eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de arraste com oxigênio puro, para os três níveis líquidos e quatro vazões de ar afluente empregados estão apresentados na Figura 20. Os gráficos ilustram novamente que, para o efluente industrial saneante domissanitário estudado e para as configurações experimentais escolhidas, o arraste de gases (ou arraste de matéria orgânica volátil) por meio do borbulhamento de oxigênio puro não ocorreu, ou ocorreu em baixíssimas proporções, de acordo com as reduzidas variações de DQO obtidas.

A maior remoção alcançada foi de 2,7%, obtida no nível líquido de 1,0 m e vazão afluente 500 L/h, mostrado na Figura 20 (b). Percebe-se através das curvas de remoção apresentadas que as remoções de DQO foram, em geral, em torno de 2% para o tempo de contato de 20 minutos, nos níveis líquidos de 0,5 m, da Figura 20 (a), e 1,5 m em torno de 1%, da Figura 20 (c), no tempo de contato de 5 minutos, para os mesmos níveis líquidos. Contudo, as curvas de eficiência de remoção novamente não apresentam uma tendência única, dificultando a análise da relação entre a vazão afluente do gás, o nível do líquido e a porcentagem de remoção do parâmetro avaliado.

### 4.2.2 COR VERDADEIRA

Os valores médios de cor e a média das eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de arraste com oxigênio puro, para os três níveis líquidos e quatro vazões de ar empregadas estão apresentados na Figura 21.

O comportamento das curvas de eficiência de remoção da cor verdadeira a partir do borbulhamento de oxigênio puro foi diferente do comportamento obtido a partir do borbulhamento de ar comprimido, apresentado no item 4.1.2. A maior capacidade oxidativa do oxigênio puro, em comparação ao ar comprimido, ocasionou, na maioria dos experimentos, eficiência de remoção positiva, fato não constatado no borbulhamento com ar comprimido.

A maior eficiência de remoção de cor verdadeira para os ensaios com utilização do oxigênio puro como gás de arraste foi observada no nível líquido de 0,5 m, na vazão de 2000 L/h, com 14,2% de remoção, seguida pela vazão de 1500 L/h, com 14% de remoção, para o mesmo nível líquido e para o tempo de contato de 20 minutos, apresentadas na Figura 21 (a). Remoções de 12,3% e 11,3%, foram alcançadas no nível líquido de 1,0 m, no tempo de contato de 20 minutos e 5 minutos, nas vazões de 2000 L/h e 500 L/h, respectivamente, mostradas na Figura 21 (b).

A justificativa para o aumento do valor do parâmetro de cor verdadeira em função do tempo de contato para alguns experimentos conduzidos é a mesma descrita no item 4.1.2.

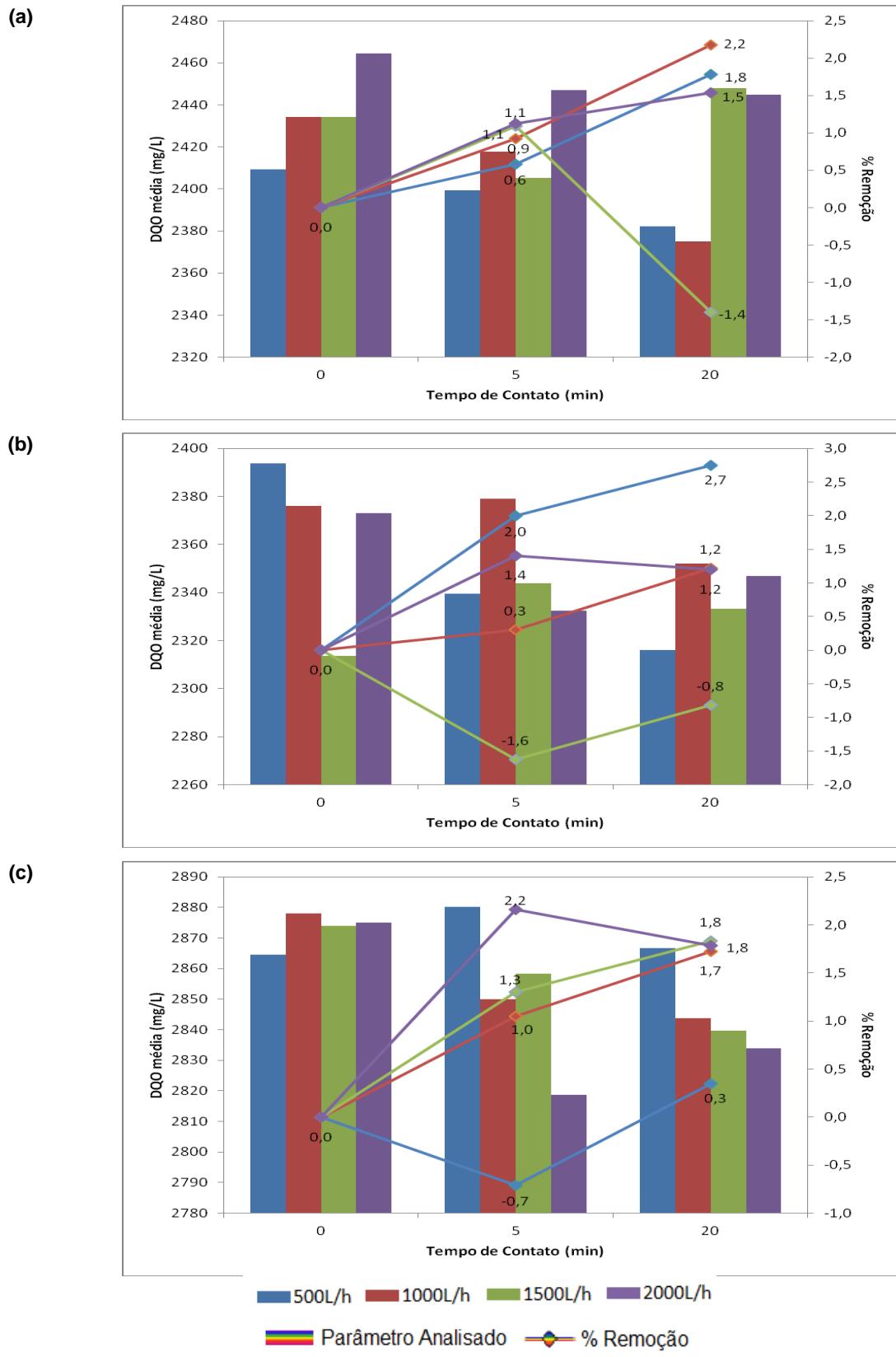
#### **4.2.3 TURBIDEZ**

Na Figura 22 são apresentados os valores médios de turbidez e a média das eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados na avaliação do arraste com oxigênio puro, para os três níveis líquidos e quatro vazões de ar afluente empregadas.

A maior eficiência de remoção de turbidez foi observada no nível líquido de 1,5 m e vazão de 2000 L/h, com 13,2% de remoção, conforme ilustra a Figura 22 (c). Ainda considerando este mesmo nível líquido e vazão de gás, para o tempo de contato de 5 minutos, a remoção de 10,4% foi próxima àquela obtida no nível líquido de 1,0 m, tempo de contato de 20 minutos e mesma vazão de gás, de 10,8%, ilustrada na Figura 22 (b) e foi superior às remoções máximas alcançadas no nível líquido de 0,5 m, ilustradas pela Figura 22 (a), de 9,8%, para vazão de 1500L/h e 9,1% para vazão de 2000L/h, ambas em 20 minutos de tempo de contato.

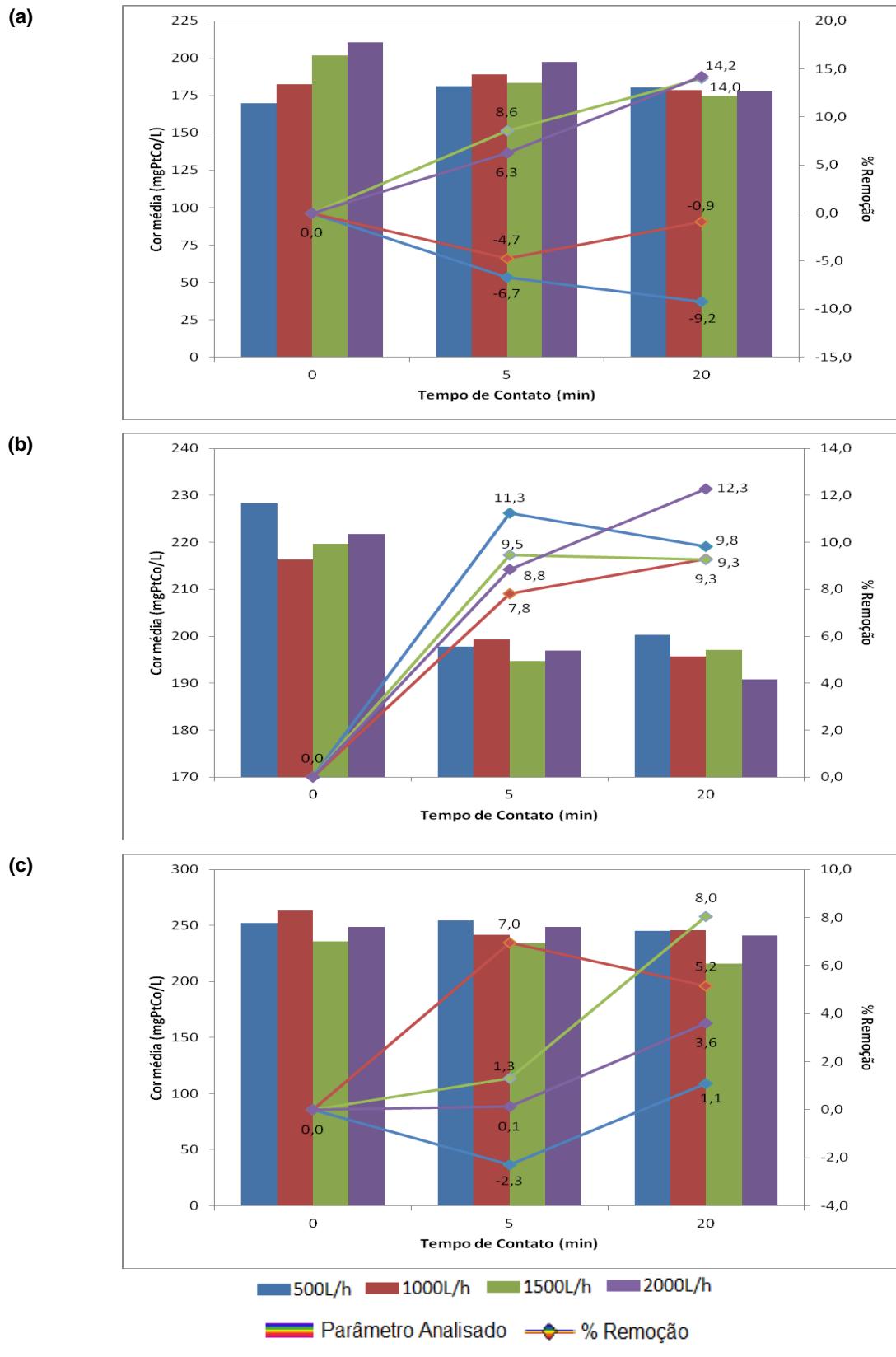
A justificativa para o comportamento oscilatório da eficiência de remoção de turbidez em função do tempo de contato é a mesma descrita no item 4.1.3.

**Figura 20 - Valores médios de DQO e eficiências de remoção, utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



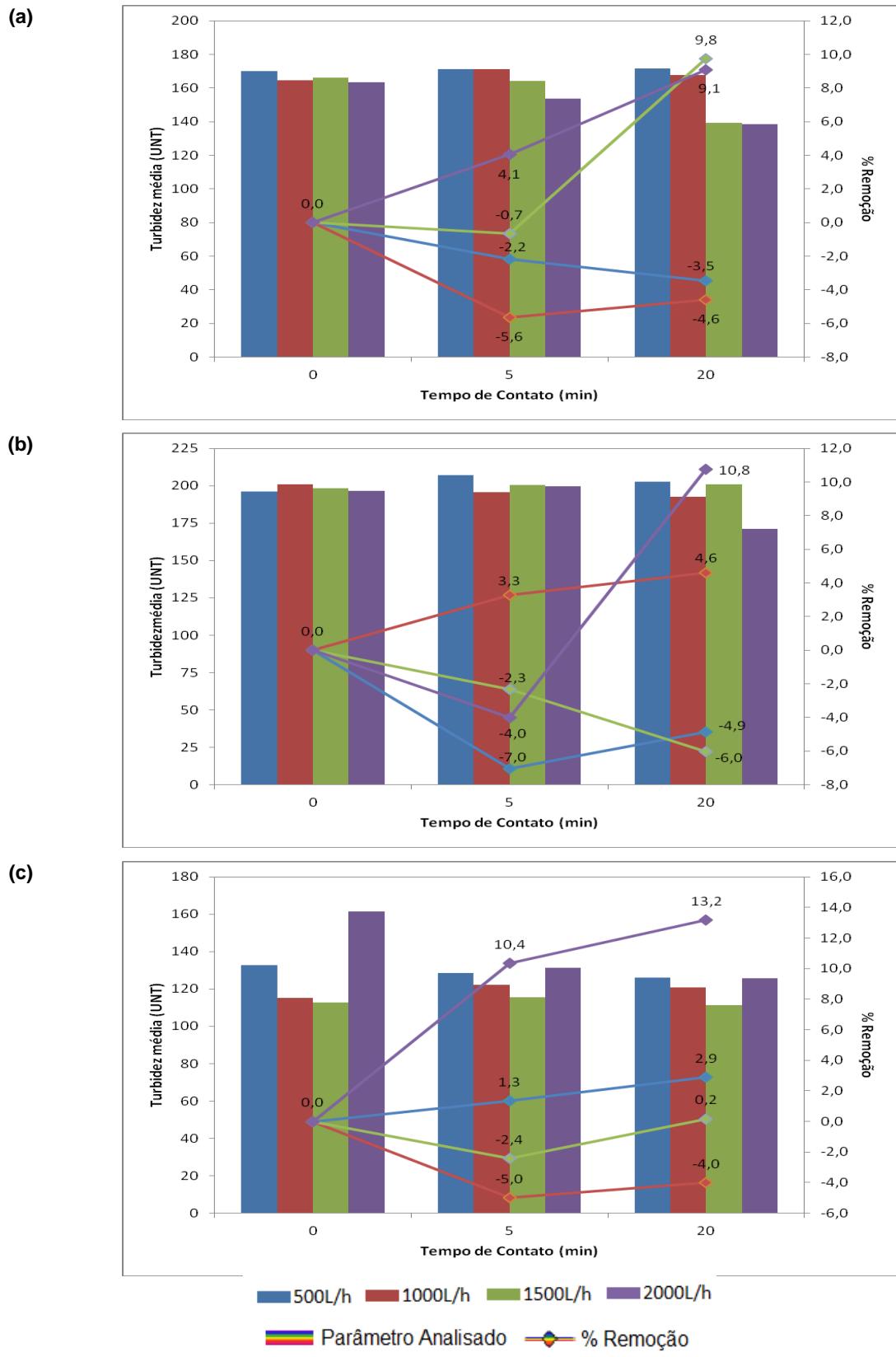
Fonte: Próprio do Autor (2014).

**Figura 21 - Valores médios de cor e eficiências de remoção, utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



Fonte: Próprio do Autor (2014).

**Figura 22 - Valores médios de turbidez e eficiências de remoção, utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



Fonte: Próprio do Autor (2014).

#### **4.2.4 ALCALINIDADE**

A Figura 23 apresenta os valores médios da alcalinidade encontrados na avaliação do arraste com oxigênio puro, para os três níveis líquidos e quatro vazões de oxigênio afluente empregadas.

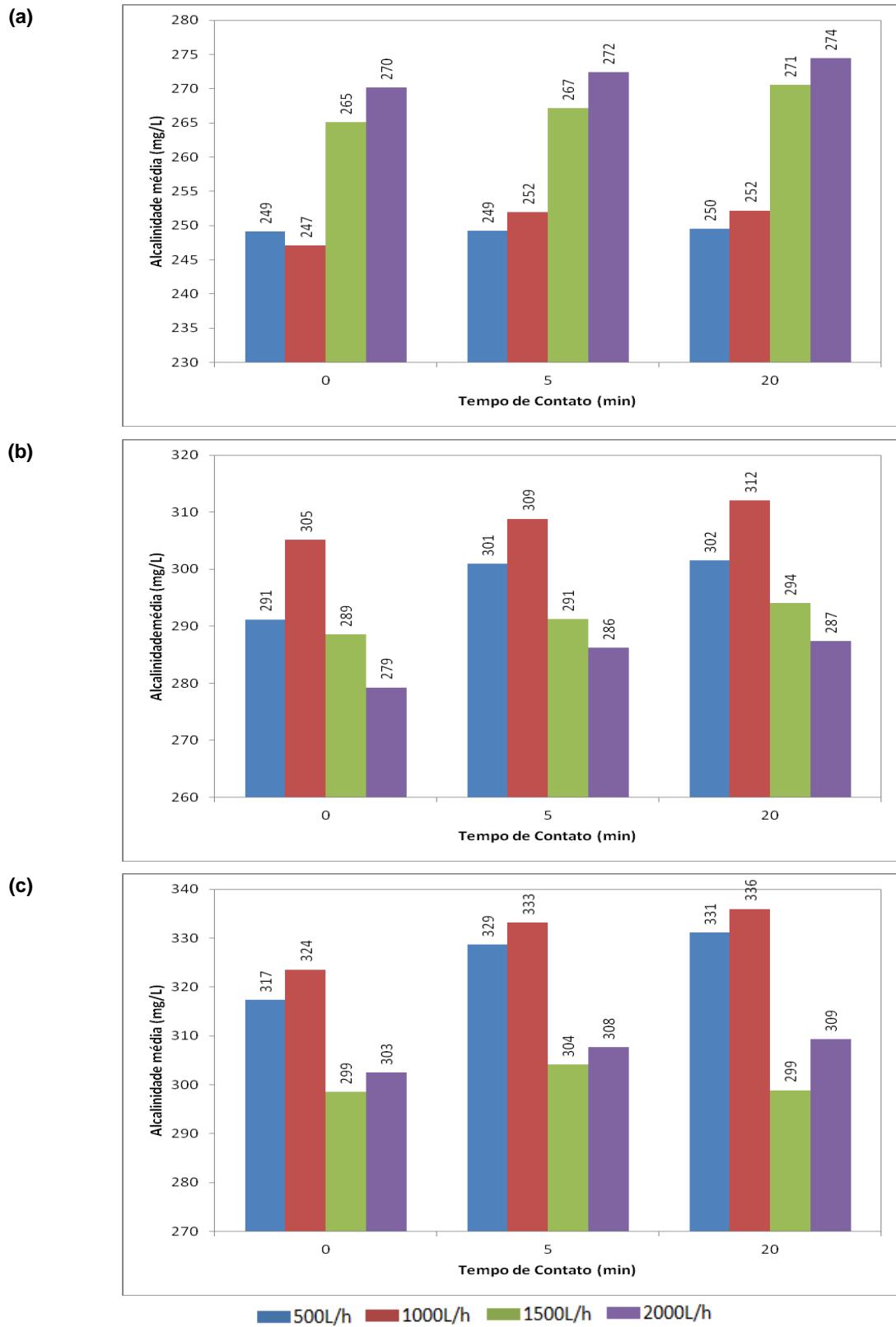
O comportamento crescente do parâmetro alcalinidade apresenta difícil interpretação para as configurações estudadas, uma vez que não foram quantificados os gases dissolvidos presentes no efluente, tais como CO<sub>2</sub> e amônia, que podem interferir no resultado.

#### **4.2.5 pH**

Os valores médios de pH encontrados nos ensaios de arraste com oxigênio puro, nas quatro vazões e três níveis líquidos empregados estão apresentados na Figura 24. Observa-se a mesma tendência de acréscimo do valor do pH em comparação aos ensaios executados com ar comprimido, apresentados no item 4.1.5.

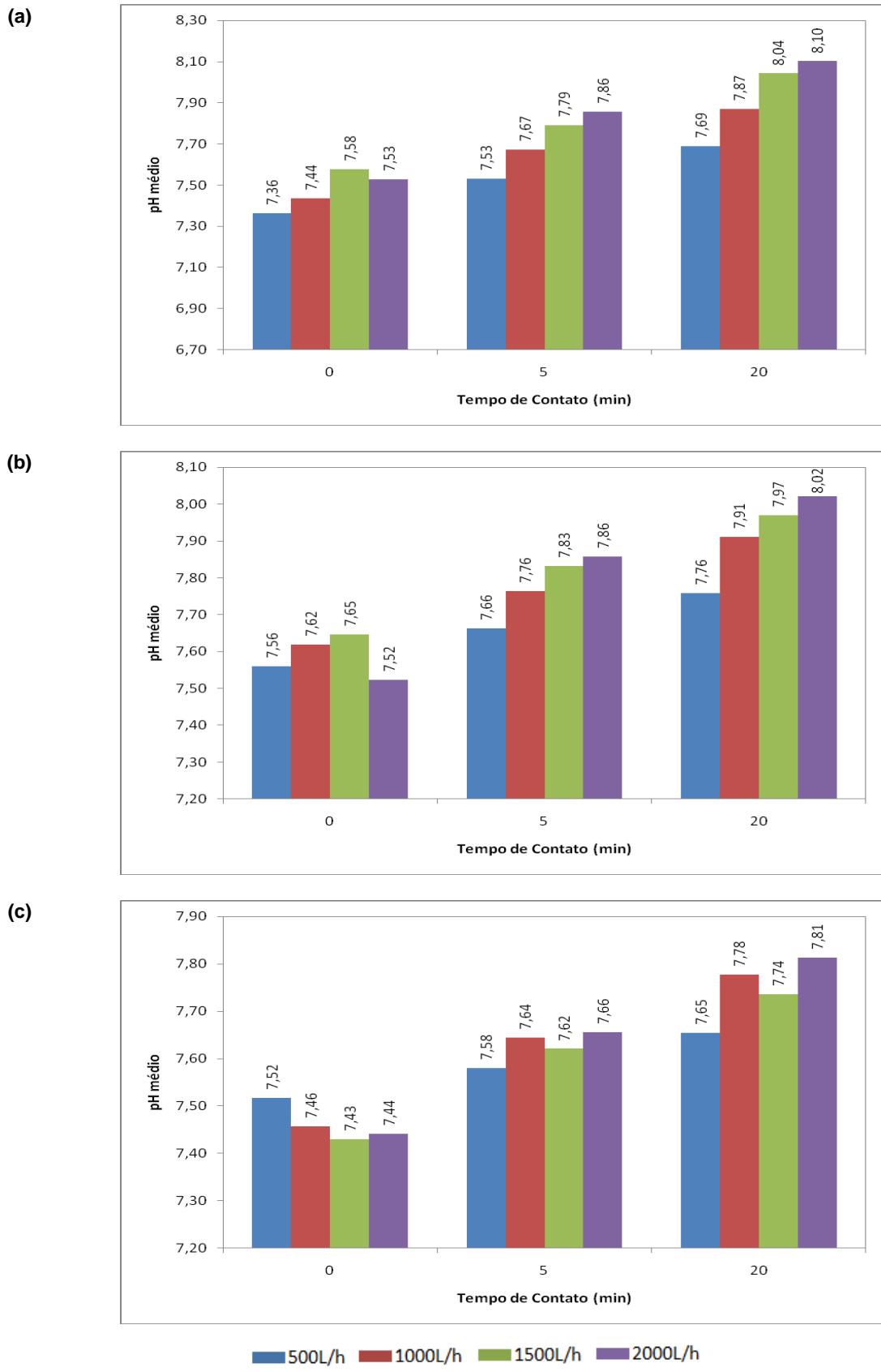
Esse aumento no valor do pH ao longo do tempo de contato pode indicar arraste de CO<sub>2</sub>, que provoca consumo de H<sup>+</sup> do meio, elevando o valor do pH. O consumo do H<sup>+</sup> do meio é provocado pelo equilíbrio químico existente entre as espécies CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> existentes (FERRAZ, 2010; PASQUALINI, 2010; SALLA, 2006; STUMM, MORGAN, 1981 apud SILVA, 2008).

**Figura 23 - Valores médios de alcalinidade e eficiências de remoção, utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

**Figura 24 - Valores médios de pH utilizando oxigênio puro, em: a) nível líquido 0,5m, b) nível líquido 1,0m, c) nível líquido 1,5m.**



**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

## 4.3 OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL

No estudo da ozonização convencional avaliou-se a variação do pH do efluente na eficiência do processo de ozonização através da realização de ensaios em pH *in natura* ( $\approx 7$ ), pH ácido ( $\approx 3$ ) e pH alcalino ( $\approx 10$ ). Os dados experimentais obtidos no processo de ozonização convencional do efluente saneante domissanitário, para os três valores de pH, estão disponibilizados no ANEXO C.

### 4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

#### 4.3.1.1 Ozonização em pH *in natura*

Nesta etapa adotou-se o pH *in natura* do efluente, ou seja, não houve nenhum ajuste antes do processo de ozonização, mantendo-se o valor do pH de saída da ETE após o tratamento físico-químico realizado na empresa.

Os valores referentes às características físico-químicas do efluente saneante domissanitário bruto (tempo de contato zero do processo de borbulhamento) utilizado na ozonização convencional em pH *in natura* estão dispostos na Tabela 4. Os valores da Tabela 4 estão relacionados a uma série de três bateladas de ensaios de ozonização, realizados conforme configurações experimentais apresentadas na Figura 13. As medidas de cada parâmetro, em cada uma das três bateladas, foram realizadas em triplicata.

**Tabela 4 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH *in natura* (valores médios).**

<b>Efluente Bruto em pH <i>in natura</i> (<math>\approx 7</math>)</b>				
<b>Parâmetros</b>	<b>Valor Médio</b>	<b>Valor Mínimo</b>	<b>Valor Máximo</b>	<b>Desvio Padrão</b>
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	667	465	783	143
Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	107	100	110	5
Turbidez (UNT)	50	36	72	16
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	168	100	244	59
pH	6,90	6,37	7,25	0,38

Fonte: Próprio do Autor (2014).

#### 4.3.1.2 Ozonização em pH ácido

Para a ozonização em pH ácido, efetuou-se o ajuste do pH do efluente para o valor de aproximadamente 3, utilizando-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (98%). O volume de ácido gasto nos ajustes, para cada um dos ensaios de ozonização, foi muito pequeno e, por esta razão, desconsiderou-se a diluição do efluente.

As características físico-químicas do efluente saneante domissanitário bruto, referente ao tempo de contato zero, na ozonização convencional em pH ácido estão dispostas na Tabela 5. Os valores apresentados nesta tabela estão relacionados a uma série de três bateladas de ensaios de ozonização, realizados conforme configurações experimentais apresentadas na Figura 13. As medidas de cada parâmetro, em cada uma das três bateladas, foram realizadas em triplicata.

**Tabela 5 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH ácido (valores médios).**

Efluente Bruto em pH ácido ( $\leq 3$ )				
Parâmetros	Valor Médio	Valor Mínimo	Valor Máximo	Desvio Padrão
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1741	741,67	3725	1403
Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	233	78	543	219
Turbidez (UNT)	122	50	189	66
pH	2,62	2,33	2,80	0,21

Fonte: Próprio do Autor (2014).

#### 4.3.1.3 Ozonização em pH alcalino

No processo de ozonização em pH alcalino, efetuou-se o ajuste do valor do pH do efluente para aproximadamente 10, utilizando-se solução de NaOH 50%. Os volumes da solução básica gastos na realização dos ajustes, em cada um dos ensaios realizados, foram muito pequenos, desprezando, portanto, a diluição do efluente.

Na Tabela 6 estão dispostos os valores referentes às características físico-químicas do efluente saneante domissanitário bruto, referente ao tempo de contato zero, na ozonização convencional em pH alcalino. Os valores da Tabela 6 referem-se a uma série de três bateladas de ensaios de ozonização, realizados conforme

configurações experimentais apresentadas na Figura 13. As medidas de cada parâmetro, em cada uma das três bateladas, foram realizadas em triplicata.

**Tabela 6 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH alcalino (valores médios).**

<b>Efluente Bruto em pH alcalino (<math>\geq 10</math>)</b>				
<b>Parâmetros</b>	<b>Valor Médio</b>	<b>Valor Mínimo</b>	<b>Valor Máximo</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	2834	753	3988	1475
<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	468	73	711	282
<b>Turbidez (UNT)</b>	438	176	599	187
<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	481	386	578	78
<b>pH</b>	10,07	9,57	10,42	0,36

Fonte: Próprio do Autor (2014).

### 4.3.2 DQO

Os valores médios de DQO, bem como a média das eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de ozonização convencional em pH *in natura* do efluente, pH ácido e pH alcalino estão apresentados na Figura 25.

Apesar da elevada capacidade oxidativa do ozônio, as configurações experimentais estudadas durante a avaliação da ozonização convencional não geraram consideráveis eficiências de remoção de DQO.

As maiores eficiências de remoção foram obtidas na ozonização em pH *in natura* e pH ácido, apresentadas na Figura 25 (a) e (b), no tempo de contato de 60 minutos, alcançando valores de 1,7%, respectivamente. Pela observação das curvas de eficiência de remoção nos gráficos apresentados, é possível perceber uma progressão melhor durante a ozonização em pH ácido, visto que as eficiências de remoção neste tratamento apresentaram aumento gradativo até o tempo de contato de 60 minutos, onde a maior remoção foi alcançada.

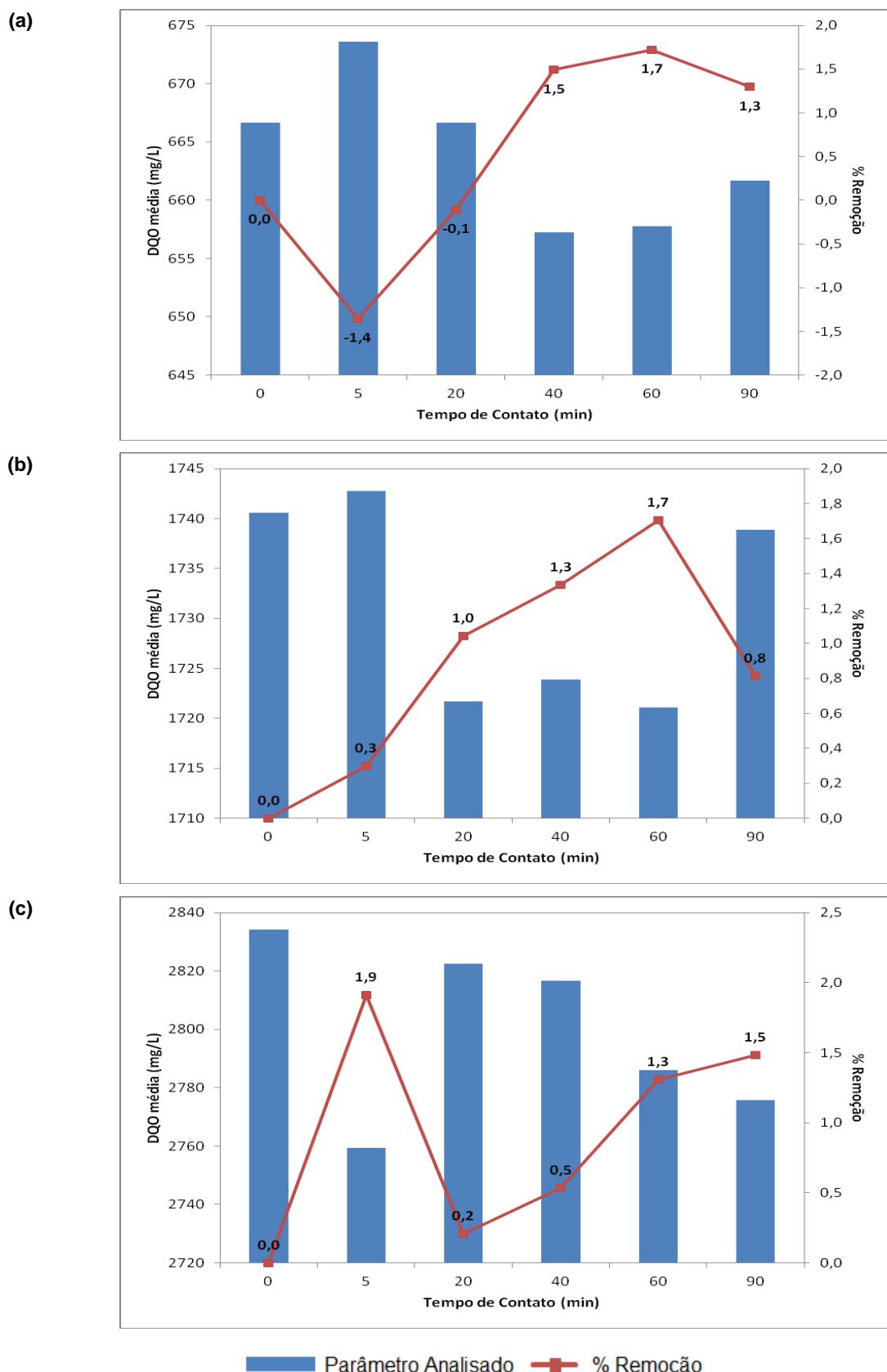
Para as duas configurações (pH *in natura* e pH ácido) houve um decréscimo na eficiência de remoção no tempo de contato de 90 minutos, em relação ao valor máximo alcançado. Este decréscimo pode estar associado ao maior tempo de exposição da matéria orgânica presente no efluente ao ozônio, propiciando maior oxidação química, com formação de compostos intermediários mais facilmente

detectáveis no ensaio de DQO. Essa observação foi feita no estudo de Nilsun (1998) onde se explica que a DQO pode aumentar durante a ozonização devido a uma mudança na estrutura química dos compostos orgânicos, que gera compostos intermediários mais facilmente oxidáveis pelo teste de DQO, acarretando aumento do parâmetro. Pasqualini (2010) também chegou a essa ponderação para os resultados obtidos em experimentos conduzidos utilizando-se  $H_2O_2$  durante seu estudo de oxidação da matéria orgânica de lixiviados de aterro sanitário por tratamento com ozônio,  $H_2O_2$  e radiação UV.

A observação de Nilsun (1998) pode explicar também, a porcentagem de menor remoção alcançada durante a ozonização convencional em pH alcalino. Como já mencionado anteriormente, o ozônio em meio ácido tende a reagir via mecanismo direto, sendo menos eficiente para a mineralização dos compostos orgânicos, e em meio alcalino, age por via radicalar e costuma ser mais eficiente na oxidação da matéria orgânica. Contudo, ao se observar a curva de remoção de DQO para o pH 10, Figura 25 (c), percebe-se que a porcentagem de remoção máxima do parâmetro, e por consequência, a porcentagem de mineralização máxima da matéria orgânica, foi menor durante este ensaio, não seguindo o comportamento apresentado em estudos da literatura da área. Neste caso, a melhor oxidação química promovida pelo pH alcalino pode ter favorecido a formação de subprodutos, já nos tempos iniciais de ozonização, que também passaram a consumir ozônio, acarretando em uma menor porcentagem de remoção final.

Ainda avaliando a ozonização conduzida em pH alcalino, observam-se médias de remoção com aumento gradativo, especialmente para os tempos de 20 a 90 minutos na curva de eficiência. A remoção máxima obtida nesse intervalo de tempo foi de 1,5%, em 90 minutos de ozonização, apresentada na Figura 25 (c). Em 5 minutos de ozonização, para este mesmo tratamento, observa-se uma porcentagem de remoção de 1,9%, sendo o valor mais alto alcançado para os três processos de tratamento estudados. Contudo, esse pico de eficiência de remoção não é representativo para a oxidação química apenas pelo ozônio, visto que ocorre oxidação da matéria orgânica por ozonização apenas até o limite de Massa DQO<sub>reduzida</sub>/Massa de O<sub>3</sub>aplicada igual a 2 (SALLA, 2006). Valores dessa razão superiores a 2 estão relacionados também ao arraste (*stripping*) de compostos químicos e não apenas a oxidação por ozônio, conforme explicado no item 2.6.

**Figura 25 - Valores médios de DQO e eficiências de remoção na ozonização convencional do efluente em: (a) pH *in natura*, (b) pH ácido e (c) pH alcalino.**



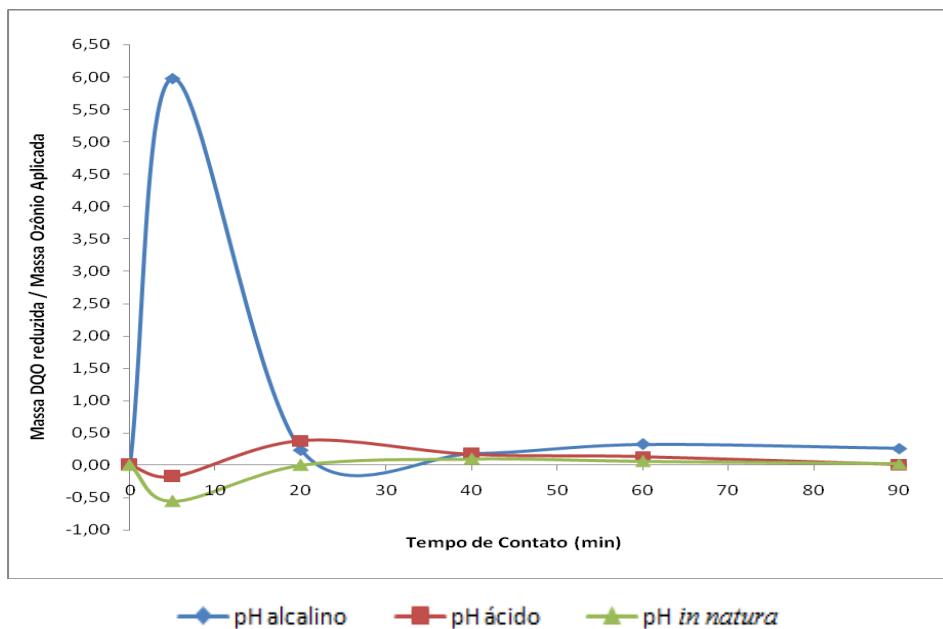
**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

No gráfico apresentado na Figura 26 pode-se observar que a razão de Massa DQO<sub>reduzida</sub>/Massa de O<sub>3</sub>aplicada, para a ozonização em pH alcalino e tempo de contato de 5 minutos, é igual a 6, evidenciando, então, que não houve apenas a oxidação por ozônio, mas também *stripping* de compostos que diminuíram o valor da DQO. Para os demais tempos de contato, nos três processos de ozonização avaliados, esta razão manteve-se sempre menor que 2, evidenciando a oxidação química da matéria orgânica apenas pelo ozônio.

Conforme apresentado no item 2.6, Wu *et al.* (1998) associaram o processo de arraste da matéria orgânica à ozonização durante estudo da oxidação por ozônio de efluente proveniente de lagoa de rejeito suíno, após a constatação da redução da concentração de diversos compostos químicos ao utilizar o nitrogênio, oxigênio e o ozônio como gases de borbulhamento.

Para o cálculo das razões Massa DQO<sub>reduzida</sub>/Massa de O<sub>3</sub>aplicada apresentadas na Figura 26, considerou-se a redução do valor da DQO nos tempos de contato avaliados e que todo o ozônio aplicado (1,8 gO<sub>3</sub>/h) foi consumido, uma vez que não foi realizada a medição da concentração de saída deste gás (*off gas*).

**Figura 26 - Massa DQO<sub>reduzida</sub>/Massa de O<sub>3</sub>aplicada em função do tempo de contato para ozonização convencional em pH *in natura*, pH ácido e pH alcalino.**



Fonte: Próprio do Autor (2014).

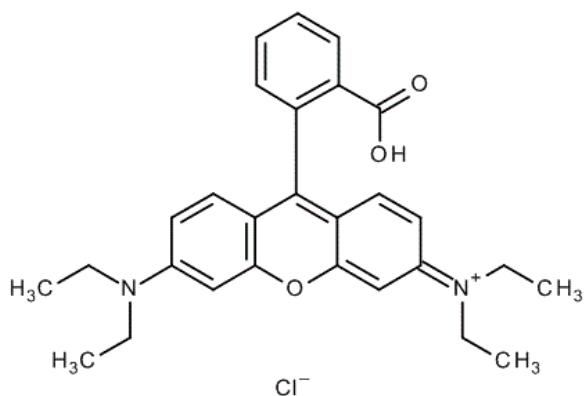
### 4.3.3 COR VERDADEIRA

A degradação dos grupos cromóforos e, por consequência, a eliminação da cor foi um dos principais objetivos ao se buscar o tratamento por ozonização do efluente saneante domissanitário. O efluente industrial gerado na produção de produtos de limpeza apresenta coloração elevada, alcançando valores máximos superiores a 700 mg PtCo/L, nos ensaios conduzidos durante a avaliação da ozonização convencional.

Os grupos cromóforos das moléculas dos corantes orgânicos são geralmente constituídos por anéis aromáticos conjugados com ligações duplas do tipo carbono-carbono (C=C), carbono-oxigênio (C=O), carbono-nitrogênio (C=N) e nitrogênio-nitrogênio (N=N). Estas ligações duplas podem ser quebradas via reação química com ozônio, dando origem a outras moléculas de menor complexidade, que não possuem a capacidade de absorver radiação na região visível do espectro eletromagnético, não apresentando, portanto, coloração (MAHMOUD, 2006). O mecanismo de remoção de cor por ozonização deve-se ao ataque específico do ozônio às ligações insaturadas e grupos cromóforos presentes na molécula de corante, tanto por via molecular quanto por via radicalar (WU *et al.*, 2004). Contudo, o ataque do ozônio aos grupos cromóforos é predominante em sua forma molecular, em pH ácido (ALMEIDA *et al.*, 2004).

A Figura 27 traz a estrutura química de um corante típico utilizado em produtos saneantes domissanitários, a Rodamina B.

**Figura 27 - Estrutura química do corante Rodamina B.**



Fonte: Merck KGaA (2014).

Para os ensaios de ozonização convencional em pH *in natura* do efluente, pH ácido e pH alcalino, obteve-se os valores médios para cor verdadeira e a média das eficiências de remoção, expressas em porcentagem, apresentados na Figura 28.

Através dos gráficos apresentados percebe-se que o tratamento por ozonização em pH *in natura*, Figura 28 (a), proporcionou a maior eficiência de remoção de cor, alcançando uma porcentagem de 54% no tempo de contato de 60 minutos. Remoções muito próximas, de 44% e 46%, foram alcançadas, considerando o mesmo tratamento, para os tempos de 40 e 90 minutos, respectivamente.

Conforme citado anteriormente, a oxidação direta de grupos cromóforos pelo ozônio é predominante em pH ácido. Contudo, a maior porcentagem de remoção alcançada durante a ozonização em pH  $\approx 3$  foi menor do que aquela alcançada em pH  $\approx 7$ , atingindo um máximo de 47,7%, no tempo de contato de 90 minutos, ilustrado na Figura 28 (b).

Neste sentido, é importante considerar o valor da média inicial da cor verdadeira para os dois tratamentos. Segundo Soares (2006), a concentração inicial de corante representa um papel importante ao se empregar o ozônio no processo de descoloração porque o tempo requerido para a descoloração da solução, bem como o consumo de ozônio, são dependentes desta concentração inicial. Os resultados experimentais obtidos pelo referido autor, durante estudo da ozonização catalítica em efluentes coloridos, mostraram que o aumento da concentração de corante de 50 para 100 mg/L fez com que a eficiência de remoção de cor diminuisse de 93% para 76%. Estes resultados foram explicados pelo aumento dos subprodutos originados pela oxidação do corante, quando sua concentração inicial aumenta, que irão consumir mais ozônio.

Para este trabalho, a média inicial da cor verdadeira na ozonização em pH ácido foi 2,2 vezes maior do que a média inicial deste parâmetro durante o estudo da ozonização em pH *in natura* (de 233 e 107 mg PtCo/L, respectivamente). Assim, a média de remoção de cor alcançada em pH ácido, de 47,7%, torna-se ainda mais representativa.

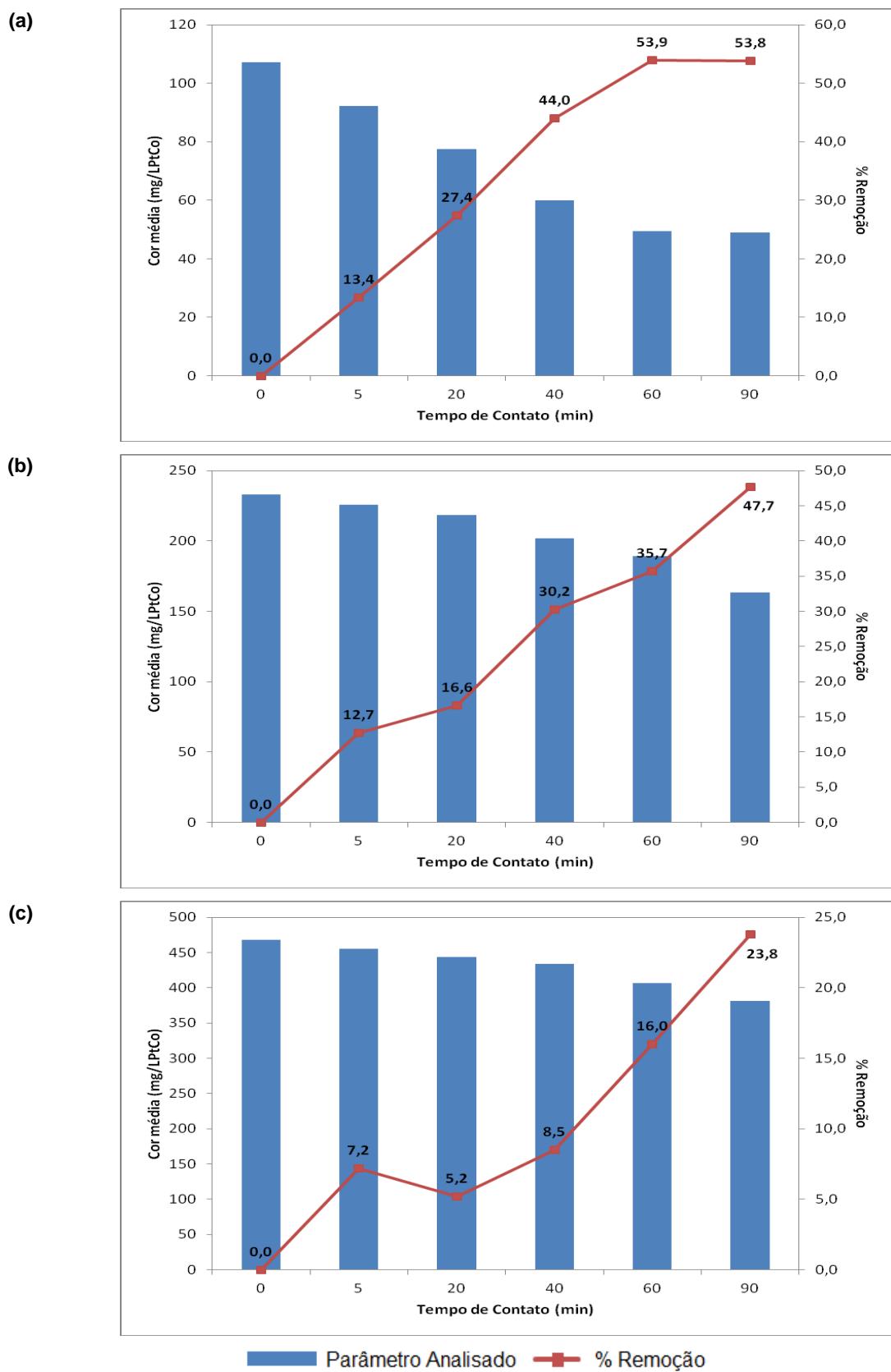
Enquanto o processo de descoloração é mais seletivo e predomina em condições ácidas, a oxidação por radicais é menos seletiva e predomina em condições básicas

(ALMEIDA *et al.*, 2004). Neste contexto, as eficiências de remoção de cor alcançadas durante a ozonização convencional em pH alcalino ( $\geq 10$ ) foram as menores obtidas quando comparadas à ozonização em pH *in natura* e pH ácido.

No tratamento em pH alcalino alcançou-se eficiência de remoção de 23,8%, para o tempo de contato de 90 minutos, apresentado na Figura 28 (c). Esta remoção foi menor, por exemplo, do que a encontrada em 20 minutos de ozonização em pH *in natura* do efluente, que foi de 27,4%. A média inicial da cor para o tratamento em pH alcalino também estava 2 vezes maior do que a concentração inicial na ozonização em pH ácido (de 468 e 233 mg PtCo/L, respectivamente), e 4,4 vezes maior do que a média inicial da cor no tratamento em pH *in natura* (de 468 e 107 mg PtCo/L, respectivamente). Ainda sim, se comparada à diminuição obtida por Soares (2006) quando a concentração inicial da cor foi dobrada, as remoções obtidas neste trabalho durante o tratamento em pH alcalino continuam sendo as mais baixas. Neste sentido, para se alcançar eficiências de remoção de cor mais elevadas no tratamento em meio básico, seria necessário aumentar a dose de ozônio aplicada ou o tempo de contato do gás com o efluente.

Quando comparadas as eficiências de remoção de DQO e cor, para os três processos de ozonização convencional avaliados, observa-se que o grau de mineralização da matéria orgânica pela oxidação com ozônio é muito menor do que o grau de descoloração obtido. Isto pode ser explicado pela rápida destruição dos grupos cromóforos na ozonização, mas também pelo fato de os subprodutos resultantes da oxidação serem de difícil mineralização.

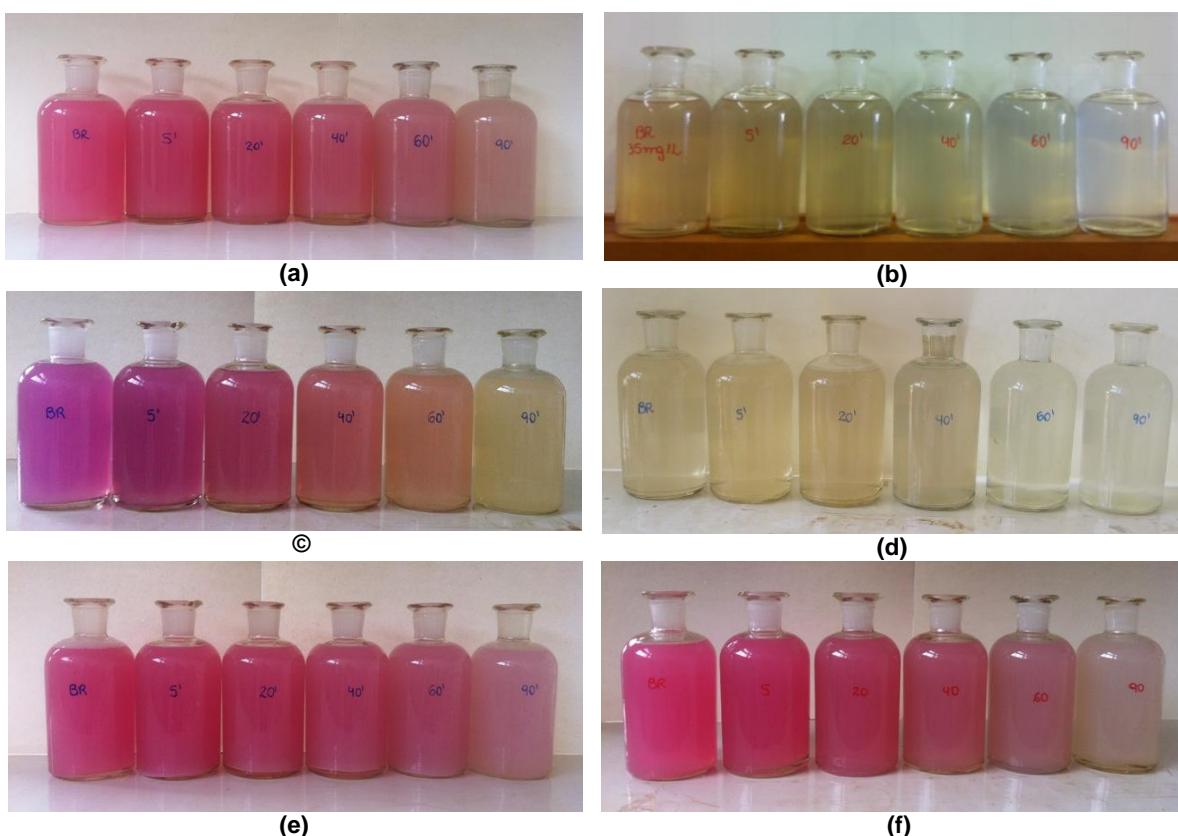
**Figura 28 - Valores médios de cor verdadeira e eficiências de remoção na ozonização convencional do efluente em: (a) pH *in natura*, (b) pH ácido e (c) pH alcalino.**



Fonte: Próprio do Autor (2014).

A Figura 29 ilustra as descolorações do efluente saneante domissanitário obtidas durante ozonização convencional nos três valores de pH analisados.

**Figura 29 - Descoloração do efluente saneante domissanitário obtida em seis ensaios diferentes de ozonização convencional em: (a) e (b) pH *in natura*, (c) e (d) pH ácido e (e) e (f) pH alcalino.**



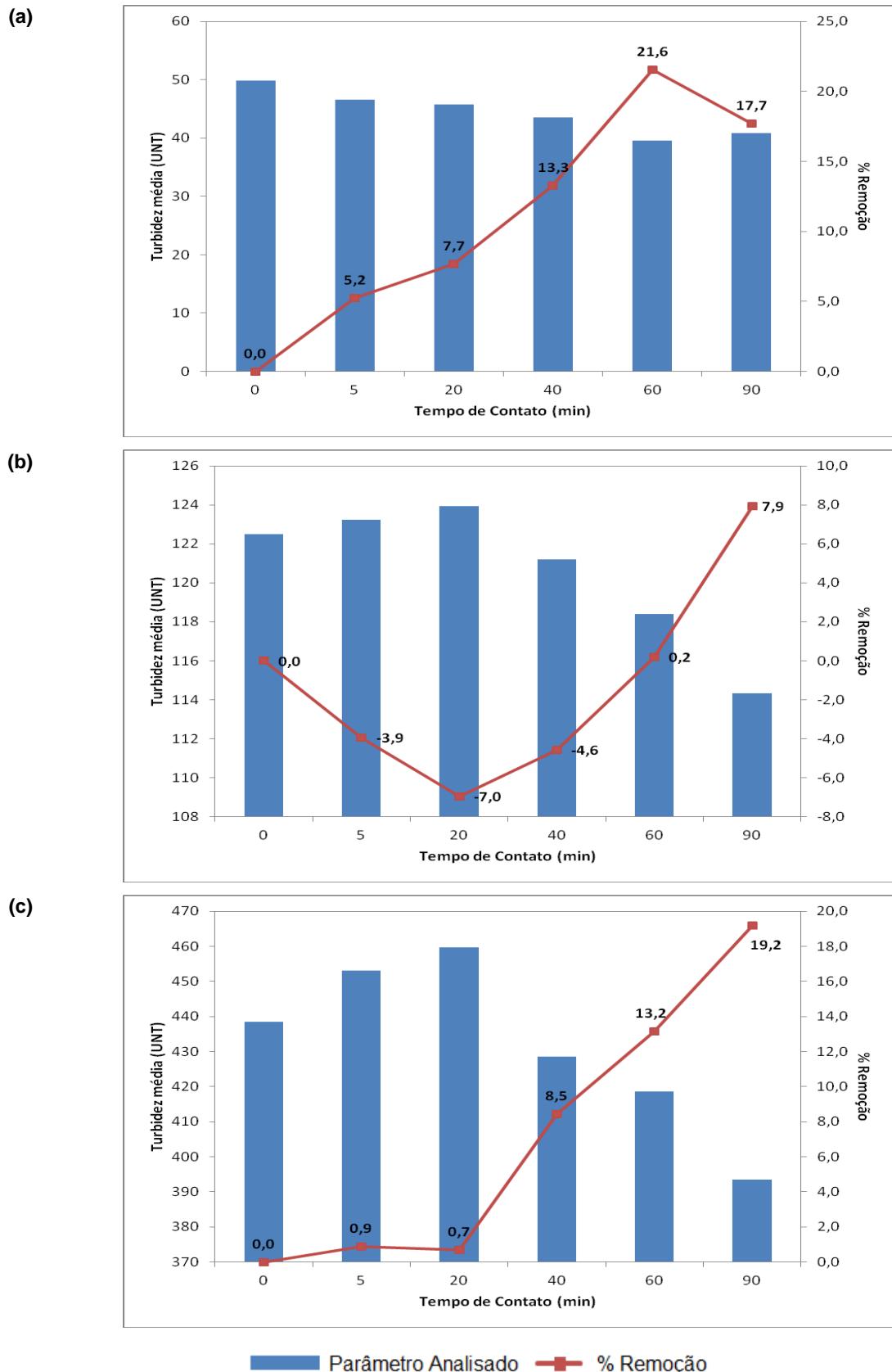
**Fonte: Próprio do Autor (2013).**

#### 4.3.4 TURBIDEZ

Os valores médios obtidos para a turbidez, bem como a média das eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de ozonização convencional em pH *in natura* do efluente, pH ácido e pH alcalino estão apresentados na Figura 30.

A maior eficiência de remoção de turbidez aconteceu no processo de ozonização convencional em pH *in natura* do efluente, no tempo de contato de 60 minutos, onde obteve-se 21,6% de remoção, apresentado na Figura 30 (a). Em porcentagem menor, a ozonização em pH alcalino alcançou 19,2% de remoção para tempo de contato de 90 minutos, conforme mostra a Figura 30 (c).

**Figura 30 - Valores médios de turbidez e eficiências de remoção na ozonização convencional do efluente em: (a) pH *in natura*, (b) pH ácido e (c) pH alcalino.**



Fonte: Próprio do Autor (2014).

A partir da curva de eficiência de remoção de turbidez em pH  $\approx 10$ , da Figura 30 (c), percebe-se que o tratamento pode ser considerado eficiente somente a partir de 20 minutos de ozonização, quando a porcentagem de remoção aumentou mais de 96% até o tempo de contato de 90 minutos. A menor remoção alcançada foi durante a ozonização em pH ácido, de apenas 7,9%, no tempo de contato de 90 minutos, da Figura 30 (b). Essa remoção ficou próxima àquela alcançada em apenas 20 minutos de ozonização em pH *in natura*, da Figura 30 (a), e foi menor que a remoção alcançada em 40 minutos de ozonização, em pH alcalino, da Figura 30 (c).

Na ozonização convencional em pH ácido houve aumento da turbidez, acarretando em porcentagens de remoção negativa, até os 40 minutos de borbulhamento, em comparação ao valor da turbidez obtido para o efluente bruto (referente ao tempo zero de contato). Ressalta-se, porém, que o efluente geralmente apresentava alta carga de material suspenso após a acidificação e isso proporcionou uma sedimentação gradual do material suspenso após o enchimento da coluna, antes do início de cada ensaio de ozonização, que fez com que os parâmetros analisados no tempo zero apresentassem valores inferiores aos medidos no tempo de contato de 5 a 40 minutos, no qual existia o revolvimento de todo o material depositado no fundo por meio do processo de borbulhamento do gás injetado pelo difusor microporoso.

As maiores remoções de turbidez associadas aos maiores tempos de contato, seguem o explicado no item 4.1.3, relacionando-se portanto, ao fato de que, nesses tempos, acontecem maiores exposições do efluente ao número de bolhas e, como consequência, a área interfacial de contato entre o material suspenso com a superfície das mesmas. Por meio da trajetória ascensional das bolhas, o material inorgânico é adsorvido às suas superfícies sendo transportado até a superfície do líquido. Neste local, dependendo do tempo de borbulhamento e da quantidade de espuma formada, o material inorgânico adsorvido mantém-se junto às espumas e, portanto, fora da massa líquida, ou, devido ao seu acúmulo na superfície da espuma, pode retornar à massa líquida. Esse retorno de material suspenso inorgânico à massa líquida pode explicar o decréscimo na eficiência de remoção de turbidez que acontece na ozonização em pH *in natura*, no tempo de contato de 90 minutos.

### 4.3.5 ALCALINIDADE

Uma característica evidente do processo de ozonização é que a alcalinidade sofre diminuição com a aplicação do ozônio (SILVA, 2008). Tal comportamento foi constatado neste estudo e os valores médios obtidos para o parâmetro estão apresentados na Figura 31. Ressalta-se que não se mediou o valor da alcalinidade na ozonização convencional em pH ácido, uma vez que o pH final de viragem da metodologia de análise encontra-se acima do valor de pH do ensaio.

A variação do valor de alcalinidade na ozonização convencional pode estar associada ao *stripping* de CO<sub>2</sub>, que remove alcalinidade referente a carbonatos. No processo de arraste do CO<sub>2</sub>, formado pela reação do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> como íon terminador da decomposição do ozônio, acontece a remoção do CO<sub>2</sub> do meio líquido para a atmosfera. Como as espécies HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> estão presentes em equilíbrio no meio líquido, o consumo do carbonato acarreta no consumo do bicarbonato através do deslocamento do equilíbrio químico.

As reações de terminação da decomposição do ozônio, que evidenciam o consumo do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e a formação do CO<sub>2(g)</sub>, estão apresentadas nas Equações 12, 13 (HOFFMAN; ANDREWS, 2006) e 14 (DEZOTTI *et al.*, 2008).

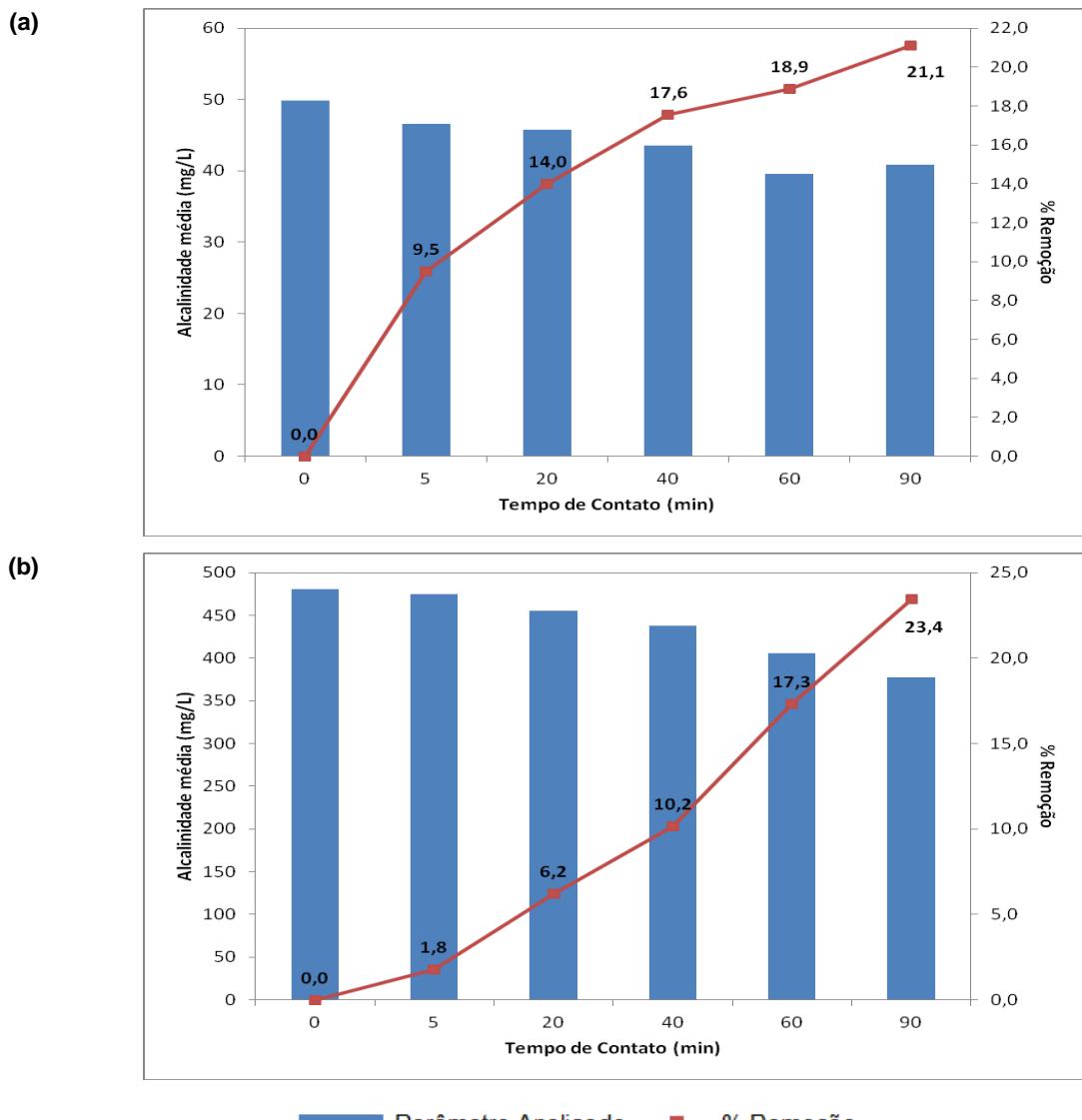


Nas quais: •OH é o radical hidroxila; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> é o íon bicarbonato; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> é o íon carbonato; OH<sup>-</sup> é a hidroxila; •CO<sub>3</sub><sup>-</sup> é o radical carbonato; O<sub>3</sub> é o ozônio molecular; O<sub>2</sub> é oxigênio molecular; CO<sub>2</sub> é o gás carbônico e •O<sub>2</sub><sup>-</sup> é o radical hiperóxido.

Nos ensaios de ozonização convencional em pH *in natura* e pH alcalino obteve-se maior diminuição do valor do parâmetro, alcançando 23,4% de redução de alcalinidade, em tempo de contato de 90 minutos, apresentada na Figura 31 (b). Porém, a redução alcançada em pH *in natura* do efluente, para o mesmo tempo de contato, foi muito próxima ao tratamento em pH alcalino, alcançando-se 21,1% de redução, ilustrada na Figura 31 (a). Para os demais tempos de contato, as reduções alcançadas na

ozonização em pH *in natura* do efluente foram sempre superiores àquelas alcançadas nos mesmos tempos de contato, durante a ozonização em pH  $\geq 10$ .

**Figura 31 - Valores médios de alcalinidade e eficiências de remoção na ozonização convencional do efluente em: (a) pH *in natura* e (b) pH alcalino.**



Fonte: Próprio do Autor (2014).

#### 4.3.6 pH

O pH é um parâmetro de extrema importância no processo de ozonização. Como já mencionado, o valor do pH influencia diretamente na via de atuação do ozônio (molecular ou radicalar), influenciando nas porcentagens de remoção dos demais itens avaliados. Para os ensaios de ozonização convencional em pH *in natura* do efluente, pH ácido e pH alcalino, foram encontrados os valores de pH máximos, mínimos e

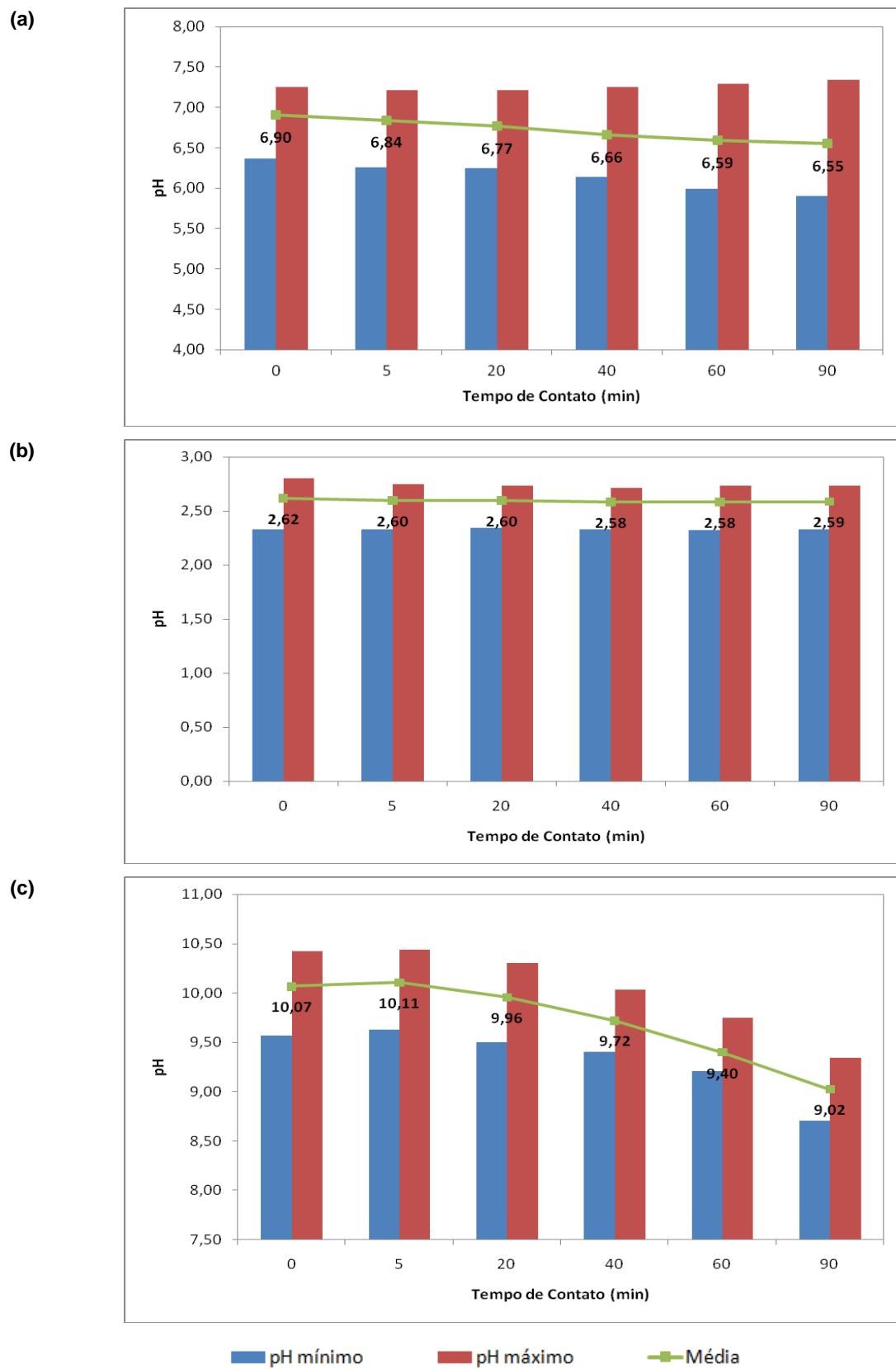
médios apresentados na Figura 32.

Conforme dados da literatura (FERRAZ, 2010; PASQUALINI, 2010; SALLA, 2006; STUMM, MORGAN, 1981 *apud* SILVA, 2008), que houvesse um aumento dos valores de pH ao longo dos tempos de contato avaliados. Isso porque, como explicado no item 4.3.5, a remoção de alcalinidade na ozonização convencional pode estar associada ao *stripping* de CO<sub>2</sub>, que remove alcalinidade referente a carbonatos, e também provoca consumo do íon H<sup>+</sup> do meio. Esse consumo de H<sup>+</sup>, é provocado pelo equilíbrio químico existente entre CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e gera aumento dos valores de pH. Contudo, observou-se que os valores de pH, para os três processos avaliados, se mantiveram constantes ou sofreram diminuição ao longo da ozonização, não satisfazendo o comportamento esperado.

Soares (2006), no estudo da ozonização de soluções com corantes, também observou que o valor do pH diminuía ao longo tempo de contato até atingir um estado estacionário, indicando a geração de subprodutos de natureza ácida resultantes da oxidação do corante por ozônio. Mahmoud (2006), em seu estudo da degradação do corante Preto Remazol B, também observou que os produtos da degradação formados pela oxidação via radical hidroxila (geralmente ácidos carboxílicos) tendem a diminuir o pH da solução durante o tratamento.

A observação de Mahmoud (2006) pode explicar, por exemplo, o fato de que, neste trabalho, o pH se manteve praticamente constante durante a ozonização em pH ácido, pois não existe a formação dos radicais hidroxila e nem a formação de subprodutos ácidos, bem como teve diminuição mais acentuada durante a ozonização em pH alcalino, onde a oxidação química por radicais hidroxila, que gera subprodutos ácidos, foi a via atuante.

**Figura 32 - Valores máximos, mínimos e médios de pH durante a ozonização convencional do efluente em: (a) pH *in natura*, (b) pH ácido e (c) pH alcalino.**



Fonte: Próprio do Autor (2014).

## 4.4 OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

Todos os ensaios conduzidos durante a avaliação da ozonização catalítica foram realizados com a mesma matriz de efluente saneante domissanitário, coletada em um único dia, a fim de se comparar as eficiências de remoção entre os diferentes processos de tratamento. Os dados experimentais obtidos no processo de ozonização catalítica do efluente saneante domissanitário estão disponibilizados no ANEXO D.

No estudo da ozonização catalítica homogênea avaliou-se os efeitos da adição dos íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , adicionados ao efluente sob a forma de sais solúveis. Nesta etapa adotou-se o pH ácido do efluente ( $\approx 3$ ), pois a utilização de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em processos de ozonização catalítica é restringida a meios ácidos, uma vez que em valores superiores de pH, ocorre a precipitação deste íon (ASSALIN; DÚRAN, 2007). Assim, a utilização de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  como catalisadores do processo de ozonização foi feita sob as mesmas condições.

Para a ozonização catalítica heterogênea avaliou-se a adição de carvão ativado em pó ao efluente a ser tratado, nas proporções de 1 g/L e 2 g/L, considerando o pH alcalino do efluente, visto que Béltran *et al.* (2002) mostraram que a presença do carvão ativado no meio reacional acelera a decomposição do ozônio em radical hidroxila, especialmente para valores de pH maiores que 6.

Após as coletas das amostras, em cada um dos tempos de contato avaliados, filtrou-se a alíquota coletada em papel de filtro qualitativo para remoção do carvão.

Como o equipamento gerador de ozônio utilizado neste estudo foi cedido por empréstimo, não houve tempo hábil para a repetição dos ensaios de ozonização catalítica no efluente saneante domissanitário. Também, a fim de se agilizar os ensaios para cada sistema testando-se, assim, um maior número de catalisadores, os parâmetros alcalinidade e turbidez foram descartados.

## 4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

### 4.4.1.1 Sistema Homogêneo com $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Mn}^{2+}$

Na avaliação da ozonização catalítica homogênea utilizando  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , adicionou-se, isoladamente, 50 mg/L do íon metálico ao efluente, utilizando-se os sais  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ressalta-se que esta concentração refere-se ao íon metálico livre e que cada uma das espécies metálicas foi empregada separadamente no processo de ozonização. De modo a se comparar os valores obtidos nestes processos, fez-se também uma batelada de ozonização convencional em pH ácido para o mesmo efluente utilizado nos ensaios catalíticos.

Os valores referentes às características físico-químicas da amostra de efluente bruto (referente ao tempo de contato zero), para cada um dos processos de ozonização avaliados nesta etapa, estão dispostos na Tabela 7. Os valores da Tabela 7 relacionam-se a apenas uma batelada de ensaio de ozonização para cada metal catalisador, seguida conforme configurações experimentais apresentadas na Figura 14. As medidas de cada parâmetro, para cada um dos ensaios, foram realizadas em triplicata.

**Tabela 7 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado para avaliação da ozonização catalítica homogênea em comparação com a ozonização convencional.**

Parâmetros	$\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{O}_3/\text{pH3}$
DQO (mg $\text{O}_2/\text{L}$ )	990	994	994	981
Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	65	211	50	49
pH	2,98	2,71	2,30	2,99

Fonte: Próprio do Autor (2014).

Como a matriz de efluente utilizada foi a mesma durante todos os ensaios apresentados na Tabela 7, percebe-se que não houve grandes alterações no valor da DQO das amostras brutas, mesmo depois da adição dos íons metálicos ao efluente, em cada processo de ozonização. As variações nos valores de pH aconteceram em virtude da adição em excesso do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por erro experimental. Já no parâmetro cor observaram-se grandes alterações dos valores iniciais, para alguns procedimentos avaliados, indicando que algumas espécies metálicas pioraram a

qualidade inicial do efluente, aumentando consideravelmente o valor deste parâmetro.

#### 4.4.1.2 Sistema Heterogêneo com Carvão Ativado

Na avaliação da ozonização catalítica heterogênea utilizou-se carvão ativado (CA) em pó, nas proporções de 1 g CA/L e 2 g CA/L de efluente. A fim de se comparar os valores obtidos nestes processos, fez-se também uma batelada de ozonização convencional em pH alcalino no efluente utilizado nos ensaios catalíticos.

Os valores referentes às características físico-químicas do efluente bruto (referente ao tempo de contato zero), para cada um dos processos de ozonização catalítica heterogênea, estão dispostos na Tabela 8. Os valores da Tabela 8 relacionam-se a apenas uma batelada de ensaio de ozonização, para cada concentração de carvão ativado utilizada, seguida conforme configurações experimentais apresentadas na Figura 14. As medidas de cada parâmetro, para cada um dos ensaios, foram realizadas em triplicata.

**Tabela 8 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado para avaliação da ozonização catalítica heterogênea em comparação com a ozonização convencional.**

Parâmetros	O <sub>3</sub> /pH10/CA1g/L	O <sub>3</sub> /pH10/CA2g/L	O <sub>3</sub> /pH10
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1025	1019	985
Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	29	22	49
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	695	561	não lida
pH	9,70	9,60	9,67

**Fonte:** Próprio do Autor (2014).

Pela Tabela 8 é possível perceber que houve pequenas alterações nos valores de DQO inicial dos ensaios, contudo, tais diferenças podem estar associadas ao tempo de armazenamento do efluente a ser tratado, de um ensaio para o outro. Em relação à cor, como o carvão ativado apresenta ótima propriedade adsorvente, é possível perceber porcentagens de remoções nas amostras brutas de 42,6% e 56%, para os sistemas com 1 g CA/L e 2 g CA/L, respectivamente, quando comparadas à amostra de efluente bruto, sem adição de carvão. Ressalta-se que tais remoções foram altas mesmo com o tempo de contato reduzido entre o carvão ativado e as amostras brutas, cujo contato existiu apenas na mistura do carvão ao efluente a ser tratado,

no bombeamento da mistura até a coluna, na coleta da amostra bruta e na filtração em papel de filtro qualitativo.

#### 4.4.2 DQO

Os valores de DQO e as eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de ozonização catalítica homogênea, ozonização catalítica heterogênea, bem como os ensaios comparativos de ozonização convencional em pH ácido e alcalino, estão apresentados na Figura 33.

Embora vários estudos mostrem a aplicação das novas vertentes dos processos de ozonização catalítica homogênea e heterogênea como metodologias bastante promissoras na mineralização de compostos orgânicos, aumentando consideravelmente a capacidade oxidativa do ozônio, as configurações experimentais admitidas durante a avaliação da ozonização catalítica, neste estudo, não geraram grandes eficiências de remoção de DQO, ainda que tenha sido observado um aumento na eficiência de remoção destes métodos em comparação às configurações de ozonização convencional avaliadas.

A maior porcentagem de remoção alcançada durante o estudo da ozonização catalítica foi no sistema homogêneo O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>3+</sup>, de 7,5%, Figura 33 (c); seguido por uma remoção de 5,5% no sistema heterogêneo O<sub>3</sub>/pH10/CA2g/L, Figura 33 (g); 4,4% no sistema homogêneo O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>2+</sup>, Figura 33 (b); 2,8% no sistema homogêneo O<sub>3</sub>/pH3/Mn<sup>2+</sup>, Figura 33 (g); e por fim, 1,8% obtido no sistema heterogêneo O<sub>3</sub>/pH10/CA1g/L, Figura 33 (f), todos para o tempo de contato de 90 minutos. Para a mesma matriz, no mesmo tempo de contato, a ozonização convencional em pH ácido alcançou eficiência de remoção de 1,5%, Figura 33 (a) e a ozonização convencional em pH alcalino, 1,4%, Figura 33 (e).

Em relação à atuação dos íons de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, Mahmoud (2006) também comparou o efeito de ambos estados de oxidação deste metal na oxidação do corante Preto Remazol B, obtendo melhores porcentagens de mineralização da matéria orgânica quando empregado o Fe<sup>3+</sup> como catalisador do processo de oxidação por ozônio. Como na configuração O<sub>3</sub>/pH3/metal o Fe<sup>2+</sup> é rapidamente oxidado a Fe<sup>3+</sup>, o autor

supôs que o  $\text{Fe}^{3+}$  seja a espécie responsável por catalisar a decomposição do ozônio em ambos os sistemas (MAHMOUD, 2006).

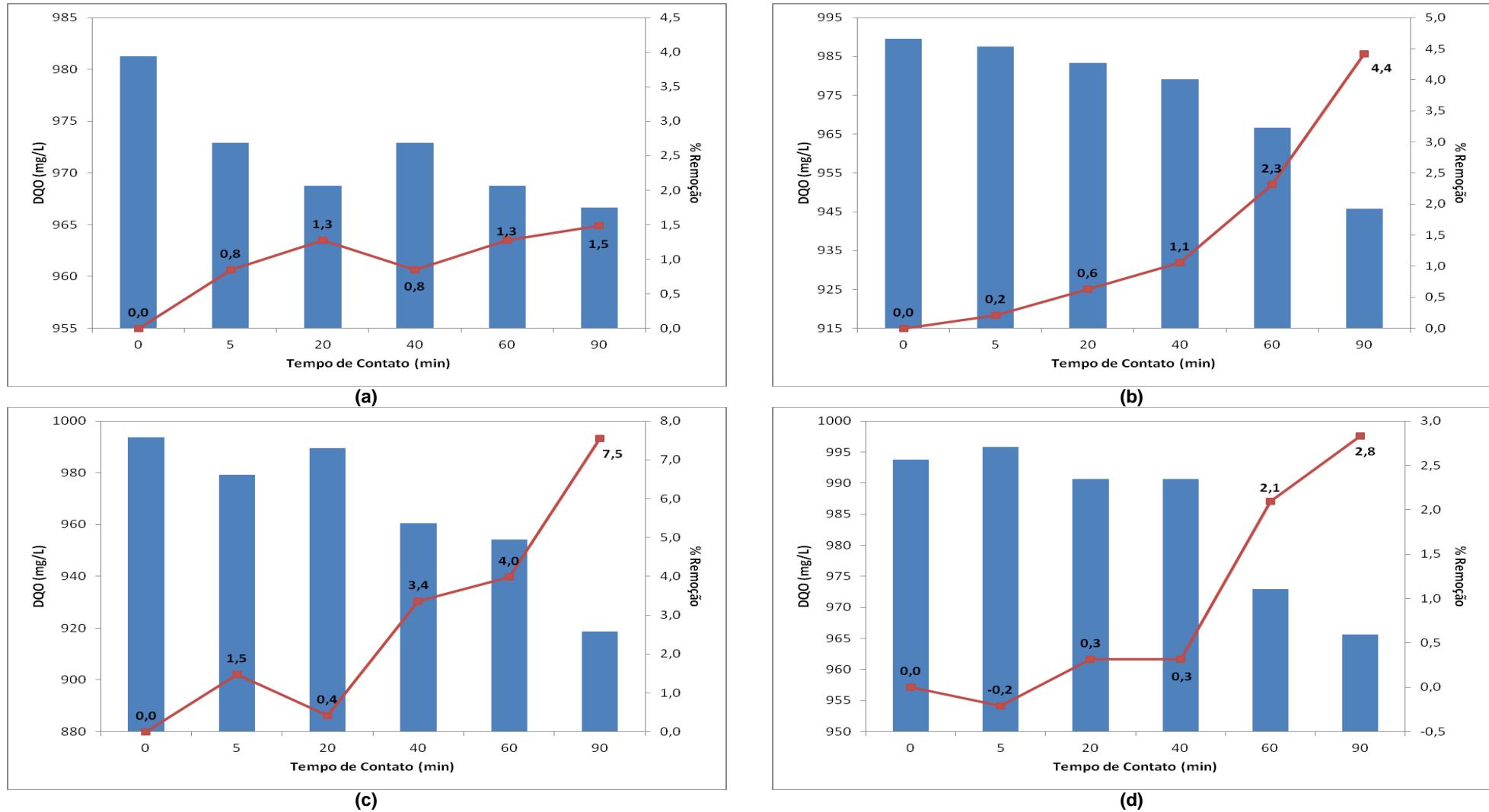
Em relação às baixas porcentagens de mineralização alcançadas, Arslan *et al.* (2000) *apud* Assalin *et al.* (2006) e Garcia (2013), no estudo da eficiência da ozonização catalítica através dos sistemas  $\text{O}_3/\text{pH}3/\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{O}_3/\text{pH}7,5/\text{H}_2\text{O}_2$  na remoção de cor e DQO de um efluente têxtil sintético, também obtiveram baixas remoções de matéria orgânica, quantificadas pelo COT, de 6% e 11%, para os dois processos, respectivamente. O efeito da adição do metal como catalisador pode ter sido occultado pela complexidade da matriz estudada, resultando em vários efeitos competitivos envolvendo os radicais hidroxila formados (ARSLAN *et al.*, 2000 *apud* ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006; GARCIA, 2013).

Também, Béltran *et al.* (2005) utilizaram a ozonização convencional, a ozonização catalítica homogênea com  $\text{Fe}^{3+}$  e a ozonização catalítica heterogênea com  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a degradação de ácido oxálico, alcançando baixas porcentagens de remoção do ácido, de 1,8%, 7% e 30%, respectivamente, para os três métodos de análise.

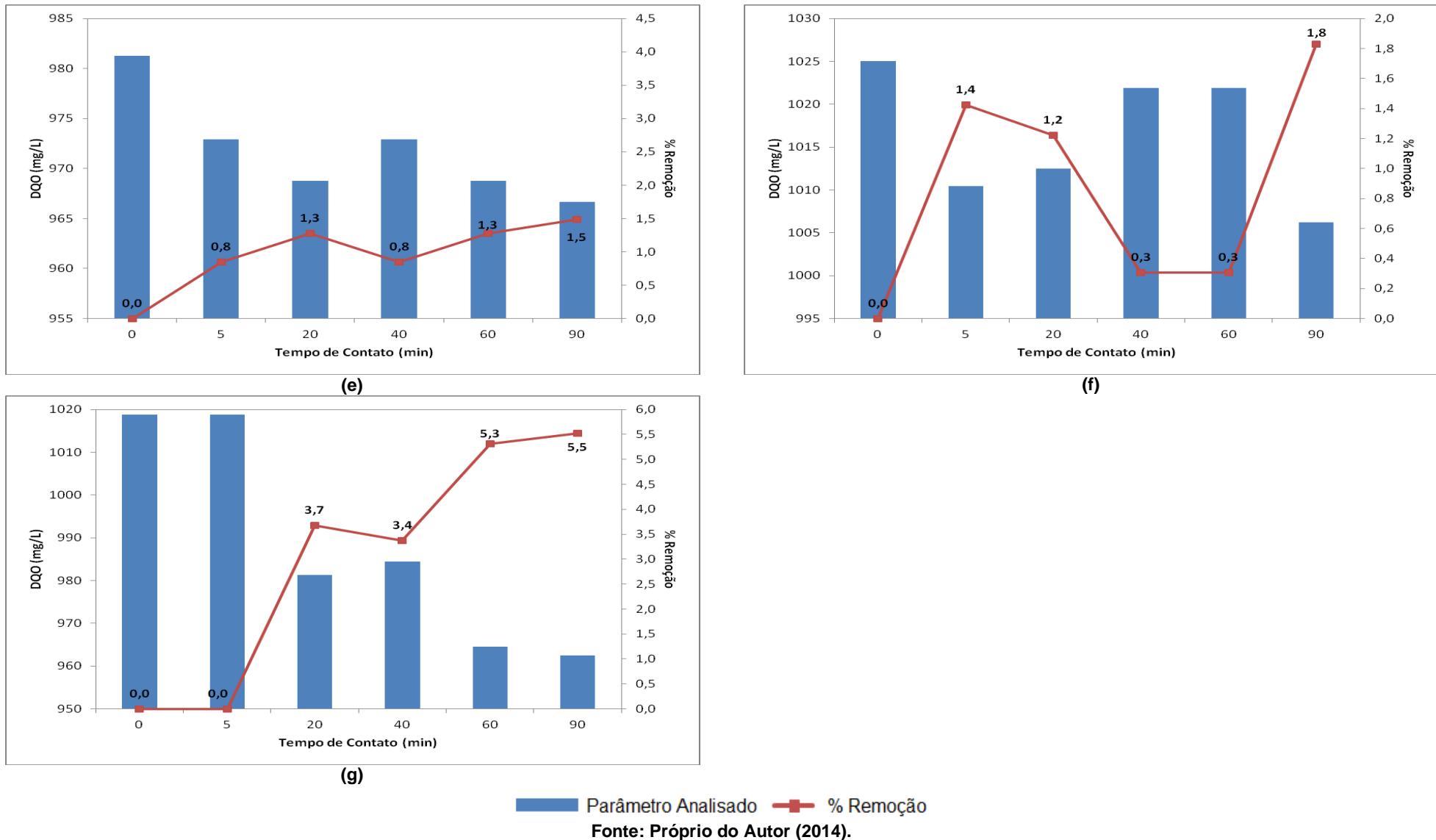
Em relação à utilização do carvão ativado, sua alta capacidade adsorptiva e sua atividade catalítica para decomposição do ozônio foi relatada por Faria, Órfão e Pereira (2005), considerando-o altamente eficaz na remoção de compostos orgânicos via ozonização.

Contudo, a menor remoção de DQO obtida nos ensaios de ozonização catalítica, neste estudo, foi no sistema heterogêneo  $\text{O}_3/\text{pH}10/\text{CA}1\text{g/L}$ . Essa baixa remoção pode estar associada ao alto teor de matéria orgânica do efluente, que satura rapidamente a superfície do carvão em virtude de sua propriedade adsorvente, prejudicando o processo catalisador na mineralização dos compostos orgânicos. Uma dose maior de carvão ativado, de 2 g/L de efluente, já representou a segunda maior remoção de DQO.

**Figura 33 - Valores de DQO e eficiências de remoção para: (a) O<sub>3</sub>/pH3; (b) O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>2+</sup>; (c) O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>3+</sup>; (d) O<sub>3</sub>/pH3/Mn<sup>2+</sup>; (e) O<sub>3</sub>/pH10; (f) O<sub>3</sub>/pH10/CA1g/L e (g) O<sub>3</sub>/pH10/CA2g/L.**

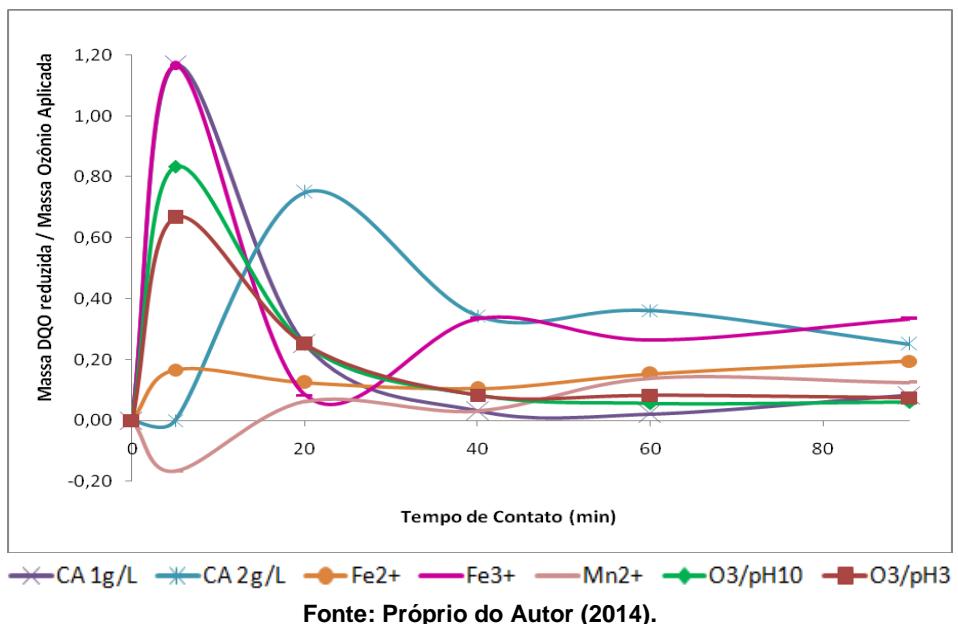


(continua)



Através dos gráficos apresentados na Figura 34 observa-se que a proporção Massa DQO<sub>reduzida</sub>/Massa de O<sub>3</sub>aplicada para todos os ensaios de ozonização catalítica foram menores que 2, indicando que a remoção de matéria orgânica foi exclusivamente através da oxidação química pelo ozônio. De acordo com Salla (2006) ocorre oxidação da matéria orgânica por ozonização até o limite desta razão igual a 2. Para o cálculo das razões Massa DQO<sub>reduzida</sub>/Massa de O<sub>3</sub>aplicada apresentadas no gráfico, considerou-se que todo o ozônio aplicado (1,8 g O<sub>3</sub>/h) durante o processo de ozonização foi consumido, uma vez que não foi realizada a medição da concentração de saída deste gás (*off gas*).

**Figura 34 - Massa DQO<sub>reduzida</sub>/Massa O<sub>3</sub>aplicada em função do tempo de contato na ozonização catalítica.**



#### 4.4.3 COR VERDADEIRA

Os valores de cor e as eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de ozonização catalítica homogênea, ozonização catalítica heterogênea e ozonização convencional em pH ácido e alcalino (para comparação) estão apresentados na Figura 35.

A maior eficiência de remoção de cor obtida neste estudo foi alcançada no sistema O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>3+</sup>, atingindo 58,9% de remoção, apresentado na Figura 35 (c). Essa remoção foi atingida, entretanto, apenas em 90 min de tratamento, sendo que,

durante os primeiros 40 minutos de tratamento houve piora na qualidade do efluente, observado pelas porcentagens de remoção negativas.

A remoção de cor de 50%, alcançada no sistema  $O_3/pH3/Mn^{2+}$ , da Figura 35 (d), foi muito próxima daquela alcançada durante a ozonização convencional em pH ácido, de 50,7%. No sistema  $O_3/pH3/Fe^{2+}$ , da Figura 35 (b), alcançou-se remoção de cor 30,9%, nos primeiros 5 minutos de tratamento, contudo, essa remoção não foi constante e houve considerável piora na qualidade do efluente, observado pelas porcentagens de remoção negativas obtidas até a finalização do ensaio.

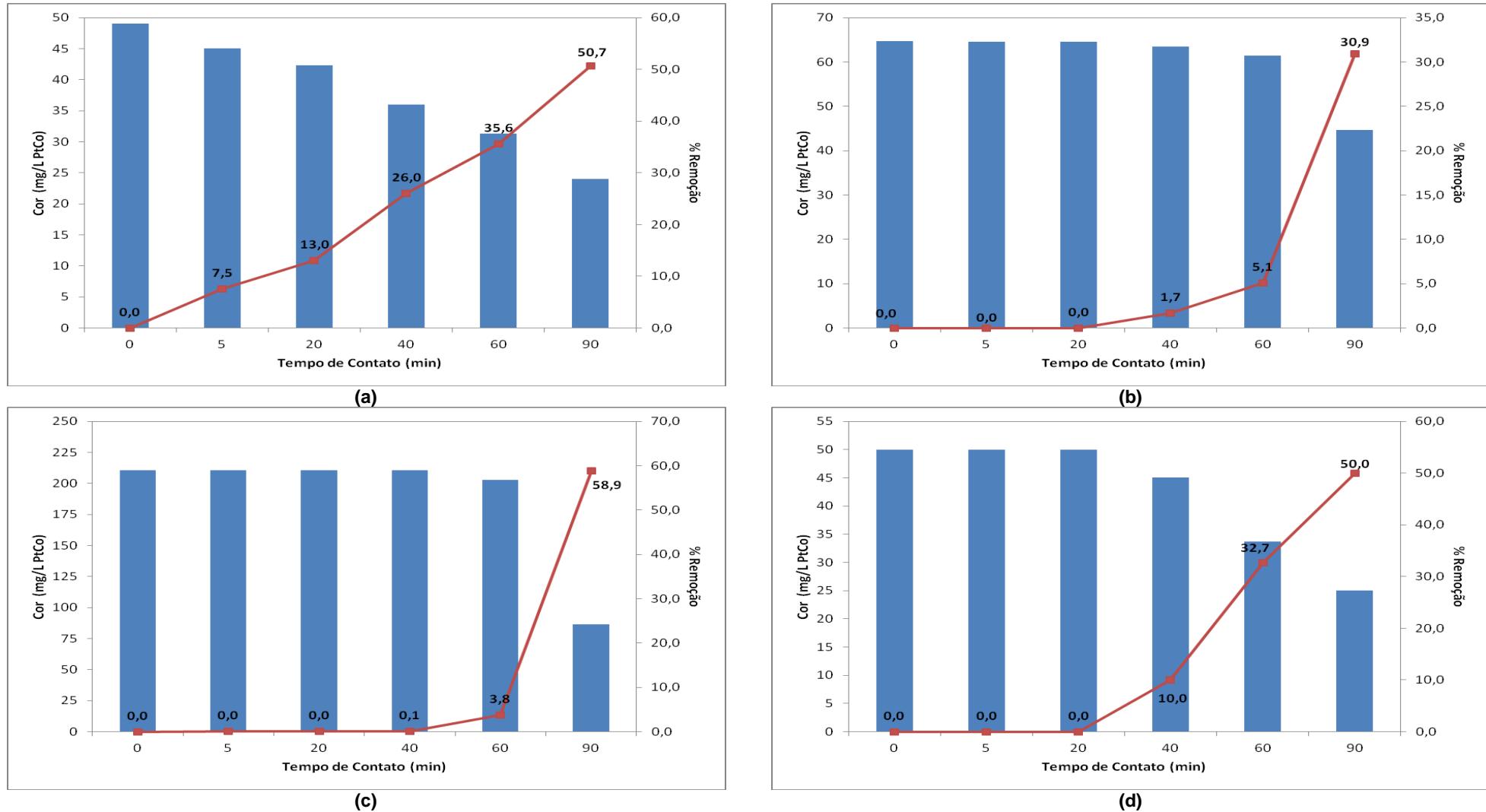
Para os sistemas heterogêneos com carvão ativado, observa-se melhora na remoção de cor em relação ao processo de ozonização convencional em pH alcalino, sendo que a melhor remoção, de 31,4%, foi atingida no sistema  $O_3/pH3/CA1g/L$ , no tempo de contato de 60 minutos, apresentado na Figura 35 (f). Neste mesmo tempo de contato a remoção máxima alcançada no sistema  $O_3/pH3/CA2g/L$  foi de 30,3%, da Figura 35 (g). Já na ozonização convencional em pH alcalino, mostrado na Figura 35 (e), a descoloração máxima obtida foi em 90 minutos de tratamento, de 21,9%. Para comparação, no tempo de 60 minutos, neste mesmo tratamento, a remoção foi de 21,2%.

#### 4.4.4 ALCALINIDADE

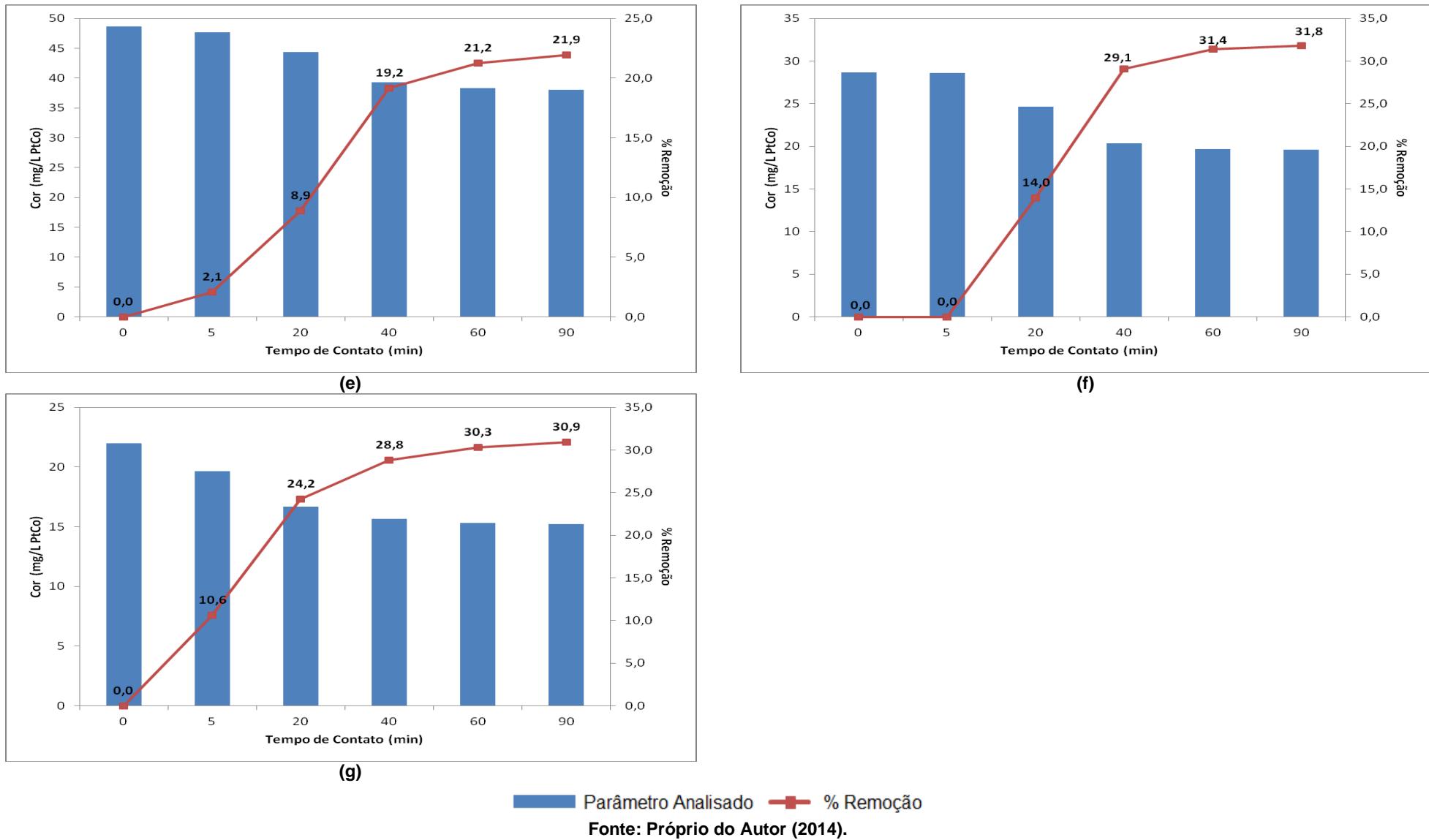
Os valores de alcalinidade e a eficiências de remoção, expressas em porcentagem, encontrados nos ensaios de ozonização catalítica heterogênea estão apresentados na Figura 36. Novamente, a alcalinidade não é possível de ser medida nos ensaios de ozonização em pH ácido. Tampouco foi realizada a repetição da ozonização em pH alcalino.

A remoção de alcalinidade na ozonização catalítica heterogênea com carvão ativado seguiu o apresentado no item 4.3.5, apresentando eficiências de redução de 11,3% e 11,9%, para os sistemas  $O_3/pH3/CA1g/L$  e  $O_3/pH3/CA2g/L$ , respectivamente, apresentados pelas Figuras 36 (f) e (g). Essa redução pode estar associada ao *stripping* de  $CO_2$ , que remove alcalinidade referente a carbonato.

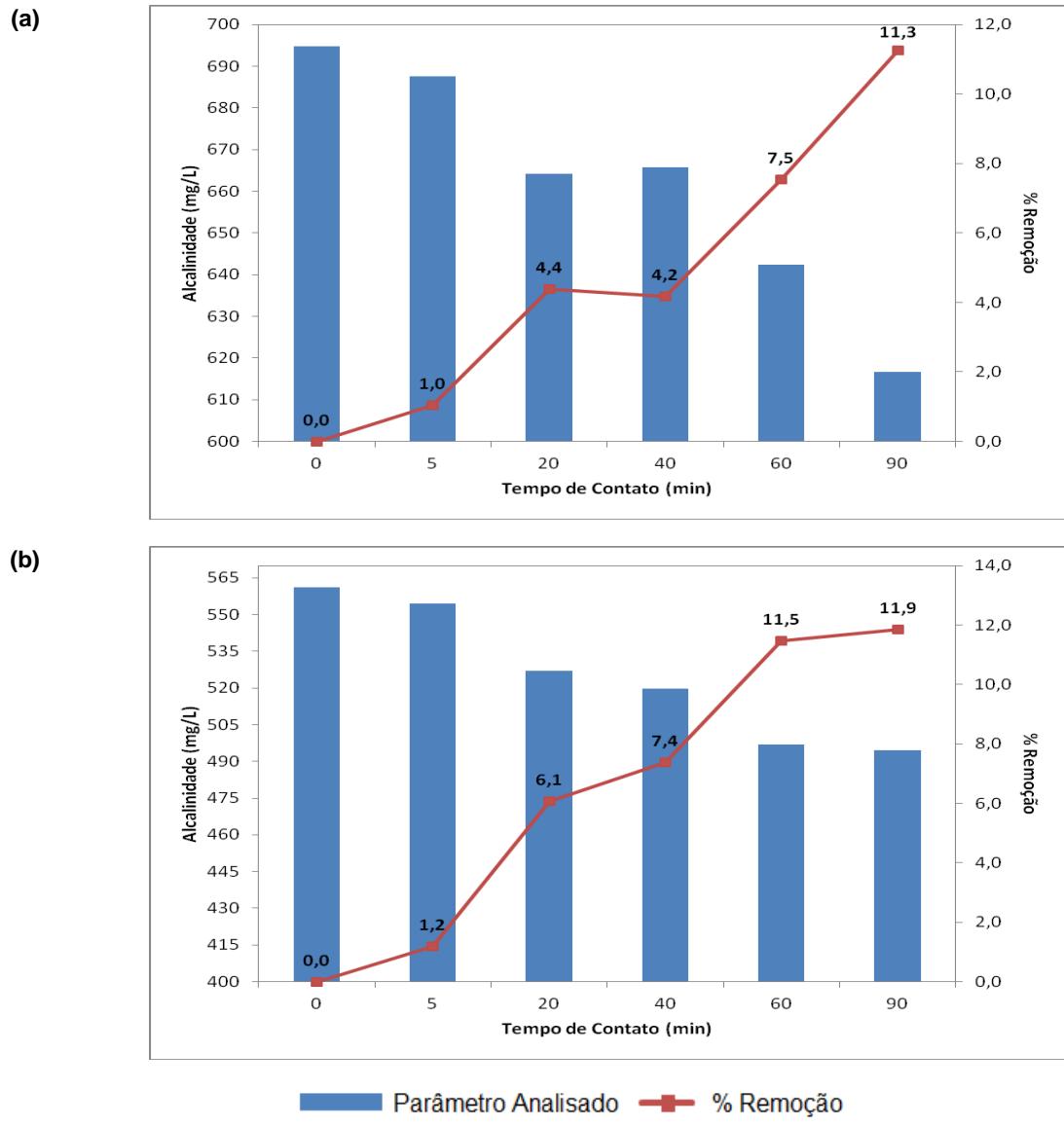
**Figura 35 - Valores de cor e eficiências de remoção para: (a) O<sub>3</sub>/pH3; (b) O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>2+</sup>; (c) O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>3+</sup>; (d) O<sub>3</sub>/pH3/Mn<sup>2+</sup>; (e) O<sub>3</sub>/pH10; (f) O<sub>3</sub>/pH10/CA1g/L e (g) O<sub>3</sub>/pH10/CA2g/L.**



(continua)



**Figura 36 - Valores de alcalinidade e eficiências de remoção na ozonização heterogênea para:**  
**(a) O<sub>3</sub>/pH10/CA1g/L e (b) O<sub>3</sub>/pH10/CA2g/L.**

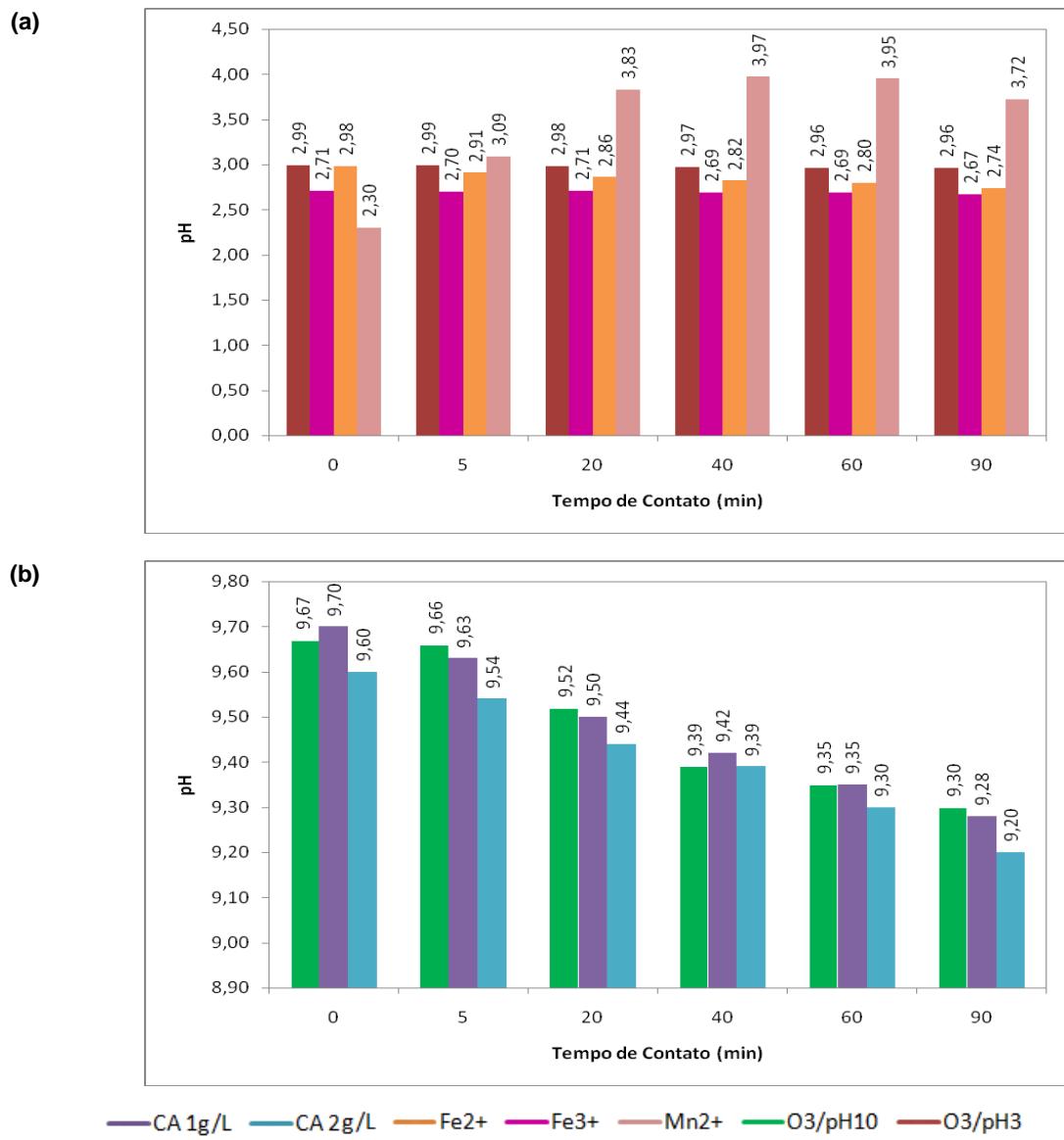


**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

#### 4.4.5 pH

Os valores de pH encontrados nos ensaios de ozonização catalítica homogênea, ozonização catalítica heterogênea e ozonização convencional em pH ácido e alcalino estão apresentados na Figura 37.

**Figura 37 - Variação do pH durante os processos de ozonização catalítica e convencional em: (a) pH ácido e (b) pH alcalino.**



**Fonte: Próprio do Autor (2014).**

A variação do pH durante os ensaios de ozonização catalítica homogênea, heterogênea e ozonização convencional em pH ácido e pH alcalino seguiu o apresentado no item 4.3.6, com tendência de decréscimo do valor ao longo do tempo de contato, provavelmente explicado pela formação de subprodutos de origem ácida durante a oxidação da matéria orgânica pelo radical hidroxila (MAHMOUD, 2006; SOARES, 2006). Essa diminuição pode ser principalmente observada durante os ensaios conduzidos em pH alcalino, de ozonização catalítica heterogênea com carvão ativado e ozonização convencional em  $\text{pH} \geq 10$ , onde a formação do radical hidroxila é favorecida (Figura 37b).

A única exceção deste padrão de decréscimo nos valores de pH ao longo do tempo de contato aconteceu no sistema O<sub>3</sub>/pH3/Mn<sup>2+</sup>, que sofreu aumento do pH ao longo da ozonização. Conforme apresentado no item 4.3.6, o aumento dos valores de pH ao longo do tratamento com o ozônio é a tendência esperada, visto que a remoção de CO<sub>2</sub> por *stripping* acarreta no consumo dos íons H<sup>+</sup> do meio. Para este estudo, a característica observada no sistema O<sub>3</sub>/pH3/Mn<sup>2+</sup> indica que o pH sofreu mais influência do processo de arraste neste sistema do que os demais sistemas avaliados, e que a formação de subprodutos ácidos pode ter sido menos acentuada para este tratamento.

## 4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

De modo a avaliar a existência ou não de diferenças significativas nos valores de remoção alcançados nos tratamentos avaliados nesta dissertação, em relação aos parâmetros DQO, cor verdadeira, turbidez e alcalinidade, durante os diferentes tempos de contato empregados, utilizou-se o método estatístico de comparação de médias de duas amostras conforme Silva (2001). Os tratamentos por ozonização catalítica não foram avaliados estatisticamente visto que se executou uma única batelada de ensaios para cada sistema.

Nesta análise estatística considera-se a média, o desvio padrão e o número de amostras na determinação do valor de *t-Student* (Equação 15) e do grau de liberdade do método (Equação 16).

$$t_{calculado} = |x_1 - x_2| / (S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2)^{0,5} \quad \text{Equação (15)}$$

$$g = \{(S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2) / ((S_1^2/n_1)^2/(n_1+1) + (S_2^2/n_2)^2/(n_2+1))\} - 2 \quad \text{Equação (16)}$$

Nas quais:  $x_1$  é a média das amostras no tempo de contato zero de borbulhamento;  $x_2$  é a média das amostras no tempo de contato subsequente analisado (5, 20, 40, 60 ou 90 minutos);  $S_1$  é o desvio padrão no tempo zero de borbulhamento;  $S_2$  é o desvio padrão no tempo de contato subsequente analisado;  $n_1$  número de amostras no tempo zero de contato que geraram a média;  $n_2$  número de amostras no tempo de contato subsequente analisado que geraram a média;  $g$  é o grau de liberdade.

#### **4.5.6 ARRASTE COM AR COMPRIMIDO E OXIGÊNIO PURO**

A análise estatística dos dados obtidos nos tratamentos de arraste de gases com ar comprimido e com oxigênio puro mostra que as diferentes porcentagens de remoção alcançadas nos processos não foram significativas, visto que os valores de  $t_{calculado}$ , para os diferentes tempos de contato avaliados, foram sempre menores que o valor de  $t_{tabelado}$  de Student, para um nível de significância de  $p = 0,05$  e grau de liberdade calculado conforme Equação 16.

#### **4.5.7 OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL**

A análise estatística dos dados obtidos nos tratamentos por ozonização convencional em pH *in natura*, pH ácido e pH alcalino mostra que as diferentes porcentagens de remoção alcançadas nos processos de ozonização não foram significativas, visto que os valores de  $t_{calculado}$ , para os diferentes tempos de contato avaliados, foram sempre menores que o valor de  $t_{tabelado}$  de Student, para um nível de significância de  $p = 0,05$  e grau de liberdade calculado por meio da Equação 16.

### **4.6 ESPECTRO DE VARREDURA UV-VIS**

O espectro de varredura UV-VIS é uma ferramenta de análise bastante útil e teve papel auxiliar na identificação das possíveis modificações existentes durante os processos de tratamento aplicados ao efluente saneante domissanitário estudado.

Nas análises de DQO, a constatação da mineralização da matéria orgânica para um determinado efluente é feita por meio da diminuição da concentração deste parâmetro, sem fornecer, contudo, informações de quais grupos foram quimicamente atacados (PEIXOTO, 2008). A leitura do espectro de varredura UV-VIS pode auxiliar na constatação da oxidação química de grupos químicos específicos, sem, contudo, quantificá-la.

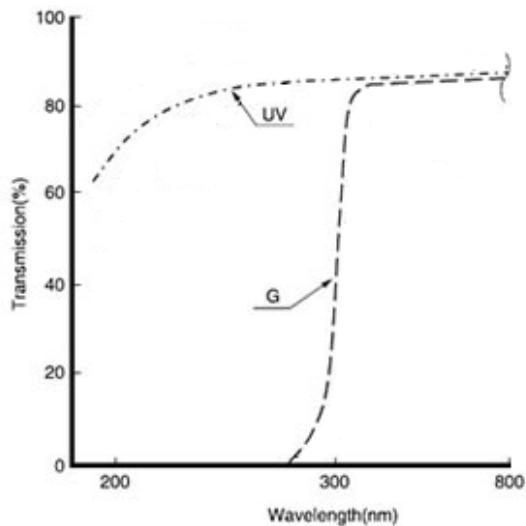
A absorção no comprimento de onda de 254 nm é bastante utilizada para avaliação da natureza dos produtos formados durante a ozonização. A medição da

absorbância em 254 nm serve como um indicador da presença de duplas e triplas ligações, características de compostos aromáticos (ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002; HUANG; CHEN; PENG, 2004). É portanto um indicador da quantidade de aromáticos em solução e sua redução neste comprimento de onda pode indicar a ruptura da ligação e a degradação dos compostos (SOUZA, 2010).

Para os valores da absorbância (principalmente em 254 nm), a regra da multiplicação da diluição não é válida (PASQUALINI, 2010), o que impede que se dilua a amostra de forma que o valor da absorbância não ultrapasse a um. Dessa forma, em alguns espectros obtidos, o valor máximo de absorbância alcançado foi superior a este valor.

Neste trabalho, o espectro de varredura foi traçado de 200 a 750 nm, medido em um espectrofotômetro UV-VIS da marca Hach, modelo DR 5000. Como a medição abrangia a faixa do UV, a cubeta de quartzo deveria ter sido utilizada, contudo, utilizou-se cubeta de vidro óptico nas leituras, conferindo erro aos ensaios. Mesmo assim, esta ferramenta de análise foi útil na identificação de alteração da absorbância já que os erros foram os mesmos para todas as leituras.

Tanto no processo de arraste com oxigênio puro (Figura 39) quanto na ozonização convencional e catalítica (Figura 40), o maior pico de absorção situa-se em torno de 300 nm. Para justificar esta ocorrência, por meio da Figura 38, percebe-se que a transmissão em uma cubeta vazia de vidro óptico (representada pela letra G) apresenta um declínio acentuado nas proximidades de 300 nm, gerando um pico de absorção. Em contrapartida, na cubeta de quartzo (representada pelas letras UV) a curva tende a se manter constante a partir de 250 nm. Assim, a localização do pico em torno de 300 nm nos espectros obtidos neste trabalho relaciona-se à utilização da cubeta de vidro. Contudo, as diferentes absorbâncias alcançadas estão relacionadas diretamente à radiação absorvida pelo efluente e mostram, então, que houveram alterações químicas durante os processos de borbulhamento dos gases.

**Figura 38 - Transmissão em cubetas vazias sendo: G - cubeta de vidro óptico e UV - cubeta de quartzo.**

Fonte: Adaptação de Analítica (2014).

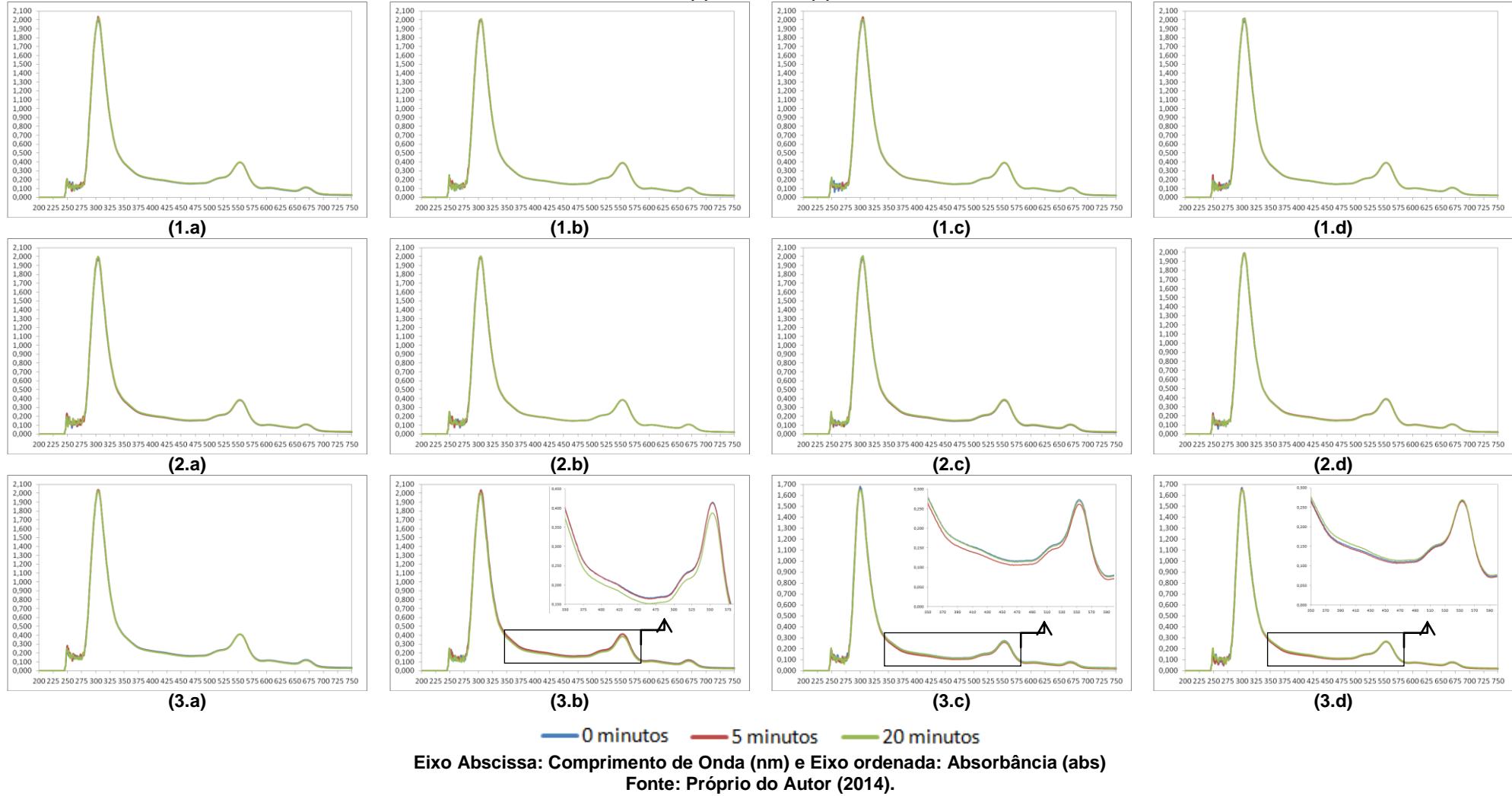
#### 4.6.1 ARRASTE COM OXIGÊNIO PURO

A Figura 39 apresenta os espectros de varredura UV-VIS obtidos em ensaio de arraste de gases a partir do borbulhamento do oxigênio puro em efluente saneante domissanitário, para os três níveis líquidos e as quatro vazões empregadas. Não foram lidos os espectros nos ensaios de arraste com ar comprimido uma vez que a varredura UV-VIS foi introduzida à metodologia do trabalho exatamente pela ausência de remoção de DQO observada nos ensaios com ar comprimido.

Através das curvas apresentadas na Figura 39 foi possível perceber que acontece uma sobreposição das linhas dos espectros, para 0, 5 e 20 minutos de tempo de contato, indicando que não houve alterações nas estruturas químicas das substâncias presentes no efluente após o borbulhamento de oxigênio puro. Apenas para o maior nível líquido (1,5 m) e para as maiores vazões de gás afluente (1000, 1500 e 2000 L/h) foi possível perceber um leve deslocamento das curvas, visíveis nas Figuras 39 (3.b), 39 (3.c) e 39 (3.d).

Assim, com a obtenção dos espectros, é reforçada a constatação de que não aconteceu, ou aconteceu em proporções mínimas, o arraste de matéria orgânica volátil do efluente saneante domissanitário, já verificada através das mínimas remoções de DQO obtidas (ver item 4.2.1).

**Figura 39 - Espectro de varredura UV-VIS no arraste com oxigênio puro para os níveis líquidos de: (1) 0,5 m, (2) 1,0 m e (3) 1,5 m; e vazão de gás afluente de: (a) 500 L/h, (b) 1000 L/h, (c) 1500 L/h e (d) 2000 L/h.**



Eixo Abscissa: Comprimento de Onda (nm) e Eixo ordenada: Absorbância (abs)  
Fonte: Próprio do Autor (2014).

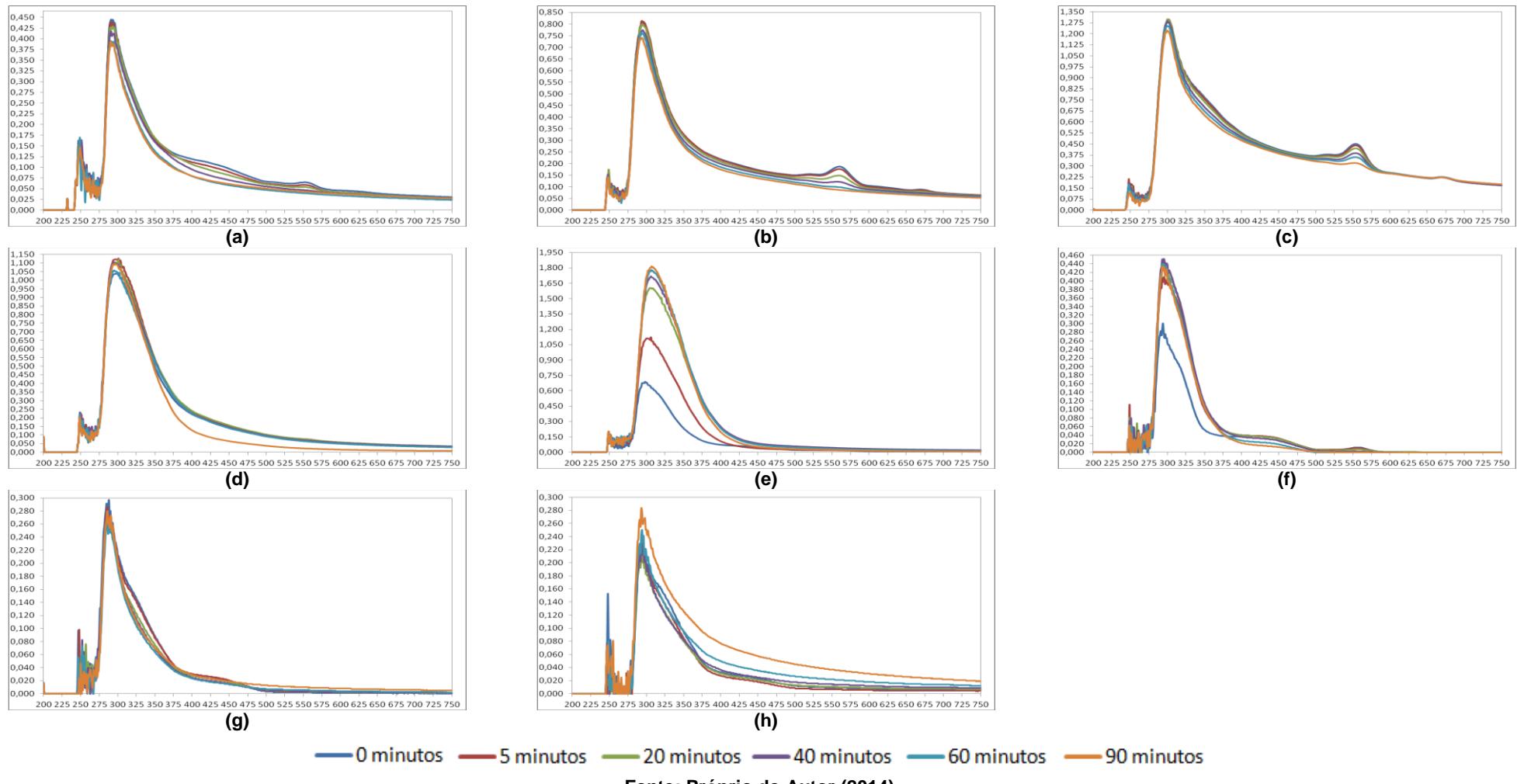
#### 4.6.2 OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL E CATALÍTICA

A Figura 40 apresenta os espectros de varredura UV-VIS obtidos nos ensaios de ozonização convencional e catalítica no efluente saneante domissanitário. Contudo, focando-se no comprimento de onda de 254 nm, que indica a presença de compostos aromáticos, houve diminuição de absorbância com o aumento do tempo de contato apenas no processo de ozonização convencional. Tal comportamento não foi constatado no processo de ozonização catalítica.

A diminuição de absorbância ocorrida no processo de ozonização convencional está associada às alterações químicas nas estruturas dos compostos durante a ozonização.

Quando é feita uma análise geral da variação da absorbância ao longo da faixa de comprimento de onda estudada, focando-se na ozonização convencional do efluente (Figuras 40a, 40b e 40c), percebe-se alteração nas características da matéria orgânica (ou formação de subprodutos) em função das reduções da absorbância com o aumento do tempo de contato. Focando-se agora na ozonização catalítica (Figuras 40d até 40h), há um comportamento oscilatório nas curvas de absorbância. A análise deste comportamento fica comprometida, uma vez que a composição química da matriz é desconhecida e, por consequência, desconhece-se o processo reacional das espécies catalisadoras ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e carvão ativado) no efluente.

**Figura 40 - Espectro de varredura UV-VIS na ozonização em: (a) O<sub>3</sub>/pHreal, (b) O<sub>3</sub>/pH3, (c) O<sub>3</sub>/pH10, (d) O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>2+</sup>, (e) O<sub>3</sub>/pH3/Fe<sup>3+</sup>, (f) O<sub>3</sub>/pH3/Mn<sup>2+</sup>, (g) O<sub>3</sub>/pH10/CA1g/L e (h) O<sub>3</sub>/pH10/CA2g/L.**



Fonte: Próprio do Autor (2014).

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

O efluente saneante domissanitário de uma empresa de fabricação de produtos de limpeza foi tratado com os processos oxidativos  $O_3/pHreal (\leq 7,0)$ ,  $O_3/pH3$ ,  $O_3/pH10$ ,  $O_3/pH3/Fe^{2+}$ ,  $O_3/pH3/Fe^{3+}$ ,  $O_3/pH3/Mn^{2+}$ ,  $O_3/pH10/CA1g/L$  e  $O_3/pH10/CA2g/L$ . Também o estudo do *stripping* de compostos orgânicos voláteis foi feito neste efluente, com utilização de ar comprimido e oxigênio puro como gases de arraste. Os resultados foram avaliados em termos de porcentagem de remoção dos parâmetros DQO, cor verdadeira, turbidez, alcalinidade e pH, sendo a DQO e a cor verdadeira os parâmetros de maior interesse para este trabalho. O espectro de varredura UV-VIS foi utilizado como ferramenta auxiliar de análise. Todos os resultados estão apresentados e discutidos no capítulo anterior desta dissertação e, com base nestes dados pode-se concluir que:

- Para o efluente industrial saneante domissanitário estudado e para as configurações experimentais escolhidas, o *stripping* da matéria orgânica volátil por meio do borbulhamento de ar comprimido e oxigênio puro não ocorreu, ou ocorreu em proporções mínimas, baseados nos baixos resultados de remoção de DQO observados. Também as leituras dos espectros de varredura indicaram sobreposição das curvas referentes aos diferentes tempos de contato gás-líquido no processo de arraste com utilização de oxigênio puro, indicando que não houve alterações nas estruturas químicas dos contaminantes presentes no meio;
- Os experimentos de descoloração do efluente saneante domissanitário por meio da ozonização convencional e ozonização catalítica mostram-se bastante eficientes, conforme dados observados na literatura, sendo que o tratamento com melhor resultado foi o sistema catalítico homogêneo  $O_3/pH3/Fe^{3+}$ ,

alcançando média de remoção próxima a 60%, seguido pelos sistemas convencional  $O_3/pH$  *in natura* do efluente ( $\approx 7$ ), catalítico homogêneo  $O_3/pH3/Mn^{2+}$  e convencional  $O_3/pH3$ , com remoções em torno de 50%;

- Apesar da elevada capacidade oxidativa do ozônio, as configurações experimentais empregadas não geraram consideráveis eficiências de remoção de DQO, cujos motivos provavelmente estão relacionados as limitações do equipamento gerador de ozônio utilizado quanto à capacidade de produção de  $O_3$  em 1,8 g $O_3$ /h e a possibilidade de geração de subprodutos da ozonização, de cadeia orgânica menos complexa, mas ainda com oxidação detectável pelo ensaio de DQO;
- Em relação à oxidação da matéria orgânica por ozonização, o melhor tratamento foi alcançado para o sistema  $O_3/pH3/Fe^{3+}$ , mostrando-se eficiente, portanto, para a descoloração do efluente e para a melhor oxidação da matéria orgânica, com remoção média de DQO de 7,5%. Os espectros de varredura UV-VIS mostraram grandes variações das curvas com o aumento do tempo de contato gás-líquido, contudo, foram executados com erro associado a metodologia e não puderam ser representativos na análise;
- O comportamento oscilatório das curvas de eficiência de remoção de alguns parâmetros avaliados, principalmente durante o estudo de arraste com gases, podem estar associados ao retorno da espuma formada durante os processos de borbulhamento, mostrando que deve-se implantar um sistema hidráulico que permita coletar a espuma, mantendo-a fora da massa líquida.

Para trabalhos futuros recomenda-se:

- Efetuar o balanço do ozônio (quantidade injetada, consumida e eliminada);
- Identificar a formação de subprodutos dos processos de ozonização e quantificá-los;

- Quantificar as espécies interferentes no processo de *stripping*, especialmente a amônia;
- Verificar se o aumento das concentrações dos íons catalisadores na ozonização catalítica, especialmente o  $\text{Fe}^{3+}$ , acarretam em diminuição no resultado de DQO, possibilitando assim, encontrar a concentração ideal do catalisador;
- Implantar um sistema hidráulico que permita a coleta da espuma no topo da coluna, mantendo-a fora da massa líquida, mantendo-se, contudo o volume do efluente na coluna;
- Introduzir uma etapa de tratamento dos efluentes gerados ao final do trabalho, de modo a retirar os metais de transição que foram adicionados ao processo de ozonização catalítica.

## REFERÊNCIAS

ABIPLA - Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins. **Anuário ABIPLA/SIPLA**. 8ª Edição. São Paulo: PUBLIC, 2013. Disponível em: <<http://www.abipla.org.br/novo/arquivoanuario/arq36.PDF>>. Acesso em: 07 jan. 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: Preservação e técnicas de amostragem de afluente líquidos e corpos receptores - Procedimento. Rio de Janeiro. 1987.

\_\_\_\_\_. **NBR 7229**: Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos. Rio de Janeiro. 1993.

\_\_\_\_\_. **NBR 13969**: Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro. 1997.

\_\_\_\_\_. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro. 2004.

AHEL, M.; GIGER, W.; KOCH, M. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. Occurrence and transformation in sewage treatment. **Water Research**, v. 28, n. 5, p. 1131-1142. 1994. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/0043135494902003/1-s2.0-0043135494902003-main.pdf?\\_tid=5f7be7f6-7938-11e3-a136-0000aacb360&acdnat=1389277057\\_6e6668f07af7fa205a713e1ee45625a3](http://ac.els-cdn.com/0043135494902003/1-s2.0-0043135494902003-main.pdf?_tid=5f7be7f6-7938-11e3-a136-0000aacb360&acdnat=1389277057_6e6668f07af7fa205a713e1ee45625a3)>. Acesso em: 09 jan. 2014.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824. 2004. Disponível em: <[http://quimicanova.sbg.org.br/imagebank/pdf/Vol27No5\\_818\\_22-DV03211.pdf](http://quimicanova.sbg.org.br/imagebank/pdf/Vol27No5_818_22-DV03211.pdf)>. Acesso em: 10 jan. 2014.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1143-1154. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401003359>>. Acesso em: 02 jun. 2014.

AMIGO, N. A de. **Propriedade das normas de lançamento de esgoto**. Dissertação

(Mestrado em Saúde Pública e Saneamento Ambiental) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro. 1998. Disponível em: <<http://arca.icict.fiocruz.br/handle/icict/4719>>. Acesso em: 23 jan. 2014.

**ANALÍTICA. Produtos. Cubetas de Quartzo ou Vidro.** 2014. Disponível em: <[http://www.analiticaweb.com.br/produtos\\_detalhe.php?an=43623b86e2acc0b0584ac6a1b40ba547&Bid=p3dac739d8d242](http://www.analiticaweb.com.br/produtos_detalhe.php?an=43623b86e2acc0b0584ac6a1b40ba547&Bid=p3dac739d8d242)>. Acesso em: 21 jun. 2014.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução RDC nº 184, de 22 de outubro de 2001. Procedimentos referentes ao registro de produtos saneantes domissanitários e outros de natureza e finalidade idênticas. 2001. Disponível em: <[http://www.cvs.saude.sp.gov.br/zip/U\\_RDC-ANVISA-184\\_221001.pdf](http://www.cvs.saude.sp.gov.br/zip/U_RDC-ANVISA-184_221001.pdf)>. Acesso em: 06 jan. 2014.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION (Ed). **Standard methods for examination of water and wastewater.** 21. ed, Ney Work: APHA. 2005.

ASSALIN, M.R.; DURÁN, N. Novas tendências para a aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, n. 26, p. 76-86. 2007. Disponível em: <[http://www.revistaanalytica.com.br/ed\\_anteriores/26/art07.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/26/art07.pdf)>. Acesso em: 09 jan. 2014.

ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L. da; 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. Disponível em: <[http://quimicanova.sq.org.br/imagebank/pdf/Vol29No1\\_24\\_05-AR04298.pdf](http://quimicanova.sq.org.br/imagebank/pdf/Vol29No1_24_05-AR04298.pdf)>. Acesso em: 13 jan. 2014.

BARBOSA, A. B., SILVA, R. R. Xampus. **Química Nova na Escola**. n. 2, nov. 1995. Disponível em: <<http://qnesc.sq.org.br/online/qnesc02/quimsoc.pdf>>. Acesso em: 08 jan. 2014.

BÉLTRAN, F. J. et al. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Ozone Decomposition in Water on an Activated Carbon. **Ozone Science and Engineering**, v. 24, n. 4, p. 227-237. 2002. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510208901614>>. Acesso em: 14 set. 2014.

BÉLTRAN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. **Water Research**, v. 39, n. 15, p. 3553-3564.

2005. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0043135405003568/1-s2.0-S0043135405003568-main.pdf?\\_tid=5267cca6-e1b6-11e3-97ec-0000aacb35d&acdnat=1400766073\\_e8efe50dd320ad87fc766244d0f31bda](http://ac.els-cdn.com/S0043135405003568/1-s2.0-S0043135405003568-main.pdf?_tid=5267cca6-e1b6-11e3-97ec-0000aacb35d&acdnat=1400766073_e8efe50dd320ad87fc766244d0f31bda)>. Acesso em: 13 maio 2014.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRIINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**. v. 25, n. 3, p. 477-482. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n3/9343.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2014.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**. v. 30, n. 3, p. 651-666. 2007. Disponível em: <<http://quimicanova.sbg.org.br/qn/qnol/2007/vol30n3/26-RV06127.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2014.
- BIOTTA, P. **Inativação de indicadores patogênicos em sistemas combinados de tratamento e pré-desinfecção de esgoto sanitário**. 2006. 151f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-07062006-162555/pt-br.php>>. Acesso em: 24 jan. 2014.
- BRAGA, T. S. et al. Estudo da aplicação de ozônio para pré- tratamento de água para abastecimento. In: Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA, 13., 2007, São José dos Campos. **Anais...** 2007. Disponível em: <<http://www.bibl.ita.br/xiiencita/FUND13.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2014.
- BRASIL. **Lei 7.365, de 13 de setembro de 1985**. Dispõe sobre a fabricação de detergentes não biodegradáveis. 1985. Brasília, DF. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L7365.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7365.htm)>. Acesso em: 14 jan. 2014.
- \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. **Portaria 112, de 14 de maio de 1982**. Substâncias Tensoativas Aniônicas. 1982. Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.pragas.com.br/legislacao/bancodedados/port112-82.php>>. Acesso em: 14 jan. 2014.
- \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. **Portaria 120, de 24 de novembro de 1995**. Biodegradabilidade de Substâncias Tensoativas. 1995. Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.pragas.com.br/legislacao/bancodedados/port120-95.php>>. Acesso em: 15 jan. 2014.
- BRESAOLA, R. **Influencia da pré-ozonização na coagulação-flocação da água de abastecimento, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante**. 1993. v. 1. 431f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de

Campinas, Campinas. 1993. Disponível em:  
<<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000134522>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

CAMEL, V; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3208-3222. 1998. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0043135498001304/1-s2.0-S0043135498001304-main.pdf?\\_tid=1d0f8348-82a5-11e3-af5f-0000aab0f02&acdnat=1390313322\\_bd25ff235c4da49b61ea29a28aabd954](http://ac.els-cdn.com/S0043135498001304/1-s2.0-S0043135498001304-main.pdf?_tid=1d0f8348-82a5-11e3-af5f-0000aab0f02&acdnat=1390313322_bd25ff235c4da49b61ea29a28aabd954)>. Acesso em: 21 jan. 2014.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução nº 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. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2014.

\_\_\_\_\_. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011. Disponível em:  
<[http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol\\_lanceflue\\_30e31mar11.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf)>. Acesso em: 13 jan. 2014.

CORRÊA, L. M. L. **Saneantes domissanitários e saúde: um estudo sobre a exposição de empregadas domésticas**. 2005. 94f. Dissertação (Mestrado em Saúde Coletiva) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2005. Disponível em:  
<<http://www.iesc.ufrj.br/posgrad/posgraduacao/teses/Disserta%20Lilia%20Modesto%20Leal%20Correa.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2014.

CRQ - Conselho Regional de Química - IV região. **Guia para de empresas saneantes**. maio, 2012. Disponível em:  
<<http://www.abipla.org.br/novo/noticia/ft183.PDF>>. Acesso em: 06 jan. 2014.

CURTI, K. C. F. **Estudo comparativo da degradação do inseticida Endosulfan através de: ozônio, fotólise e ozonização fotolítica**. 2011. 135f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2011. Disponível em:<<http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/2852/1/EstudoComparativoDegrada%C3%A7%C3%A3o.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2014.

DEZOTTI, M. et al. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers. 2008. 360p.: il. (Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. v.5). ISBN 978-85-7650-173-2.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. **Water Research**, v. 39, n. 8, p. 1461-1470. 2005. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0043135405000400/1-s2.0-S0043135405000400-main.pdf?tid=c7bb3918-cecf-11e3-ab1e-0000aacb35f&acdnat=1402000217\\_dedcbe535491b6865c38f3a1ef7067dd](http://ac.els-cdn.com/S0043135405000400/1-s2.0-S0043135405000400-main.pdf?tid=c7bb3918-cecf-11e3-ab1e-0000aacb35f&acdnat=1402000217_dedcbe535491b6865c38f3a1ef7067dd)>. Acesso em: 04 jun. 2014.

FERRAZ, F. M. **Recuperação da amônia liberada no processo de "air stripping" aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários**. 2010. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-19052010-103139/pt-br.php>>. Acesso em: 04 jan. 2014.

FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. **Química Nova na Escola**, n. 22, p. 10-16. nov. 2005. Disponível em: <<http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc22/a02.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2014.

FOGAÇA, J. **História do sabão**. Disponível em: <<http://www.brasilescola.com/quimica/historia-sabao.htm>>. Acesso em: 02 dez. 2013.

FRENA, M. Estudo da degradação de óleo diesel por diferentes métodos oxidativos e identificação de subprodutos por cromatografia a gás bidimensional abrangente. 2011. 75f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/95816/290244.pdf?sequence=1>>. Acesso em 28 jan. 2014.

FURTADO, R. D. **Tratamento de efluentes gerados pela lavagem de aeronaves agrícolas e do descarte das aplicações aéreas de agrotóxicos**. 2012. 206f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/70046/000874083.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 28 jan. 2014.

GARCIA, C. A. *et al.* Eficiência do ozônio na redução de bactérias aeróbicas mesófilas, em efluentes de matadouros-frigoríficos. **Higiene Alimentar**, v. 15, n. 90/91, p. 60-63. 2001. Disponível em: <<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=303864&indexSearch=ID>>. Acesso em: 28 jan. 2014.

GARCIA, J. P. V. **Estudo da degradação do pesticida amicarbazona em meio aquoso por processo de oxidação avançada baseado em ozônio.** 2013. 151f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-26122013-153505/pt-br.php>>. Acesso em 28 jan. 2014.

GLAZE, W. H. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science Technology**, v. 21, n. 3, p. 224-230. 1987. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00157a001>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

GUIMARÃES, J.R. et al. Ozonização em meio básico para redução de cor do licor negro de indústria de celulose de algodão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 15, n. 1, p. 93-98. jan.-mar. 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v15n1/v15n1a11>>. Acesso em: 27 jan. 2014.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/flocação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 7, n. 1, p. 30-36. 2002. Disponível em: <<https://www.abes-dn.org.br/publicacoes/engenharia/resaconline/v7n12/v7n12a01.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2014.

HENRIQUES, D. M. **Degradação de nonilfenol polietoxilado e de efluente têxtil por meio de eletrocoagulação e processos fenton.** 2004. 98f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2004. Disponível em: <<http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/arquivos/6/TDE-2007-12-13T162529Z-1151/Publico/DANIELLE%20HENRIQUES.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

HOFFMAN, R.; ANDREWS, R. C. Impact of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and (bi)carbonate alkalinity on ammonia's inhibition of bromate formation. **Water Research**, v. 40, n. 18, p. 3343-3348. 2006. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0043135406004453/1-s2.0-S0043135406004453-main.pdf?\\_tid=8b3c35a8-ebfc-11e3-bdc8-0000aacb361&acdnat=1401895745\\_7d9fbf65d2f23e2e8b082106b100c3c5](http://ac.els-cdn.com/S0043135406004453/1-s2.0-S0043135406004453-main.pdf?_tid=8b3c35a8-ebfc-11e3-bdc8-0000aacb361&acdnat=1401895745_7d9fbf65d2f23e2e8b082106b100c3c5)>. Acesso em 04 jun. 2014.

HUANG, W. J.; CHEN, L. Y.; PENG, H. S. Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation. **Environment International**, v. 29, n. 8, p. 1049-1055. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412003000990>>. Acesso em: 02 jun. 2014.

- HUBER, M. M. et al. Oxidation of Pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environmental Science Technology**, v. 37, n. 5, p. 1016-1024. 2003. DOI: 10.1021/es025896h. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es025896h>>. Acesso em: 21 jan. 2014.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa CNAE**. 2013. Disponível em: <<http://www.cnae.ibge.gov.br>>. Acesso em: 14 fev. 2014.
- JORDÃO, E. P; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES. 1995. 720p. ISBN 85-7022-119-3.
- KUNZ, A. et al. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 425-428. 1999. Disponível em: <[http://quimicanova.sbj.org.br/imagebank/pdf/Vol22No3\\_425\\_v22\\_n3\\_%2821%29.pdf](http://quimicanova.sbj.org.br/imagebank/pdf/Vol22No3_425_v22_n3_%2821%29.pdf)>. Acesso em: 17 jan. 2014.
- KRAUSE, L. G. T. **Degradação do antibiótico sulfametoxazol por ozonização e avaliação da atividade antimicrobiana**. 2009. 69f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009. Disponível em: <[http://fenix3.ufrj.br/60/teses/coppe\\_d/LuizGustavoTavaresKrause.pdf](http://fenix3.ufrj.br/60/teses/coppe_d/LuizGustavoTavaresKrause.pdf)>. Acesso em: 28 jan. 2014.
- KUO, J-F.; SMITH, S. O. Disinfection. **Water Environment Research**, v. 68, n. 4, p. 503-510. 1996. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25044746>>. Acesso em: 21 jan. 2014.
- LENNTech. **History of ozone. Past developments in ozone application**. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/library/ozone/history/ozone-history.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2014.
- LEWIS, M. A. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: A review and risk assessment. **Water Research**, v. 25, n. 1, p. 101-113. 1991. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/004313549190105Y/1-s2.0-004313549190105Y-main.pdf?\\_tid=7f3d4b2a-64dd-11e4-8549-0000aab0f27&acdnat=1415186501\\_a72710ca06fb07bbdc477777b5692a89](http://ac.els-cdn.com/004313549190105Y/1-s2.0-004313549190105Y-main.pdf?_tid=7f3d4b2a-64dd-11e4-8549-0000aab0f27&acdnat=1415186501_a72710ca06fb07bbdc477777b5692a89)>. Acesso em: 21 set. 2014.
- LIN, S. H.; LIU, W. Y. Treatment of Textile Wastewater by Ozonation in a Packed-Bed Reactor. **Environmental Technology**, v.15, n. 4, p.299-311. 1994. Disponível em:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593339409385433#.VFoLofnF-uc>. Acesso em: 21 set. 2014.

LOURENÇÂO, J. **Avaliação da resistência de microrganismos patogênicos à desinfecção sequencial com ozônio-radiação ultravioleta e cloro-radiação ultravioleta**. 2009. 141f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-14072009-213918/pt-br.php>>. Acesso em: 22 jan. 2014.

MACAULEY, J. J. et al. Disinfection of swine wastewater using chlorine, ultraviolet light and ozone. **Water Research**, v. 40, n. 10, p. 2017-2026. 2006. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0043135406001928/1-s2.0-S0043135406001928-main.pdf?\\_tid=55152cd6-8299-11e3-b0f8-0000aab0f6b&acdnat=1390308262\\_c2632262a32f113624684b962915cea5](http://ac.els-cdn.com/S0043135406001928/1-s2.0-S0043135406001928-main.pdf?_tid=55152cd6-8299-11e3-b0f8-0000aab0f6b&acdnat=1390308262_c2632262a32f113624684b962915cea5)>. Acesso em: 21 jan. 2014.

MAGARA, Y.; ITOH, M.; MORIOKA, T. Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. **Progress in Nuclear Energy**, v. 29 supplement, p. 175-182. 1995. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/014919709500041H/1-s2.0-014919709500041H-main.pdf?\\_tid=cbe1be90-7f6c-11e3-9f60-0000aab0f27&acdnat=1389959280\\_135fb57a3a7211b62aac48689d4ffc34](http://ac.els-cdn.com/014919709500041H/1-s2.0-014919709500041H-main.pdf?_tid=cbe1be90-7f6c-11e3-9f60-0000aab0f27&acdnat=1389959280_135fb57a3a7211b62aac48689d4ffc34)>. Acesso em: 17 jan. 2014.

MAHMOUD, A. **Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Remazol B**. 2006. 92f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-06112006-085150/pt-br.php>>. Acesso em: 03 jun. 2014.

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. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n1/31.pdf>>. Acesso em: 12 maio 2014.

MASTROTI, R. R. et al. Avaliação preliminar da biodegradabilidade de tensoativos aniónicos em água do mar. **Revista Brasileira Oceanografia**, v. 46, n. 2, p. 187-193. 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/bjoce/v46n2/07.pdf>>. Acesso em: 08 jan. 2014.

MEDEIROS, R. C. **Comparação da resistência de protozoários patogênicos - *Giardia spp.* e *Cryptosporidium spp.* - e de microrganismos indicadores à**

**desinfecção sequencial cloro-radiação ultravioleta e ozônio-radiação ultravioleta.** 2010. 210f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-13072010-143056/pt-br.php>>. Acesso em: 22 jan. 2014.

MENDONÇA, F. C.; PIVELI, R. P. Uso agrícola de esgoto tratado em lagoas de estabilização: experiências do Prosab (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico) em Lins-SP. **Exacta.** v. 2, p. 37-53. São Paulo: Uninove, nov. 2004. Disponível em: <[http://www.uninove.br/PDFs/Publicacoes/exacta/exacta\\_v2/exactav2\\_fernandomendonca\\_roquepiveli.pdf](http://www.uninove.br/PDFs/Publicacoes/exacta/exacta_v2/exactav2_fernandomendonca_roquepiveli.pdf)>. Acesso em: 24 jan. 2014.

MENEZES, P. A. V. Tensoativos na indústria têxtil. **Química Têxtil.** n. 80, p. 54-74. set. 2005. Disponível em: <[http://www.abqct.com.br/revistas/pdf/QT\\_80.pdf#page=35](http://www.abqct.com.br/revistas/pdf/QT_80.pdf#page=35)>. Acesso em: 08 jan. 2014.

MERIGO, L. C. **Tratamento físico-químico com polímeros jar-test.** 2010. Disponível em: <[http://www.qgsquimica.com.br/qgs/det\\_comunicacao.php?id=57&det\\_comunic=3](http://www.qgsquimica.com.br/qgs/det_comunicacao.php?id=57&det_comunic=3)>. Acesso em: 15 jan. 2014.

MERCK KGaA. **107599 Rodamina B (C.I.45170).** 2014. Disponível em: <[http://www.merckmillipore.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-BR-Site/pt\\_BR/-/EUR/ViewPDF-Print.pdf;sid=F9nFTFYCz5nFWLVCLULQpmYe9x15Vv\\_xHF5Q4L13ivZdr\\_W0L8Evzdm6wTqqBohfCx3CTKBAWdOEriRXtvS\\_p4S3at-Uf2Iz8XfNIBs7fRTcxg1Vh5Q4L1?RenderPageType=ProductDetail&CatalogCategoryID=voGb.s1Oqa0AAAEuOKR9uoBA&ProductUUID=Nfeb.s1Ow9MAAAEaH0xqKZL2&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTI](http://www.merckmillipore.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-BR-Site/pt_BR/-/EUR/ViewPDF-Print.pdf;sid=F9nFTFYCz5nFWLVCLULQpmYe9x15Vv_xHF5Q4L13ivZdr_W0L8Evzdm6wTqqBohfCx3CTKBAWdOEriRXtvS_p4S3at-Uf2Iz8XfNIBs7fRTcxg1Vh5Q4L1?RenderPageType=ProductDetail&CatalogCategoryID=voGb.s1Oqa0AAAEuOKR9uoBA&ProductUUID=Nfeb.s1Ow9MAAAEaH0xqKZL2&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTI)>. Acesso em: 03 jun. 2014.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental. **Deliberação Normativa nº 74, de 09 de setembro de 2004.** Estabelece critérios para classificação, segundo o porte e potencial poluidor, de empreendimentos e atividades modificadoras do meio ambiente passíveis de autorização ou de licenciamento ambiental no nível estadual, determina normas para indenização dos custos de análise de pedidos de autorização e de licenciamento ambiental, e dá outras providências. 2004. Disponível em: <<http://sisemanet.meioambiente.mg.gov.br/mbpo/recursos/DeliberaNormativa74.pdf>>. Acesso em: 06 fev. 2014.

\_\_\_\_\_. Conselho Estadual de Política Ambiental. Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 1, de 05 de Maio de 2008.** 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. 2008. Disponível em:<<http://pnqa.ana.gov.br/Publicao/MINAS%20GERAIS%20Delibera%C3%A7%C3%A3o%20Normativa%20COPAM.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2014.

MITANI, M. M. et al. Mass transfer of ozone using a microporous diffuser reactor system. **Ozone Science and Engineering**, v. 27, n. 1, p. 45-51. 2005. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/01919510590908995#.UvtfLPldUnE>>. Acesso em: 14 fev. 2014.

MORAIS, A. A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada**. 2006. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2006. Disponível em: <[http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde\\_arquivos/42/TDE-2007-04-18T133242Z-468/Publico/texto%20completo.pdf](http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_arquivos/42/TDE-2007-04-18T133242Z-468/Publico/texto%20completo.pdf)>. Acesso em 27 jan. 2014.

MORITA, D. M., SANTANA, J. M. Comparação entre o método do azul de metileno e cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) para determinação das concentrações de surfactantes aniónicos em esgotos sanitários. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** 2005. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-289.pdf>>. Acesso em: 08 jan. 2014.

NILSUN, H. I. Light-Enhanced Chemical Oxidation for Tertiary Treatment of Municipal Landfill Leachate. **Water Environment Research**, v. 70, n. 6., p. 1161-1169. 1998. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/pdfplus/25045134.pdf?acceptTC=true&jpdConfirm=true>>. Acesso em: 23 set. 2014.

NITSCHKE, M., PASTORE, G. M. Biosurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**. v. 25, n. 5, p. 772-776. set.-out., 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n5/11408.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2014.

ORNELAS, A. **Uso de ozônio no tratamento de efluentes**. 2004. 38f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR). 2004. Disponível em: <[http://www.ozonio.net/SiteDocumentos/adenilson\\_ornelas.pdf#sthash.1bSTF3bR.dpu](http://www.ozonio.net/SiteDocumentos/adenilson_ornelas.pdf#sthash.1bSTF3bR.dpu)>. Acesso em: 30 jan. 2014.

OXITENO. **Boletim técnico: ULTRANEX ® NP - Nonilfenol Etoxilado**. Disponível em: <[http://www.oxiteno.com.br/cms/media/24872/ultranex\\_hc\\_port.pdf](http://www.oxiteno.com.br/cms/media/24872/ultranex_hc_port.pdf)>. Acesso em: 13 jan. 2014.

**OZONE & LIFE. Dados técnicos do gerador de ozônio Modelo O&L 3.0 RM.** 2010. Disponível em: <<http://ozonelife.com.br/Dados-tecnicos-O%20&%20L%203.0%20RM.pdf>>. Acesso em: 07 fev. 2014.

**PACHECO, J. R. Avaliação de um sistema de ozonização baseado em coluna de borbulhamento.** 2012. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2012. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000866103&opt=4>>. Acesso em 14 fev. 2014.

**PASQUALINI, L. N. Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviados de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.** 2010. 144f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-06012011-161404/pt-br.php>>. Acesso em: 28 jan. 2014.

**PEIXOTO, A. L. de C. Ozonização catalítica do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá-SP utilizando os íons Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2008. 211f. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97136/tde-26092012-142104/pt-br.php>>. Acesso em: 21 maio 2014.

**PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno Sulfonato Linear: uma abordagem ambiental e analítica.** *Química Nova*. v. 29, n. 5, p. 1038-1046. 2006. Disponível em: <<http://quimicanova.sbj.org.br/qn/qnol/2006/vol29n5/24-RV05278.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

**PEREIRA, R. O. Formação de subprodutos do estrona e 17 $\beta$ -estradiol na oxidação utilizando cloro e o ozônio em água.** 2011. 192f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-07042011-134759/pt-br.php>>. Acesso em 22 jan. 2014.

**PEREIRA, S. V. Degradção da atrazina pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica.** 2011. 168f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011. Disponível em:

<[http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe\\_d/SamantaVieiraPereira.pdf](http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_d/SamantaVieiraPereira.pdf)>. Acesso em: 17 jan. 2014.

PERES, S. D. **Técnicas aplicadas ao tratamento e redução dos efluentes líquidos de uma empresa de saneantes domissanitários**. 2005. 112f. Trabalho de Conclusão de Curso (Mestrado Profissionalizante em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2005. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/10179/000569828.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 13 jan. 2014.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. 2007. 108f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtis000419516.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

RANGEL, J. M.; BRITTO, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n1/a23v31n1.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2014.

ROMANELLI, M. F. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixes de elétrons**. 2004. 156f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2004. Disponível em: <[http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/41/046/41046561.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/046/41046561.pdf)>. Acesso em 22 jan. 2014.

RQI - Revista de Química Industrial. **Contaminantes Emergentes**. n. 738. 2013. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/rqi/2013/738/RQI-738-pagina4-Contaminantes-Emergentes.pdf>>. Acesso em 10 jan. 2014.

SALLA, M. R. **Bases hidrodinâmicas para processos de transferência de gases em colunas com difusores**. 2002. 154f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2002.

\_\_\_\_\_. **Sistema de ozonização em esgoto de reator anaeróbio: estudo da hidrodinâmica e das respostas oscilantes de DQO**. 2006. 443f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006. Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-25012007-184737/pt-br.php>>. Acesso em: 24 jan. 2014.

SALLA, M. R. et al. Interferência de partículas sólidas na transferência de massa ar-água em coluna de aeração. **Ciência & Engenharia**. v. 20, n. 2, p. 1-10. jul.-dez., 2011. Disponível em: <<http://www.seer.ufu.br/index.php/cieng/article/view/14037/8339>>. Acesso em: 03 fev. 2014.

SARASA, J. et al. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. **Water Research**. v. 32, n. 9, p. 2721-2727. 1998. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S004313549800030X/1-s2.0-S004313549800030X-main.pdf? tid=096aec42-7c60-11e3-9a28-0000aab0f26&acdnat=1389623946\\_3578c04784600ccadfc5ab9e530e784e](http://ac.els-cdn.com/S004313549800030X/1-s2.0-S004313549800030X-main.pdf? tid=096aec42-7c60-11e3-9a28-0000aab0f26&acdnat=1389623946_3578c04784600ccadfc5ab9e530e784e)>. Acesso em: 13 jan. 2014.

SCHOENELL, E. K. **Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários**. 2013. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo. 2013. Disponível em: <<http://biblioteca.asav.org.br/vinculos/000002/000002E9.pdf>>. Acesso: 28 jan. 2014.

SEBRAE/MG. **Saiba como montar: fábrica de produtos de limpeza**. 2013. Disponível em: <<http://www.sebraemg.com.br/Atendimento/bibliotecadigital/documento/Cartilha-Manual-ou-Livro/Fabrica-de-Produtos-de-Limpeza>>. Acesso em: 09 jan. 2014.

SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 3, p. 217-222. 2005. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0143720804001147/1-s2.0-S0143720804001147-main.pdf? tid=4d70c640-8774-11e3-88e7-0000aab0f27&acdnat=1390842113\\_1f9693bf93186d34b229713bdbf86d70](http://ac.els-cdn.com/S0143720804001147/1-s2.0-S0143720804001147-main.pdf? tid=4d70c640-8774-11e3-88e7-0000aab0f27&acdnat=1390842113_1f9693bf93186d34b229713bdbf86d70)>. Acesso em: 27 jan. 2014.

SIDDIQUI, M. S.; AMY, G. L.; MURPHY, B. D. Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. **Water Research**, v. 31, n. 12, p. 3098-3106. 1997. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0043135497001309/1-s2.0-S0043135497001309-main.pdf? tid=d72c374c-82a7-11e3-ad50-0000aab0f6c&acdnat=1390314493\\_3c766567ff1a87946e252d11c4b7f222](http://ac.els-cdn.com/S0043135497001309/1-s2.0-S0043135497001309-main.pdf? tid=d72c374c-82a7-11e3-ad50-0000aab0f6c&acdnat=1390314493_3c766567ff1a87946e252d11c4b7f222)>. Acesso em: 21 jan. 2014.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. 2006. 181f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química.) - Universidade Federal do

Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006. Disponível em:  
<[http://teses.ufrj.br/COPPE\\_D/AlessandraCristinaSilva.pdf](http://teses.ufrj.br/COPPE_D/AlessandraCristinaSilva.pdf)>. Acesso em: 27 jan. 2014.

SILVA, F. V. et al. Alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados: uma visão ambiental. **Revista Brasileira de Toxicologia**. v. 20, n. 1 e 2, p. 1-12. 2007. Disponível em: <<http://iah.iec.pa.gov.br/iah/fulltext/lilacs/revbrastoxicol/revbrastoxicolv20n1-2p1-12.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

SILVA, G. H. R. **Reator compartimentado anaeróbio/aeróbio, tratando esgoto sanitário: desempenho e operação**. 2001. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2001.

\_\_\_\_\_. **Formação de aldeídos e trialometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário**. 2008. 401f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-18112008-152643/pt-br.php>>. Acesso em: 22 jan. 2014.

SILVA, G. H. R. et al. Anaerobic effluent disinfection using ozone: Byproducts formation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 18, p. 6981-6986. 2010. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0960852410006851/1-s2.0-S0960852410006851-main.pdf?\\_tid=d469d320-851d-11e3-9514-0000aab0f26&acdnat=1390585075\\_7197caf6fae20747d80c1ade901f6d41](http://ac.els-cdn.com/S0960852410006851/1-s2.0-S0960852410006851-main.pdf?_tid=d469d320-851d-11e3-9514-0000aab0f26&acdnat=1390585075_7197caf6fae20747d80c1ade901f6d41)>. Acesso em: 24 jan. 2014.

SILVA, G. H. R. et al. Anaerobic effluent disinfected with ozone/hydrogen peroxide. **Ciência & Engenharia**, v. 21, n. 1, p. 1-7. jan.-jun., 2012. Disponível em: <<http://www.seer.ufu.br/index.php/cieng/article/view/14400/9761>>. Acesso em: 27 jan. 2014.

SILVEIRA, I. C. T. Cloro e ozônio aplicados à desinfecção de efluente hospitalar tratado em contadores biológicos rotatórios, com avaliação de efeitos tóxicos em *Daphnia similis*. 2004. 173f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2004. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/5390/000425137.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

SNYDER, S. A. et al. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. **Ozone Science and Engineering**, v. 28, n. 6, p. 445-460, DOI: 10.1080/01919510601039726. 2007. Disponível em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/01919510601039726>>. Acesso em: 28 jan. 2014.

SOARES, L. V. **Ozonização de esgoto sanitário: estudo da hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de microorganismos indicadores**. 2007. 249f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-19112007-101315/es.php>>. Acesso em: 29 jan. 2014.

SOARES, O. S. G. P. **Tratamento em contínuo de efluentes corados por ozonização catalítica**. 2006. 321f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente, Ramo Gestão e Tratamento de Resíduos Industriais) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto. 2006. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/59254/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em 13 maio 2014.

SOUTO, G. D. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. 2009. 371f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-19022009-121756/pt-br.php>>. Acesso em: 03 fev. 2014.

SOUZA, B. M. Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo. 2010. 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010. Disponível em: <[http://fenix3.ufrj.br/60/teses/coppe\\_m/BiancaMiguelDeSouza.pdf](http://fenix3.ufrj.br/60/teses/coppe_m/BiancaMiguelDeSouza.pdf)>. Acesso em: 02 jun. 2014.

SOUZA, F. B. de. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos seqüenciais e simultâneos de ozonização e adsorção**. 2009. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/92437/262207.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 28 jan. 2014.

TEHRANI-BAGHA, A. R. et al. Degradation of Two Persistent Surfactants by UV-Enhanced Ozonation. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 15, n. 1, p. 59-66, 2012. DOI 10.1007/s11743-011-1271-6. Disponível em: <[http://download.springer.com/static/pdf/693/art%253A10.1007%252Fs11743-011-1271-6.pdf?auth66=1389380932\\_49d7bab1ddc82f19b2ddc2833478dcb8&ext=.pdf](http://download.springer.com/static/pdf/693/art%253A10.1007%252Fs11743-011-1271-6.pdf?auth66=1389380932_49d7bab1ddc82f19b2ddc2833478dcb8&ext=.pdf)>. Acesso em: 07 jan. 2014.

UBERLÂNDIA. Decreto Municipal nº 13.481, de 22 de junho de 2012. Dispõe sobre o programa de recebimento e monitoramento de efluentes não domésticos do município de Uberlândia/MG - PREMEND, 2012 e revoga o decreto nº 10.643, de 16 de abril de 2007. 2012. Disponível em:  
[<http://www.uberlandia.mg.gov.br/uploads/cms\\_b\\_arquivos/5646.pdf>](http://www.uberlandia.mg.gov.br/uploads/cms_b_arquivos/5646.pdf). Acesso em: 13 jan. 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG. 2005. 452p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 1). ISBN 85-7041-114-6.

WANG, K. L.; HUNG, T. Y.; SHAMMAS, K. N. **Advanced physicochemical treatment processes**. New Jersey: Humana Press, v. 4. 2004.

WU, J.J. et al. The effect of storage and ozonation on the physical, chemical, and biological characteristics of swine manure slurries. **Ozone Science and Engineering**, v. 20, p. 35-50.1998.

WU, J.J. et al. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 54, p. 997-1003. 2004. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0045653503009949/1-s2.0-S0045653503009949-main.pdf?\\_tid=c0519864-5f83-11e4-b447-0000aab0f02&acdnat=1414598200\\_5f42466736f3180d438f577abf7597d6](http://ac.els-cdn.com/S0045653503009949/1-s2.0-S0045653503009949-main.pdf?_tid=c0519864-5f83-11e4-b447-0000aab0f02&acdnat=1414598200_5f42466736f3180d438f577abf7597d6)>. Acesso em: 01 set. 2014.

YING, G-G.; WILLIAMS, B.; KOOKANA, R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. **Environment International**. v. 28, n. 3, p. 215-226. 2002. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S016041200200017X/1-s2.0-S016041200200017X-main.pdf?\\_tid=6cd494c4-7939-11e3-85b2-0000aacb361&acdnat=1389277509\\_04c93d0a19aa74889467c309c9339c68](http://ac.els-cdn.com/S016041200200017X/1-s2.0-S016041200200017X-main.pdf?_tid=6cd494c4-7939-11e3-85b2-0000aacb361&acdnat=1389277509_04c93d0a19aa74889467c309c9339c68)>. Acesso em: 09 jan. 2014.

ZHOU, H; SMITH, D. W. Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observations using a 2d laser particle dynamics analyzer. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 909-921. 2000. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0043135499001967/1-s2.0-S0043135499001967-main.pdf?\\_tid=c4718d5c-93da-11e3-ac7e-0000aacb361&acdnat=1392205536\\_e5f39cac3e5d6619140bfb01e8ab463e](http://ac.els-cdn.com/S0043135499001967/1-s2.0-S0043135499001967-main.pdf?_tid=c4718d5c-93da-11e3-ac7e-0000aacb361&acdnat=1392205536_e5f39cac3e5d6619140bfb01e8ab463e)>. Acesso em: 14 fev. 2014.

# ANEXO A

## DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ARRASTE DE GASES COM AR COMPRIMIDO

**Tabela 9 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com ar comprimido para nível líquido de 0,5 m.**

<b>NÍVEL LÍQUIDO DE 0,5 m</b>						
<b>1º ENSAIO - 07/03/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,07	145	305	1195	1297
	5	7,51	146	450	1176	1325
	20	7,55	146	456	1117	1265
1000	0	7,56	139	376	1050	1097
	5	7,73	145	456	1041	1335
	20	7,72	148	402	978	1327
1500	0	7,95	124	484	806	992
	5	7,70	135	382	777	1080
	20	7,92	137	383	1207	1115
2000	0	não executado				
	5	não executado				
	20	não executado				
<b>2º ENSAIO - 15/04/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,83	113	437	416	3325
	5	7,63	112	445	421	3308
	20	7,43	100	313	415	3367
1000	0	7,56	106	336	420	3358
	5	7,70	107	314	424	3283
	20	7,51	101	311	403	3208
1500	0	7,71	110	385	422	3258
	5	7,60	110	339	409	3267
	20	7,58	100	302	317	3092
2000	0	não executado				
	5	não executado				
	20	não executado				
<b>3º ENSAIO - 13/05/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,23	37	83	39	1050
	5	7,36	39	91	36	1017
	20	7,39	40	93	39	925

(continua)

(continuação)

<b>3º ENSAIO - 13/05/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
1000	0	7,67	41	99	38	1125
	5	7,68	42	96	40	988
	20	7,71	42	102	42	925
1500	0	7,28	35	97	39	942
	5	7,19	34	98	37	908
	20	7,20	34	97	34	983
2000	0	7,56	39	94	33	933
	5	7,56	38	94	36	917
	20	7,49	36	92	43	883
<b>4º ENSAIO - 11/06/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,33	220	1740	1738	4400
	5	7,36	229	2444	1767	4458
	20	7,40	236	2623	1751	4483
1000	0	7,45	242	1919	1819	4517
	5	7,63	263	2435	1859	4508
	20	7,68	253	2734	1857	4492
1500	0	7,31	256	2443	1879	4550
	5	7,43	252	3025	1961	4542
	20	7,50	252	2908	1822	4467
2000	0	7,45	257	2628	1927	4567
	5	7,57	251	2957	1918	4567
	20	7,68	258	3030	1885	4433
<b>5º ENSAIO - 24/07/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,27	108	64	56	2483
	5	7,40	109	62	54	2408
	20	7,55	108	62	77	2375
1000	0	7,00	89	70	58	2633
	5	7,26	88	54	60	2542
	20	7,37	88	39	82	2383
1500	0	7,17	108	44	58	2292
	5	7,25	111	38	78	2175
	20	7,33	117	34	59	2367
2000	0	7,21	98	43	57	2383
	5	7,37	100	32	54	2400
	20	7,35	100	41	54	2250

Fonte: Próprio do Autor (2014).

**Tabela 10 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com ar comprimido para nível líquido de 1,0 m.**

NÍVEL LÍQUIDO DE 1,0 m						
1º ENSAIO - 10/04/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,82	80	233	99	3467
	5	7,82	80	255	101	3483
	20	7,81	78	251	97	3333
1000	0	7,81	82	264	91	3458
	5	7,79	80	270	90	3450
	20	7,87	77	255	88	3433
1500	0	7,83	78	265	91	3467
	5	7,80	78	261	89	3508
	20	7,81	75	257	87	3450
2000	0	não executado				
	5	não executado				
	20	não executado				
2º ENSAIO - 17/04/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,38	103	423	438	3133
	5	7,42	103	396	437	3125
	20	7,58	104	324	432	3092
1000	0	7,77	116	400	418	3175
	5	7,75	114	367	420	3092
	20	7,87	111	322	417	3075
1500	0	7,43	127	359	421	3067
	5	7,53	126	374	421	3033
	20	7,64	127	323	413	2983
2000	0	não executado				
	5	não executado				
	20	não executado				
3º ENSAIO - 15/05/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,01	31	87	39	1008
	5	7,01	31	91	38	975
	20	6,98	30	94	41	981
1000	0	7,26	30	93	38	963
	5	7,42	31	90	37	954
	20	7,43	30	91	33	883
1500	0	7,03	31	96	38	967
	5	7,26	32	89	40	983
	20	7,11	29	90	31	971
2000	0	7,59	31	90	36	1004
	5	7,78	34	95	36	946
	20	7,55	30	91	35	908

(continua)

(continuação)

<b>4º ENSAIO - 13/06/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,25	147	2464	1857	4433
	5	7,32	237	2967	1871	4467
	20	7,34	235	3082	1859	4375
1000	0	7,57	232	2652	1854	4525
	5	7,66	241	3028	1879	4508
	20	7,78	248	2550	1902	4475
1500	0	7,33	273	2033	1813	4467
	5	7,50	288	2500	1803	4425
	20	7,63	296	2473	1763	4450
2000	0	7,49	283	2093	1853	4508
	5	7,71	291	2430	1920	4508
	20	7,87	295	2507	1867	4475
<b>5º ENSAIO - 19/06/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,06	231	1533	1147	4117
	5	7,15	234	1603	1113	4217
	20	7,27	237	1697	1127	4200
1000	0	7,38	241	1723	1130	4208
	5	7,59	245	1800	1140	4208
	20	7,61	247	1893	1150	4142
1500	0	6,92	232	1850	1757	4408
	5	7,08	233	2280	1803	4425
	20	7,20	241	2580	1823	4500
2000	0	7,29	250	2123	1790	4450
	5	7,55	259	2353	1830	4500
	20	7,65	262	2593	1783	4438

Fonte: Próprio do Autor (2014).

**Tabela 11 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com ar comprimido para nível líquido de 1,5 m.**

NÍVEL LÍQUIDO DE 1,5 m						
1º ENSAIO - 15/03/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,84	129	289	141	1942
	5	7,82	124	304	132	1781
	20	7,89	126	303	108	1704
1000	0	7,97	127	303	86	1781
	5	7,92	129	322	101	1888
	20	7,77	122	302	66	1956
1500	0	7,85	123	311	94	1696
	5	8,32	129	304	86	1731
	20	8,31	132	312	68	1683
2000	0	não executado				
	5	não executado				
	20	não executado				
2º ENSAIO - 18/04/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,85	105	339	461	3783
	5	7,60	112	363	463	3783
	20	7,54	112	348	461	3808
1000	0	7,51	116	322	460	3858
	5	7,50	117	352	464	3908
	20	7,50	114	323	460	3917
1500	0	7,71	112	342	457	3950
	5	7,88	128	321	464	3842
	20	7,91	135	295	458	3742
2000	0	não executado				
	5	não executado				
	20	não executado				
3º ENSAIO - 23/04/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,83	144	378	465	3883
	5	7,83	161	353	468	3675
	20	7,87	162	319	464	3650
1000	0	7,73	146	370	459	3717
	5	7,67	142	377	465	3783
	20	7,78	153	331	457	3900
1500	0	7,95	155	376	468	3942
	5	8,05	155	350	469	3725
	20	8,06	158	297	462	3858
2000	0	não executado				
	5	não executado				
	20	não executado				

(continua)

(continuação)

<b>4º ENSAIO - 20/05/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,03	26	73	56	850
	5	7,24	27	80	57	863
	20	7,18	28	81	42	825
1000	0	7,53	31	76	50	875
	5	7,61	30	82	47	858
	20	7,68	35	83	51	779
1500	0	7,54	50	74	56	871
	5	7,56	49	84	46	804
	20	7,55	47	83	39	767
2000	0	7,71	47	78	59	867
	5	7,77	47	84	52	829
	20	7,84	46	85	46	783
<b>5º ENSAIO - 18/06/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,18	246	1807	1860	2279
	5	7,28	251	2130	1823	2263
	20	7,40	252	2183	1830	2267
1000	0	7,41	230	1783	1770	2292
	5	7,54	237	2203	1777	2279
	20	7,64	243	2343	1800	2296
1500	0	7,09	238	1893	1783	2308
	5	7,20	241	2273	1780	2325
	20	7,38	249	2443	1783	2267
2000	0	7,43	241	2013	1897	2254
	5	7,61	244	2470	1947	2292
	20	7,74	244	2520	1930	2308

Fonte: Próprio do Autor (2014).

# ANEXO B

## DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ARRASTE DE GASES COM OXIGÊNIO PURO

**Tabela 12 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com oxigênio puro para nível líquido de 0,5 m.**

<b>NÍVEL LÍQUIDO DE 0,5 m</b>						
<b>1º ENSAIO - 27/08/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,21	241	96	141	1633
	5	7,47	241	100	148	1625
	20	7,58	240	125	152	1542
1000	0	7,19	232	101	118	1667
	5	7,50	232	109	142	1608
	20	7,66	233	130	149	1575
1500	0	7,47	301	117	118	1692
	5	7,57	298	111	127	1642
	20	7,85	316	97	107	1767
2000	0	7,44	244	116	109	1892
	5	7,78	253	106	102	1867
	20	8,01	262	106	101	1792
<b>2º ENSAIO - 04/09/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,32	176	213	126	1979
	5	7,49	185	234	128	1969
	20	7,68	190	230	127	1958
1000	0	7,43	183	242	131	1988
	5	7,78	199	235	129	1975
	20	7,96	199	244	129	2013
1500	0	7,66	199	261	134	1979
	5	7,97	202	241	131	1983
	20	8,25	204	245	128	2013
2000	0	7,50	198	263	136	2000
	5	7,88	202	256	131	1971
	20	8,17	206	247	127	1967
<b>3º ENSAIO - 03/10/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,68	279	167	366	1958
	5	7,80	275	189	360	1929
	20	7,94	271	167	357	1938

(continua)

(continuação)

<b>3º ENSAIO - 03/10/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
1000	0	7,77	272	179	363	1958
	5	7,90	273	205	367	1971
	20	8,08	273	132	348	1946
1500	0	7,79	271	224	366	1933
	5	8,00	273	174	352	1938
	20	8,20	271	145	275	1963
2000	0	7,79	350	248	363	1958
	5	8,06	343	217	334	1908
	20	8,27	339	144	279	1938
<b>4º ENSAIO - 11/10/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,24	300	204	48	4067
	5	7,36	297	202	50	4075
	20	7,56	297	199	51	4092
1000	0	7,36	301	208	46	4125
	5	7,51	304	207	48	4117
	20	7,77	304	208	45	3967
1500	0	7,38	289	207	46	4133
	5	7,63	295	208	47	4058
	20	7,87	292	210	46	4050
2000	0	7,38	289	214	46	4008
	5	7,71	292	211	47	4042
	20	7,95	291,27	214	47	4083

Fonte: Próprio do Autor (2014).

**Tabela 13 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com oxigênio puro para nível líquido de 1,0 m.**

<b>NÍVEL LÍQUIDO DE 1,0 m</b>						
<b>1º ENSAIO - 29/08/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,50	265	125	107	1750
	5	7,59	279	116	111	1729
	20	7,71	285	120	110	1708
1000	0	7,63	262	140	109	1800
	5	7,76	275	124	108	1754
	20	7,88	280	129	107	1712
1500	0	7,54	249	139	106	1645
	5	7,65	255	124	118	1691
	20	7,80	264	133	148	1620
2000	0	7,50	237	132	109	1708
	5	7,80	256	141	128	1641
	20	7,98	260	123	98	1662
<b>2º ENSAIO - 09/09/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,39	191	379	163	1929
	5	7,56	189	302	203	1900
	20	7,63	185	305	198	1906
1000	0	7,43	213	335	173	1950
	5	7,69	217	303	159	1929
	20	7,84	220	299	159	1950
1500	0	7,61	230	377	150	1900
	5	8,01	233	306	149	1941
	20	8,16	229	322	145	1941
2000	0	7,39	226	384	148	1933
	5	7,96	232	317	144	1950
	20	8,15	233	305	139	1945
<b>3º ENSAIO - 02/10/2013</b>						
<b>Vazão de Gás Afluente (L/h)</b>	<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
500	0	7,85	277	210	370	1995
	5	7,93	283	178	370	1954
	20	8,01	283	181	361	1950
1000	0	7,85	286	187	375	1945
	5	7,94	285	170	372	1958
	20	8,07	293	153	365	1954
1500	0	7,83	283	159	383	1925
	5	7,94	284	148	384	1950
	20	8,14	286	131	371	1962
2000	0	7,69	281	167	377	1975
	5	7,90	283	126	370	1987
	20	8,16	281	131	308	1937

(continua)

(continuação)

4º ENSAIO - 10/10/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,50	430	197	143	3900
	5	7,57	451	194	144	3775
	20	7,69	451	193	140	3700
1000	0	7,57	458	203	147	3808
	5	7,67	457	198	141	3875
	20	7,85	453	201	138	3791
1500	0	7,60	390	202	153	3783
	5	7,73	391	200	150	3791
	20	7,77	395	200	140	3808
2000	0	7,52	371	202	151	3875
	5	7,77	373	202	156	3750
	20	7,79	374	202	138	3841

Fonte: Próprio do Autor (2014).

**Tabela 14 - Dados experimentais obtidos no processo de arraste de gases com oxigênio puro para nível líquido de 1,5 m.**

NÍVEL LÍQUIDO DE 1,5 m						
1º ENSAIO - 02/09/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,56	290	191	112	1766
	5	7,67	304	199	131	1766
	20	7,73	298	196	125	1712
1000	0	7,58	262	214	116	1679
	5	7,83	277	195	129	1683
	20	7,96	278	201	125	1641
1500	0	7,45	264	212	109	1791
	5	7,59	273	208	122	1679
	20	7,71	268	193	117	1687
2000	0	7,50	273	205	112	1729
	5	7,81	285	198	118	1645
	20	7,99	286	188	113	1631
2º ENSAIO - 11/09/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,80	230	364	215	1908
	5	7,89	241	331	195	1954
	20	7,97	242	316	187	1912
1000	0	7,53	236	360	149	1975
	5	7,85	251	293	162	1916
	20	8,01	255	286	160	1891
1500	0	7,60	236	294	156	1937
	5	7,95	246	304	158	1929
	20	8,00	244	276	146	1912
2000	0	7,68	236	386	223	1929
	5	7,94	244	384	220	1920
	20	8,11	247	377	212	1937
3º ENSAIO - 09/10/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,58	347	207	46	3983
	5	7,60	363	202	44	3975
	20	7,64	369	204	44	4041
1000	0	7,64	376	209	45	3983
	5	7,67	380	207	44	3966
	20	7,75	382	209	45	4016
1500	0	7,60	269	145	35	3916
	5	7,68	261	139	34	3925
	20	7,80	244	138	35	3941
2000	0	7,63	254	136	34	3966
	5	7,71	256	136	34	3900
	20	7,75	257	130	34	3941

(continua)

(continuação)

4º ENSAIO - 21/10/2013						
Vazão de Gás Afluente (L/h)	Tempo de contato (min)	pH	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
500	0	7,13	400	244	156	3800
	5	7,16	405	285	143	3825
	20	7,28	414	263	146	3800
1000	0	7,08	418	268	150	3875
	5	7,22	423	270	153	3833
	20	7,39	426	285	152	3825
1500	0	7,07	423	292	149	3850
	5	7,26	435	284	147	3900
	20	7,43	437	256	145	3816
2000	0	6,96	445	264	275	3875
	5	7,16	443	274	152	3808
	20	7,40	445	267	143	3825

Fonte: Próprio do Autor (2014).

# ANEXO C

## DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL

**Tabela 15 - Dados experimentais obtidos na ozonização convencional para pH *in natura* do efluente.**

<b>PH IN NATURA DO EFLUENTE</b>					
<b>1º ENSAIO - 13/11/2013</b>					
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	7,09	100	99	41	465
5	7,06	102	98	40	480
20	6,84	104	76	38	468
40	6,58	97	53	35	455
60	6,49	94	42	31	445
90	6,41	92	65	34	441
<b>2º ENSAIO - 14/11/2013</b>					
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	6,37	160	112	35	751
5	6,26	116	77	35	755
20	6,25	96	66	33	758
40	6,14	87	50	30	755
60	5,99	90	37	27	748
90	5,90	88	49	30	763
<b>3º ENSAIO - 20/11/2013</b>					
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	7,25	243	109	72	783
5	7,21	236	100	64	785
20	7,21	228	90	64	773
40	7,25	232	76	64	761
60	7,29	226	68	59	780
90	7,34	217	57	58	780

Fonte: Próprio do Autor (2014).

**Tabela 16 - Dados experimentais obtidos na ozonização convencional em pH ácido do efluente.**

<b>pH ÁCIDO DO EFLUENTE (<math>\approx 3</math>)</b>					
<b>1º ENSAIO - 27/11/2013</b>					
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	2,80	não executado	77	50	755
5	2,75		60	50	750
20	2,73		59	53	748
40	2,71		41	53	740
60	2,73		37	48	735
90	2,73		31	44	738
<b>2º ENSAIO - 28/11/2013</b>					
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	2,72	não executado	78	49	741
5	2,71		64	54	736
20	2,72		58	56	733
40	2,71		48	54	731
60	2,70		43	52	728
90	2,70		29	45	736
<b>3º ENSAIO - 18/12/2013</b>					
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	2,33	não executado	543	188	3725
5	2,33		552	189	3741
20	2,34		537	188	3683
40	2,33		516	183	3700
60	2,32		487	181	3700
90	2,33		429	179	3741

Fonte: Próprio do Autor (2014).

**Tabela 17 - Dados experimentais obtidos na ozonização convencional em pH alcalino do efluente.**

<b>pH ALCALINO DO EFLUENTE (<math>\approx 10</math>)</b>					
<b>1º ENSAIO - 22/11/2013</b>					
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	9,57	385	73	176	752
5	9,63	354	60	150	753
20	9,50	323	69	141	755
40	9,40	297	64	125	750
60	9,21	245	56	102	750
90	9,02	204	47	90	752
<b>2º ENSAIO - 13/12/2013</b>					
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	10,21	577	620	599	3987
5	10,25	576	608	652	3900
20	10,07	560	599	628	3962
40	9,73	548	603	620	3950
60	9,23	518	567	616	3866
90	8,71	484	506	591	3850
<b>3º ENSAIO - 20/12/2013</b>					
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	10,42	478	711	539	3762
5	10,44	492	698	556	3625
20	10,30	481	661	609	3750
40	10,03	465	633	540	3750
60	9,75	452	595	537	3741
90	9,34	443	589	498	3725

Fonte: Próprio do Autor (2014).

# ANEXO D

## DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

**Tabela 18 - Dados experimentais obtidos na ozonização catalítica homogênea, ozonização catalítica heterogênea e ozonização convencional em pH ácido e alcalino (para comparação de resultados).**

<b>PROCESSO HOMOGÊNEO COM Fe<sup>2+</sup></b>							
<b>ENSAIO - 13/11/2013</b>							
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>		
0	2,98	não executado	65	não executado	989		
5	2,91		65		987		
20	2,86		65		983		
40	2,82		64		979		
60	2,80		61		966		
90	2,74		45		945		
<b>PROCESSO HOMOGÊNEO COM Fe<sup>3+</sup></b>							
<b>ENSAIO - 14/11/2013</b>							
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>		
0	2,71	não executado	211	não executado	993		
5	2,70		211		979		
20	2,71		211		989		
40	2,69		211		960		
60	2,69		203		954		
90	2,67		87		918		
<b>PROCESSO HOMOGÊNEO COM Mn<sup>2+</sup></b>							
<b>ENSAIO - 20/11/2013</b>							
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>		
0	2,30	não executado	50	não executado	993		
5	3,09		50		995		
20	3,83		50		990		
40	3,97		45		990		
60	3,95		34		972		
90	3,72		25		965		
<b>PROCESSO HETEROGRÊNEO COM CA 1g/L</b>							
<b>ENSAIO - 20/11/2013</b>							
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>		
0	9,70	694	29	1	1025		
5	9,63	687	29	1	1010		
20	9,50	664	25	2	1012		
40	9,42	665	20	2	1021		
60	9,35	642	20	5	1021		
90	9,28	616	20	11	1006		

(continua)

(continuação)

**PROCESSO HETEROGÊNEO COM CA 2g/L****ENSAIO - 20/11/2013**

<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	9,60	561	22	3	1018
5	9,54	554	20	2	1018
20	9,44	527	17	2	981
40	9,39	519	16	3	984
60	9,30	496	15	3	964
90	9,20	494	15	15	962

**PROCESSO CONVENCIONAL EM pH ÁCIDO ( $\approx 3$ )  
(para comparação de resultados com os processos homogêneos)****ENSAIO - 20/11/2013**

<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	2,99	não executado	49	não executado	981
5	2,99		45		972
20	2,98		42		968
40	2,97		36		972
60	2,96		31		968
90	2,96		24		966

**PROCESSO CONVENCIONAL EM pH ALCALINO ( $\approx 10$ )  
(para comparação de resultados com os processos heterogêneos)****ENSAIO - 20/11/2013**

<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Cor Verdadeira (mg Pt-Co/L)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0	9,67	não executado	48	não executado	985
5	9,66		47		975
20	9,52		44		972
40	9,39		39		977
60	9,35		38		977
90	9,30		38		971

Fonte: Próprio do Autor (2014).