

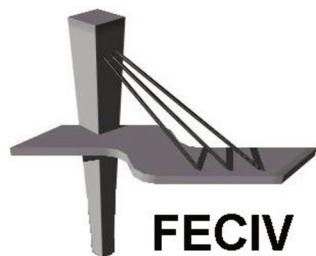


## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

### **ARRASTE DE GASES NA OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL E CATALÍTICA DE ESGOTO SANITÁRIO SINTÉTICO**

**MARIA ZIZI MARTINS MENDONÇA**

**UBERLÂNDIA, 2018.**



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



**Maria Zizi Martins Mendonça**

**ARRASTE DE GASES NA OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL  
E CATALÍTICA DE ESGOTO SANITÁRIO SINTÉTICO**

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**.

**Orientador: Prof. Dr. Marcio Ricardo Salla**

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

---

M539a Mendonça, Maria Zizi Martins, 1992-  
Arraste de gases na ozonização convencional e catalítica de esgoto  
sanitário sintético [recurso eletrônico] / Maria Zizi Martins Mendonça. - .

Orientador: Marcio Ricardo Sallla.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.984>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Engenharia civil. 2. Águas residuais - Purificação - Ozonização. 3.  
Águas residuais - Purificação. I. Sallla, Marcio Ricardo (Orient.) II.  
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil. III. Título.

---

CDU: 624

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB-6/1262



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

**ATA Nº:** 212/2018

**CANDIDATO:** Maria Zizi Martins Mendonça

**Nº. Matrícula:** 11612ECV008

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Marcio Ricardo Salla

**TÍTULO:** "Arraste de gases na ozonização convencional e catalítica de esgoto sanitário sintético"

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Engenharia Urbana, Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

**LINHA DE PESQUISA:** Recursos Hídricos e Saneamento

**PROJETO DE PESQUISA:** Estudos de Aproveitamento Hídrico e Autodepuração em Bacias Hidrográficas nas Unidades de Planejamento de Gestão em Recursos Hídricos dos Rios Paranaíba e Grande (Lado Mineiro)

**DATA DA DEFESA:** 21 de março de 2018

**LOCAL:** Sala de Projeções Prof. Celso Franco de Gouvêa, bloco 1Y.

**HORÁRIO INÍCIO/TÉRMINO:** 14:00h - 17:10h

Reuniu-se na **Sala de Projeções Prof. Celso Franco de Gouvêa, bloco 1Y - Campus Santa Mônica** da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do PPGEC, assim composta: Professores Doutores: **Gustavo Henrique Ribeiro da Silva – DEC /UNESP; André Luiz de Oliveira – FECIV/UFU e Marcio Ricardo Salla** orientador da candidata. Ressalta-se que o **Prof. Dr. Gustavo Henrique Ribeiro da Silva** participou da defesa por meio de vídeo conferência desde a cidade de Bauru/SP e os demais membros da banca e a aluna participaram in loco.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa **Prof. Dr. Marcio Ricardo Salla** apresentou a Comissão Examinadora e concedeu à discente a palavra para a exposição do trabalho. A seguir, o senhor presidente concedeu a palavra aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais. Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou a candidata aprovada. Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU. Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos e foi lavrada a presente ata que após lida e aprovada foi assinada pela Banca Examinadora.

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

Membro externo: **Prof. Dr. Gustavo Henrique Ribeiro da Silva – DEC /UNESP**

Membro interno: **Prof. Dr. André Luiz de Oliveira – FECIV/UFU**

Uberlândia, 21 de março de 2018.

Aos meus pais, Régio e Zizi, ao Pedro,  
às minhas irmãs, Marília e Maiza.

# **AGRADECIMENTOS**

---

Agradeço a Deus pela oportunidade de ter cursado este mestrado e por ter me guiado até a finalização desta etapa.

Aos meus pais, Régio e Zizi, por sempre incentivarem e apoiarem meus estudos.

Ao Pedro, meu companheiro de vida, por toda força e apoio, por acreditar em mim quando eu não mais acreditava, por ser bom ouvido e ombro amigo.

À Roberta, pela amizade, conselhos e palavras positivas.

Ao meu orientador Marcio, pela paciência em compartilhar comigo o seu vasto conhecimento. Obrigada pela imensa bagagem de aprendizado.

À Aline por todo apoio e auxílio na parte experimental, você alegrou meus longos dias de laboratório e trouxe respostas aos meus questionamentos práticos e teóricos.

Às queridas amigas Camila e Andressa, que foram braço direito e esquerdo nos ensaios, companhia diária no laboratório, sem vocês eu não teria alcançado esta conquista tão importante em minha vida.

À professora Vicelma da Faculdade de Engenharia Química da UFU, pelo apoio e empréstimo do rotâmetro, parte integrante deste aparato experimental.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Civil, que contribuíram significativamente para o meu desempenho neste trabalho, seja durante as aulas ministradas ou conversas de corredor.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

Mendonça, M. Z. M. Arraste de gases na ozonização convencional e catalítica de esgoto sanitário sintético. 164 p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

## RESUMO

---

No processo de tratamento de esgoto sanitário, a etapa biológica atende parcialmente aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental vigente. Torna-se de grande importância, portanto, adicionar uma terceira etapa que visa o polimento no tratamento. Dentre as diversas opções para o refinamento, a ozonização apresenta elevada capacidade oxidativa e desinfetante. Contudo, dentro do processo de ozonização por borbulhamento, além da remoção do material orgânico remanescente via ozônio molecular e hidroxila, o arraste de gases voláteis também contribui para o decaimento da matéria orgânica, sendo a quantificação deste decaimento o objetivo principal deste estudo de mestrado. Para isso foram comparadas as remoções obtidas pela ozonização convencional e catalítica com as remoções obtidas por meio do arraste de gases, pelo borbulhamento de um gás inerte ( $N_2$ ). Ensaiou-se efluente sintético em pH não corrigido, ácido e básico, variando a vazão de injeção de gás ( $O_3$ , e  $N_2$ ) entre 60 a 300 L/h (intervalo de 60 L/h) e com tempo de contato das bolhas ascensionais com o efluente de 5, 10, 20, 40 e 60 min. Também foi avaliada a injeção de  $O_3$  com os catalisadores carvão ativado,  $Fe^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ , comparativamente ao tratamento convencional com ozônio. Os parâmetros analisados foram DQO, cor verdadeira, turbidez, pH e amônia. Observou-se que a eficiência de redução da cor verdadeira, turbidez e DQO tem relação direta com a vazão de ozônio injetada e o tempo de contato entre as bolhas de ozônio ascensionais e o efluente. A ozonização convencional alcançou remoções de 73,4 % de DQO, 86,4% de cor e 64,1% de turbidez. A ozonização catalisada com carvão ativado chegou a remover 95,2% de DQO, 89,1% de cor e 87,4% de turbidez. A ozonização catalisada com  $Fe^{3+}$  obteve as porcentagens de 37,9; 74,4 e 28,2% para remoção de DQO, cor e turbidez, respectivamente. As maiores remoções de DQO, cor e turbidez obtidas pela ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$ , foram, nesta ordem: 36,8; 89,7 e 47,2%. O arraste de gases promoveu 29,5% de remoção de DQO, 69,4% de cor e 61% de turbidez. Não houve remoções significativas de amônia em nenhum dos tratamentos empregados.

**Palavras-chave:** Ozonização convencional. Ozonização catalítica. Arraste de gases. Efluente sanitário sintético.

Mendonça, M. Z. M. Air stripping in the ozonization conventional and catalytic of synthetic sanitary sewage. 164 pp. MSc Dissertation, College of Civil Engineering, Federal University of Uberlândia, 2018.

## ABSTRACT

---

In the process of sanitary sewage treatment, the biological stage partially meets the standards established by the current environmental legislation. It is therefore of great importance, therefore, to add a third step which aims at polishing in the treatment. Among the various options for the refinement, ozonation presents high oxidative capacity and disinfectant. However, in the process of ozonation by bubbling, besides the removal of the remaining organic material via molecular ozone and hydroxyl, the drag of volatile gases also contributes to the decay of the organic matter, being the quantification of this decay the main objective of this master's study. For this, the removals obtained by conventional and catalytic ozonation with the removals obtained through the entrainment of gases by the bubbling of an inert gas ( $N_2$ ) were compared. Synthetic effluent was tested at uncorrected pH, acid and basic, varying the gas injection rate ( $O_3$ , and  $N_2$ ) between 60 and 300 L/h (60 L/h interval) and with contact time of the ascending bubbles with the effluent of 5, 10, 20, 40 and 60 min. It was also evaluated the  $O_3$  injection with activated carbon,  $Fe^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  catalysts, compared to conventional ozone treatment. The analyzed parameters were COD, true color, turbidity, pH and ammonia. It has been observed that the true color reduction efficiency, turbidity and COD has a direct relation with the injected ozone flow rate and the contact time between the ascending ozone bubbles and the effluent. Conventional ozonation achieved removals of 73.4% COD, 86.4% color and 64.1% turbidity. The ozonation catalyzed with activated carbon removed 95.2% COD, 89.1% color and 87.4% turbidity. The  $Fe^{3+}$  catalyzed ozonation obtained the percentages of 37.9; 74.4 and 28.2% for removal of COD, color and turbidity, respectively. The highest removals of COD, color and turbidity obtained by the ozonation catalyzed with  $Mn^{2+}$  were, in this order: 36.8; 89.7 and 47.2%. Gas entrainment promoted 29.5% COD removal, 69.4% color and 61% turbidity. There were no significant ammonia removals in any of the treatments used.

**Keywords:** Conventional Ozonization. Catalytic Ozonization. Air stripping. Synthetic sanitary effluent.

# **SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS**

---

%	Porcentagem
<	Menor que
>	Maior que
®	Marca registrada
°C	Grau Celsius
•OH	Radical hidroxila / Hidroxila radicalar
Ag	Prata
atm	Atmosfera (unidade de pressão)
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Cálcio
Cd	Cádmio
ClO <sub>2</sub>	Dióxido de Cloro
CO <sub>2</sub>	Gás carbônico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
COT	Carbono Orgânico Total
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio do quinto dia
DBO <sub>u</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio Última
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E. coli	Escherichia coli
E°	Potencial de oxidação
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
Fe	Ferro
Fe <sup>3+</sup>	Íon Ferro
g	Gramas
g/h	Gramas por hora

$g/L$	Grama por litro
$g/L.h$	Grama por litro por hora
h	Hora
$H^+$	Íon hidrogênio
$H_2CO_3$	Ácido carbônico
$H_2O$	Água
$H_2O_2$	Peróxido de hidrogênio
$H_2SO_4$	Ácido Sulfúrico
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
$kgf/cm^2$	Quilograma força por centímetro quadrado
KI	Iodeto de Potássio
L	Litro
L/h	Litro por hora
L/min	Litro por minuto
log	Logaritmo
m	Metro
mg	Miligrama
$mg/L$	Miligrama por litro
$mg/L.min$	Miligrama por litro por minuto
min	Minutos
mL	Mililitro
mm	Milímetro
Mn	Manganês
$Mn^{2+}$	Íon Manganês
N	Nitrogênio
$N_2$	Nitrogênio molecular
NaOH	Hidróxido de sódio
NH <sub>3</sub>	Gás amônia
Ni	Níquel
O	Oxigênio
$O_2$	Oxigênio molecular
$O_3$	Ozônio molecular
$OH^-$	Íon hidroxila

P	Fósforo
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
Pt-Co	Platina-Cobalto
PVC	Policloreto de Vinila
Q	Vazão
RAFA	Reator Anaeróbio De Fluxo Ascendente
S	Enxofre
SS	Sólidos Suspensos
ST	Sólidos Totais
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio IV
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (do inglês Upflow Anaerobic Sudge Blancket)
uH	Unidade Hazen
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
UV	Ultravioleta
V	Volt
Zn	Zinco

# LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1 - Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila.....	35
Figura 2- Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio.....	39
Figura 3 – Esquema do princípio do funcionamento de ozonizadores do tipo corona.....	40
Figura 4 – Corte esquemático de reator eletroquímico de ozônio.....	42
Figura 5 – Tolerância do ser humano à presença de ozônio no ar.....	44
Figura 6 – Diagrama esquemático de um sistema completo de desinfecção por ozônio com duas fontes alternativas de oxigênio.....	45
Figura 7 – Modelo da teoria do duplo filme.....	48
Figura 8 – Aparato experimental.....	56
Figura 9 - Equipamento gerador de ozônio e rotâmetro.....	58
Figura 10 - Produção de ozônio em função da vazão de gás aplicada.....	62
Figura 11 - Dosagem de ozônio em função da vazão de gás aplicada.....	62
Figura 12 - Eficiência de remoção de DQO da ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	64
Figura 13 - Eficiência de remoção de cor da ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h....	66
Figura 14 - Eficiência de remoção turbidez da ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h....	67
Figura 15 – Variação do pH da ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	69
Figura 16 – Variação da concentração de amônia na ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	71
Figura 17 - Eficiência de remoção de DQO da ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	74
Figura 18 - Eficiência de remoção de cor da ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h....	76
Figura 19 - Eficiência de remoção de turbidez da ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	77
Figura 20 - Variação do pH na ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados.....	79
Figura 21 – Variação da concentração de amônia na ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	80
Figura 22 - Eficiências de remoção de DQO na ozonização catalisada com $\text{Fe}^{3+}$ do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.....	83
Figura 23 - Eficiências de remoção de cor na ozonização catalisada com $\text{Fe}^{3+}$ do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.....	84
Figura 24 - Eficiências de remoção de turbidez na ozonização catalisada com $\text{Fe}^{3+}$ do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.....	85
Figura 25 - Valores médios de pH na ozonização catalisada com $\text{Fe}^{3+}$ do efluente em pH ácido, para as vazões estudadas.....	86

Figura 26 – Variação da concentração de amônia na ozonização catalisada com $\text{Fe}^{3+}$ do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.....	87
Figura 27 - Eficiências de remoção de DQO na ozonização catalisada com $\text{Mn}^{2+}$ do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.....	88
Figura 28 - Eficiências de remoção de cor na ozonização catalisada com $\text{Mn}^{2+}$ do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.....	90
Figura 29 - Eficiências de remoção de turbidez na ozonização catalisada com $\text{Mn}^{2+}$ do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.....	91
Figura 30 - Valores médios de pH na ozonização catalisada com $\text{Mn}^{2+}$ do efluente em pH ácido, para as vazões estudadas.....	92
Figura 31 – Variação da concentração de amônia ozonização catalisada com $\text{Mn}^{2+}$ do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.....	93
Figura 32 - Eficiência de remoção de DQO no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	95
Figura 33 - Eficiência de remoção de cor no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	97
Figura 34 - Eficiência de remoção de turbidez no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h .....	99
Figura 35 – Variação do pH no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h .....	102
Figura 36 - Variação da concentração de amônia no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h ..	103
Figura 37 – Remoção de DQO promovida por cada tipo de tratamento em sua melhor configuração empregada, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	106
Figura 38 - Remoção de cor promovida por cada tipo de tratamento em sua melhor configuração empregada, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	109
Figura 39 - Remoção de turbidez promovida por cada tipo de tratamento em sua melhor configuração empregada, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	111
Figura 40 – Variação da concentração de amônia promovida por cada tipo de tratamento em sua melhor configuração empregada, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.....	113
Figura 41 – Porcentagens de remoção de cor e turbidez na ozonização convencional e no arraste de gases em pH não corrigido para a vazão de 300 L/h.....	119
Figura 42 - Porcentagens de remoção de cor e turbidez na ozonização convencional e no arraste de gases em pH ácido para a vazão de 300 L/h .....	121
Figura 43 - Porcentagens de remoção de cor e turbidez na ozonização convencional e no arraste de gases em pH básico para a vazão de 300 L/h.....	124
Figura 44 - Titulação de iodeto de potássio ozonizado.....	139

# LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1 – Disponibilidade e consumo de água no planeta.....	26
Tabela 2 - Condições e padrões para lançamento de efluentes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários.....	31
Tabela 3 - Possíveis padrões de lançamento, segundo distintos níveis de restrição, para os principais poluentes de interesse dos esgotos sanitários. ....	31
Tabela 4 - Estimativas da eficiência esperada nos diversos tipos de tratamento de esgoto. ....	33
Tabela 5 - Potenciais de oxidação de alguns oxidantes (referente ao eletrodo normal de hidrogênio). .....	34
Tabela 6 – Composição do substrato sintético expressa em porcentagem de DQO. ....	54
Tabela 7 – Concentração dos constituintes do substrato sintético simulando esgoto sanitário. ....	55
Tabela 8 - Parâmetros, metodologia e equipamentos utilizados para execução dos ensaios físico-químicos .....	60
Tabela 9 - Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio .....	61
Tabela 10 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH não corrigido (valores médios).....	63
Tabela 11 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH ácido (valores médios).....	63
Tabela 12 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH básico (valores médios).....	63
Tabela 13 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização catalisada com carvão ativado em pH não corrigido (valores médios).....	73
Tabela 14 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido (valores médios).....	73
Tabela 15 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional catalisada com carvão ativado em pH básico (valores médios).....	73
Tabela 16 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional catalisada com $Fe^{3+}$ em pH ácido (valores médios).....	82
Tabela 17 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização catalisada com $Mn^{2+}$ em pH ácido (valores médios).....	88
Tabela 18 - Caracterização físico-química do efluente bruto avaliado no processo de arraste com nitrogênio em pH não corrigido (valores médios).....	94
Tabela 19 - Caracterização físico-química do efluente bruto avaliado no processo de arraste com nitrogênio em pH ácido (valores médios).....	94
Tabela 20 - Caracterização físico-química do efluente bruto avaliado no processo de arraste com nitrogênio em pH básico (valores médios).....	94
Tabela 21 – Comparação da quantidade de ozônio consumida entre os tratamentos de ozonização em pH não corrigido. ....	115
Tabela 22 - Comparação da quantidade de ozônio consumida entre os tratamentos de ozonização em pH ácido.....	115
Tabela 23 - Comparação da quantidade de ozônio consumida entre os tratamentos de ozonização em pH básico. ....	115
Tabela 24 - Resultados obtidos na ozonização convencional e no arraste em pH não corrigido. Onde: Q é a vazão, T é o tempo de processo e PA é a porcentagem de remoção	

obtida apenas pelo arraste de gases com relação ao total de remoção obtido na ozonização convencional.....	117
Tabela 25 - Resultados obtidos na ozonização convencional e no arraste em pH ácido. Onde: Q é a vazão, T é o tempo de processo e PA é a porcentagem de remoção obtida apenas pelo arraste de gases com relação ao total de remoção obtido na ozonização convencional.....	119
Tabela 26 - Resultados obtidos na ozonização convencional e no arraste em pH básico. Onde: Q é a vazão, T é o tempo de processo e PA é a porcentagem de remoção obtida apenas pelo arraste de gases com relação ao total de remoção obtido na ozonização convencional.....	122
Tabela 27 - Diferença estatística entre remoções obtidas por cada tratamento na vazão de 300 L/h e 60 minutos de tempo de operação.....	125
Tabela 28 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização convencional em pH não alterado e tempo de operação de 60 minutos.....	126
Tabela 29 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização convencional em pH ácido e tempo de operação de 60 minutos.....	127
Tabela 30- Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização convencional em pH básico e tempo de operação de 60 minutos .....	127
Tabela 31 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com carvão ativado em pH não corrigido e tempo de operação de 60 minutos.	127
Tabela 32 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido e tempo de operação de 60 minutos.....	128
Tabela 33- Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico e tempo de operação de 60 minutos. ....	128
Tabela 34 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com $Mn^{2+}$ e tempo de operação de 60 minutos. ....	129
Tabela 35 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com $Fe^{3+}$ e tempo de operação de 60 minutos. ....	129
Tabela 36 - Resultados obtidos na ozonização convencional em pH não corrigido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros.....	142
Tabela 37 - Resultados obtidos na ozonização convencional em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	144
Tabela 38 - Resultados obtidos na ozonização convencional em pH básico. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	146
Tabela 39 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com carvão ativado em pH não corrigido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	148
Tabela 40 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	150
Tabela 41 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a	

quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	152
Tabela 42 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com $\text{Fe}^{3+}$ em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	154
Tabela 43 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com $\text{Mn}^{2+}$ em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	157
Tabela 44 - Resultados obtidos no arraste de gases com nitrogênio em pH não corrigido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	159
Tabela 45 - Resultados obtidos no arraste de gases com nitrogênio em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	161
Tabela 46 - Resultados obtidos no arraste de gases com nitrogênio em pH básico. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e X é a média dos parâmetros. ....	163

# SUMÁRIO

---

CAPÍTULO 1 .....	21
INTRODUÇÃO .....	21
CAPÍTULO 2 .....	25
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	25
2.1 DISTRIBUIÇÃO E ESCASSEZ DA ÁGUA NO PLANETA .....	25
2.2 ESGOTO SANITÁRIO .....	26
2.2.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO SANITÁRIO .....	26
2.2.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL VIGENTE .....	30
2.2.3 TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO .....	31
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	34
2.3.1 OZONIZAÇÃO .....	38
2.3.1.1 CARACTERÍSTICAS DO OZÔNIO .....	38
2.3.1.2 PRODUÇÃO DE OZÔNIO .....	39
2.3.1.3 REAÇÃO DO OZÔNIO EM MEIO AQUOSO .....	42
2.3.1.4 TOXICIDADE DO OZÔNIO .....	43
2.3.1.5 OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL E CATALÍTICA .....	45
2.4 ARRASTE DE GASES .....	47
2.5 HIDRODINÂMICA EM COLUNA .....	51
CAPÍTULO 3 .....	54
METODOLOGIA .....	54
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE SANITÁRIO SINTÉTICO .....	54
3.2 APARATO EXPERIMENTAL .....	55
3.2.1 COLUNA DE OZONIZAÇÃO E DIFUSOR MICROPOROSO .....	56
3.2.2 FRASCOS LAVADORES DE GÁS .....	57
3.2.3 EQUIPAMENTO GERADOR DE OZÔNIO E ROTÂMETRO .....	57
3.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	58
3.3.1 CALIBRAÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO .....	58
3.3.2 OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL E CATALÍTICA .....	59
3.3.3 BORBULHAMENTO DE N <sub>2</sub> .....	60
3.4 PARÂMETROS MONITORADOS .....	60
CAPÍTULO 4 .....	61
RESULTADOS .....	61
4.1 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO GERADOR DE OZÔNIO .....	61
4.2 OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL .....	63
4.2.1 DQO .....	64
4.2.2 COR E TURBIDEZ .....	65
4.2.4 pH .....	69
4.2.5 AMÔNIA .....	70
4.3 OZONIZAÇÃO CATALISADA COM CARVÃO ATIVADO .....	72
4.3.1. DQO .....	73
4.3.2 COR .....	75
4.3.3 TURBIDEZ .....	77
4.3.4 pH .....	79
4.3.5 AMÔNIA .....	80
4.4 OZONIZAÇÃO CATALISADA COM Fe <sup>3+</sup> .....	81

4.4.1. DQO .....	82
4.4.2. COR .....	84
4.4.3. TURBIDEZ.....	85
4.4.4 pH .....	86
4.4.5 AMÔNIA .....	86
4.5 OZONIZAÇÃO CATALISADA COM Mn <sup>2+</sup> .....	87
4.5.1 DQO .....	88
4.5.2 COR .....	89
4.5.3 TURBIDEZ.....	91
4.5.4 pH .....	92
4.5.5 AMÔNIA .....	92
4.6 ARRASTE DE GASES COM NITROGÊNIO.....	93
4.6.1. DQO .....	94
4.6.2. COR .....	97
4.6.3. TURBIDEZ.....	99
4.6.4. pH .....	101
4.6.5. AMÔNIA .....	103
4.7 COMPARAÇÃO DO PODER DE REMOÇÃO DA MELHOR CONFIGURAÇÃO DE CADA TRATAMENTO EMPREGADO .....	105
4.8 OZÔNIO CONSUMIDO PELO MEIO LÍQUIDO EM CADA TIPO DE TRATAMENTO .....	114
4.9 QUANTIFICAÇÃO DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO ARRASTE DE GASES ...	116
5. ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	125
CAPÍTULO 5 .....	130
CONCLUSÕES .....	130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	132
ANEXO A .....	138
ANEXO B .....	142

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Durante a rota do uso da água, a sua qualidade é alterada em cada etapa do percurso. Primeiramente a água é captada de alguma fonte hídrica; após a captação, a água é tratada para se adequar aos usos previstos; em seguida, é utilizada e se torna um despejo líquido; esse esgoto bruto passa por um tratamento que visa a remoção dos principais poluentes e uma adequação a padrões de lançamento; já nos corpos receptores, esse efluente é possivelmente diluído e auto depurado e o corpo receptor pode ser uma fonte de água de reuso (VON SPERLING, 2014).

Diante da pequena quantidade de água superficial facilmente disponível para uso, os tratamentos do esgoto bruto que possibilitam o seu reuso, dentre outros aspectos de gerenciamento destas rotas da água, se mostram extremamente importantes para atender à crescente demanda de água necessária em função dos seus diversos usos (VON SPERLING, 2014).

O esgoto sanitário advindo de uma cidade é originado de três fontes: esgoto doméstico, águas de infiltração e despejos industriais. O esgoto doméstico é proveniente de residências, instituições e comércios, enquanto a água de infiltração corresponde à água de chuvas que escoa pelas cidades e entram nos coletores de esgoto (VON SPERLING, 2014).

Os usos pelo qual a água é submetida determinam as características deste esgoto, esses usos e a maneira em que são realizados variam com o clima, situação social e econômica e hábitos da população. O esgoto doméstico contém aproximadamente 99,9% de água. Os 0,1% restantes consistem na fração que exige o tratamento visto que é constituída de microrganismos, sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Os efluentes domésticos apresentam composição formada maiormente por proteínas (40-60%), carboidratos (25-50%), óleos e gorduras (8 a 12%), dentre outros elementos como a ureia advinda da urina e traços de compostos orgânicos como pesticidas, surfactantes,

fenóis e poluentes, compostos de benzeno (benzeno, etilbenzeno) e compostos clorados (clorobenzeno, tetracloroetano, tricloroetano). As principais características de um esgoto são conferidas pela matéria orgânica, principalmente oriunda das fezes humanas (VON SPERLING, 2014).

O descarte de esgoto sanitário sem tratamento nos rios, lagos e mares é um problema ambiental, social e de saúde pública. De acordo com Silva (2008), o Estado é encarregado de captar, tratar e dispor corretamente os esgotos sanitários, escolhendo o processo de tratamento e planejando projetos que necessitem de um menor custo de implantação e operação de sistemas. Silva (2008) afirma ainda os processos comumente aplicados nos tratamentos de esgotos sanitários não são capazes de remover as altas cargas de microrganismos patogênicos, fazendo-se necessário o uso de etapas específicas de desinfecção para que essa água não acarrete em danos à saúde ambiental e pública. Bassani (2003) afirma que a aplicação de uma etapa de desinfecção nas ETE brasileiras não é uma prática bastante usual que, em contrapartida, é fundamental para a redução de organismos patogênicos e produção de um efluente seguro para a saúde da população. A situação constatada por Bassani (2003) prevalece até os dias atuais. Chernicharo (2001) também defende a aplicação de um pós-tratamento de efluentes sanitários com o objetivo de adequar o efluente tratado aos requisitos da legislação ambiental e proteger os corpos hídricos receptores. O autor destaca que o principal papel do terceiro nível de tratamento é completar a remoção de matéria orgânica, remover nutrientes como nitrogênio e fósforo e organismos patogênicos.

O cloro é amplamente utilizado a nível terciário no tratamento de esgoto sanitários, visto que é um bom oxidante, de fácil aplicação e de baixo custo. Contudo, a matéria orgânica presente naturalmente nas águas naturais e nos esgotos, ao reagir com o cloro, pode produzir uma série de produtos organoclorados potencialmente cancerígenos e mutagênicos, capazes de se acumularem nas cadeias tróficas (SALLA, 2012; SOARES, 2007). Serasa et al. (1998) ressalva que cloro é um desinfetante e oxidante poderoso, mas possui a desvantagem de produzir subprodutos organoclorados, que podem ser prejudiciais à saúde humana.

Em função dessa discussão sobre os aspectos negativos do cloro, outros métodos de desinfecção têm ganhado destaque, como por exemplo, os processos oxidativos avançados. Segundo Tiburtius et al. (2014), o tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes por POA tem sido significativamente considerado como uma alternativa próspera. Conforme

Garoma et al. (2008), os POA envolvem a aplicação de várias combinações, sendo mais promissoras as combinações contendo principalmente, ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e radiação ultravioleta (UV). Os POA são opções de tratamento promissoras e sua principal vantagem é atribuída ao radical hidroxila ( $\cdot OH$ ), o qual ataca indiscriminadamente a maioria dos compostos orgânicos com uma taxa de reação química elevada. Além disso, este radical oxida uma grande variedade de poluentes orgânicos, convertendo esses poluentes em compostos intermediários e produtos finais inofensivos.

Dentre os POA anteriormente citados, a ozonização merece destaque para o tratamento de esgoto sanitário devido ao seu poder de remoção de matéria orgânica carbonácea, cor, turbidez, odor e sabor. Cabe destacar que seu alto poder oxidante permite transformar grupos funcionais orgânicos e organometálicos em subprodutos de menor peso molecular e maior biodegradabilidade. O cloro é classificado como um bom desinfetante, um bom oxidante e rico em geração residual; em contrapartida, o ozônio foi classificado como um excelente oxidante, excelente desinfetante e pobre em geração residual(SALLA, 2012; SOARES, 2007).

Juntamente com a avaliação da ozonização como tratamento de esgoto sanitário, deve-se avaliar a possibilidade da ocorrência do processo de arraste de gases. Este processo consiste na absorção da matéria orgânica volátil pelas bolhas advindas do borbulhamento de gases em uma massa líquida. Após a absorção, as bolhas contendo matéria orgânica volátil acabam “estourando” na atmosfera, com consequente retirada da matéria orgânica volátil para fora da massa líquida. Se o gás borbulhado não for inerte, uma parcela da matéria orgânica volátil presente nas bolhas será oxidada antes que a bolha “estoure” e a matéria orgânica seja lançada na atmosfera (PINHEIRO, 2014). Tratando-se de um gás inerte, esse processo apenas transfere o poluente da massa líquida para a atmosfera, ou seja, o poluente não é degradado. Ao se comparar oxidação de matéria orgânica promovida pela ozonização com a promovida pelo arraste de gases é possível quantificar a real oxidação da matéria orgânica gerada pelo processo de ozonização.

Considerando que a ozonização tem se destacado como uma tecnologia de grande eficiência, esta deve ser melhor estudada quanto à sua possível participação na etapa terciária de tratamento de esgoto sanitário. Neste sentido, o objetivo geral deste trabalho é avaliar o arraste de gases proveniente da ozonização convencional e catalítica. Para isso, foi comparada a remoção de matéria orgânica volátil ocasionada pelo borbulhamento do gás inerte  $N_2$  e pela ozonização convencional e catalítica em esgoto sanitário sintético.

A partir do borbulhamento dos gases O<sub>3</sub> com e sem catalizador e N<sub>2</sub> em configurações que combinam três diferentes pH com cinco diferentes vazões e seis diferentes tempos de contato, os objetivos específicos deste trabalho de mestrado foram:

- Avaliar a remoção de DQO, cor verdadeira, turbidez e amônia promovida pela ozonização convencional e catalítica e pelo arraste com N<sub>2</sub>;
- Avaliar a influência da vazão de gás empregada, do tempo de contato e do pH do efluente na remoção dos parâmetros estudados;
- Comparar as remoções dos parâmetros nas diferentes configurações empregadas;
- Quantificar, em termos de remoção de matéria orgânica, a real capacidade de arraste de gases proveniente da ozonização convencional e catalítica para as configurações experimentais definidas no estudo.

# CAPÍTULO 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### **2.1 DISTRIBUIÇÃO E ESCASSEZ DA ÁGUA NO PLANETA**

Setti et al. (2001) estimaram que, nos anos 2000, a demanda total de água no mundo representaria menos de 10% do volume total disponível. Nesse sentido, não se pode considerar que exista uma escassez hídrica em nível global. Os dados são antigos, mas constatam uma realidade que prevalece até os dias atuais: a má distribuição espacial dos recursos hídricos e a da população na Terra determinam zonas de escassez hídrica. Exemplificando esta realidade, tem-se o fato de que 70% de toda a água doce do Brasil está na região amazônica, onde reside apenas 5% da população. “Há situações em que a escassez hídrica decorre da baixa disponibilidade de água na região em dado momento e, em outros casos, mesmo havendo uma alta disponibilidade, a escassez é ocasionada devido a uma excessiva demanda de utilização desses recursos” (SETTI, 2001).

O volume de água presente no planeta não consiste na causa da crise hídrica. Garrafa (2008) afirma que o volume de água tem se mantido constante nos últimos 500 milhões de anos, onde toda a massa líquida que escoa dos continentes para os oceanos retorna dos oceanos para os continentes em forma de vapor de água, fechando o círculo hídrico. O responsável pela crise hídrica é a crescente demanda por este recurso devido ao aumento da população e a crescente precisão da água para desempenho das necessidades humanas. (ALVES, 2014; SETTI et al., 2001; VICTORINO, 2007). Para exemplificar este cenário, a Tabela 1 demonstra a redução da disponibilidade de água *per capita* entre os anos de 1950 e 2000, confirmando que mesmo a quantidade de água no planeta permanecendo constante, a demanda por este recurso aumentou expressivamente, gerando uma pequena disponibilidade de água por pessoa e configurando a situação de possível crise hídrica (DI BERNANDO et al., 2008).

Tabela 1 – Disponibilidade e consumo de água no planeta.

Região	Disponibilidade de água per capita (m³/hab)		Redução (%)
	Ano 1950	Ano 2000	
África	20600	5100	75
Ásia	9600	3300	66
América Latina	105000	28300	73
Europa	5900	4100	31
América do Norte	37200	17500	53
Total	178300	58300	67

Fonte: adaptado de Di Bernardo et al. (2008).

O crescimento exagerado das demandas localizadas combinado com a degradação da qualidade das águas, dados os desordenados processos de urbanização, industrialização e expansão agrícola, são os responsáveis pelos problemas de escassez hídrica no Brasil. Consequentemente, o fornecimento de água à população acaba ocorrendo por meio da captação de água em lugares cada vez mais distantes (TUCCI, 2001).

Diante da complexidade da situação, opções alternativas de tratamento de água e esgoto têm sido levadas em consideração, tais como a dessalinização da água e o tratamento de esgotos sanitários e sua reutilização para fins não potáveis, sendo essa última considerada como solução promissora e adotada em diversos países (TUCCI, 2001).

## 2.2 ESGOTO SANITÁRIO

Este item reúne informações sobre as principais características dos esgotos sanitários e os impactos de lançamento deste efluente nos corpos receptores, bem como a legislação ambiental vigente e como este despejo deve ser tratado.

Esta revisão visa fornecer noções básicas relacionadas a esgotos sanitários, subsidiando, assim, uma introdução sobre este tema.

### 2.2.1 Principais características do esgoto sanitário

As excretas humanas, águas de banho, águas de processamento de alimentos e de produtos de manutenção pessoais e domésticos, somados a uma ampla multiplicidade de traços de outros compostos orgânicos e inorgânicos, constituem os principais componentes de esgotos sanitários (METCALF & EDDY, 2015). Devido a essa grande abundância de componentes encontrados no esgoto, este é frequentemente caracterizado conforme suas

propriedades físicas, químicas e biológicas, que podem ser traduzidas na forma de parâmetros de qualidade da água. Os parâmetros físicos e químicos de maior relevância para este trabalho serão retratados a seguir.

- Parâmetros físicos:

O esgoto sanitário apresenta alguns parâmetros físicos, dentre eles (VON SPERLING, 2014): temperatura, sólidos e suas frações, cor, sabor/odor e turbidez. Neste trabalho, serão melhor explicados apenas os parâmetros avaliados e estudados na metodologia aqui desenvolvida.

A cor incide no parâmetro responsável pela coloração da água e os sólidos dissolvidos são os principais constituintes responsáveis por este parâmetro. A decomposição da matéria orgânica e a presença de ferro e manganês são a origem natural da cor e os resíduos industriais e domésticos são sua origem antropogênica. A importância da cor, quando de origem natural, consiste no impacto visual para a população e na possibilidade de presença de matéria orgânica dissolvida que pode originar produtos possivelmente cancerígenos. A cor de origem antrópica pode ou não apresentar toxicidade. Durante a interpretação dos resultados é importante separar o que é cor aparente e o que é cor verdadeira. A cor aparente contabiliza uma parcela referente à turbidez da água, quando esta parcela é removida, tem-se a cor verdadeira (VON SPERLING, 2014). Neste trabalho, todas as amostras foram filtradas previamente à análise, sendo assim, aqui analisou-se a cor verdadeira, que será chamada ao longo do texto apenas de “cor”.

A turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, o que atribui uma aparência turva a ela e os principais constituintes responsáveis são os sólidos em suspensão. Segundo Metcalf & Eddy (2015), este parâmetro consiste em uma medida das propriedades de reflexão de luz de uma solução que contém partículas suspensas e coloidais.

Partículas de rocha, de argila e de silte, bem como presença de algas e microrganismos, originam a turbidez de forma natural; em contrapartida, despejos domésticos e industriais e a erosão são ações antrópicas que conferem turbidez às águas. A importância de se quantificar a turbidez de origem natural não está na questão sanitária, e sim no fato de uma água turva ser esteticamente desagradável e os sólidos em suspensão nela presentes poderem abrigar organismos patogênicos. A turbidez causada pelo homem

pode estar associada aos compostos tóxicos e organismos patogênicos e, se presente em um corpo de água, pode reduzir a penetração da luz e prejudicar a fotossíntese (VON SPERLING, 2014).

- Parâmetros químicos:

As principais características químicas do esgoto sanitário são: matéria orgânica, nitrogênio total (nitritos, nitratos e nitrogênio amoniacal), fósforo, pH, alcalinidade, cloretos, óleos e graxas dentre outros. Dentre essas características, o pH, nitrogênio amoniacal e a matéria orgânica serão explicitados a seguir por serem objetos de estudo deste trabalho.

O pH indica a concentração de íons de hidrogênio  $H^+$  (em escala antilogarítmica), informando sobre a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. Seu constituinte responsável são os sólidos e gases dissolvidos. Sua origem natural incide na dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese. Sua origem natural são os despejos domésticos e industriais. Este parâmetro não representa influência direta em termos de saúde pública, desde que os valores não sejam extremos a ponto de causar irritação na pele e nos olhos. No entanto, o controle de pH é importante em diversas etapas do tratamento da água e na proteção de peças e tubulações de abastecimento contra incrustações e corrosões (VON SPERLING, 2014).

A degradação de compostos orgânicos e inorgânicos oriundos do solo e da água libera nitrogênio amoniacal e pode ocorrer pela excreção da biota, pela redução do nitrogênio gasoso por microrganismos ou pelas trocas gasosas com a atmosfera. Desse modo, o nitrogênio amoniacal se torna um elemento presente naturalmente nos corpos d'água. Este elemento também é comumente encontrado em esgotos sanitários, devido a descartes diretos de efluentes domésticos e industriais, à hidrolise da ureia e à degradação biológica de compostos nitrogenados (DOS REIS, 2009). Se descartada de forma incorreta, o nitrogênio amoniacal se torna um danoso ao meio ambiente.

O nitrogênio amoniacal pode ser encontrado nas soluções aquosas em duas espécies diferentes: ionizada ( $NH_4^+$ ), que é o íon amônio; ou não-ionizada ( $NH_3$ ), que é a amônia. Neste trabalho, usaremos o termo “amônia”. Essas duas formas são intercambiáveis e o termo “amônia total” se refere a soma de suas concentrações. O nitrogênio amoniacal tem função essencial na oferta de nitrogênio para os microrganismos anaeróbicos, porém, se em

altas concentrações, a amônia pode ser tóxica a estes seres. A espécie não-ionizada é normalmente reconhecida como a mais tóxica (BORGES et al., 2015)

As características físicas e químicas dos corpos d'água exercem influência no equilíbrio entre as duas formas de amônia. O equilíbrio é deslocado para o sentido da amônia não-ionizada quando o pH ou a temperatura se elevam. A toxicidade das espécies, principalmente da não-ionizada, também é afetada pelas condições do meio aquático, mesmo com as concentrações de NH<sub>3</sub> aumentando com a elevação do pH e da temperatura, sua toxicidade diminui. (BORGES et al., 2015).

A concentração de amônia em águas pode ser determinada por três métodos principais: titulométrico, colorimétrico e por eletrodo íon seletivo. O método colorimétrico pode ser feito o colorimétrico, que pode ser pelo método fenol-hipoclorito ou pelo método de Nessler, que é o utilizado neste trabalho. No método de Nessler, usa-se um reagente de mesmo nome, que contém potássio (K), mercúrio (Hg) e iodo (I). Estes elementos reagem com os íons amônio formando um composto de coloidal de coloração castanho amarelado. A concentração de amônia é determinada de acordo com a intensidade da coloração de cada amostra.

A matéria orgânica é parâmetro de suma importância, visto ser um agente causador do principal problema de poluição das águas: o consumo de oxigênio dissolvido pelos microrganismos durante seus processos metabólicos de utilização e estabilização da matéria orgânica. A matéria orgânica carbonácea (baseada no carbono orgânico) constitui os esgotos sanitários se divide nas seguintes frações: não biodegradável (em suspensão e dissolvida) e biodegradável (em suspensão e dissolvida). A matéria orgânica apresenta os sólidos em suspensão e os sólidos dissolvidos como forma do seu constituinte responsável; é originada, de forma natural, pela matéria orgânica de vegetais e animais e pelos microrganismos e de forma antrópica pelos despejos domésticos e industriais. A importância deste parâmetro versa o consumo de oxigênio dissolvido na água por parte dos microrganismos decompositores (VON SPERLING, 2014).

A matéria orgânica pode se apresentar de diversas formas e compostos, havendo uma grande dificuldade em sua determinação laboratorial, mas existem alguns métodos que são comumente adotados. Dentre os métodos indiretos, que medem o consumo de oxigênio, estão a DBO, a DBO<sub>u</sub> e a DQO. Com relação aos métodos diretos, que quantificam o carbono orgânico, está o COT. Neste trabalho, a matéria orgânica será determinada pelo teste de DQO.

Von Sperling (2014) afirma que o decréscimo dos teores de oxigênio dissolvido consiste no principal efeito ecológico da poluição orgânica em um curso d’água. Sabendo-se disso, passou-se a medir o nível de poluição de um certo efluente pelo consumo de oxigênio que ele apresenta, em outras palavras, quantificar indiretamente o poder das consequências de um impacto, e não o impacto em si. Essa medição é obtida por meio de cálculos estequiométricos com base nas reações de oxidação da matéria orgânica.

O parâmetro DQO mede quanto de oxigênio foi consumido durante a oxidação química da matéria orgânica, indicando, indiretamente, o teor da matéria orgânica presente. A oxidação química da matéria orgânica é alcançada por meio de um forte oxidante, o dicromato de potássio, em meio ácido. Esta análise apresenta as vantagens de ser relativamente rápida e não ser afetada pela nitrificação, ou seja, ela indica a oxidação apenas da matéria orgânica carbonácea e não da nitrogenada. Como limitações, pode-se destacar o fato de serem oxidadas tanto a fração biodegradável quanto a fração inerte, superestimando o oxigênio a ser consumido no tratamento biológico do efluente. Outras desvantagens consistem no não fornecimento de informações sobre a taxa de consumo da matéria orgânica ao longo do tempo e na possibilidade da oxidação de determinados constituintes inorgânicos interferir nos resultados (VON SPERLING, 2014).

### **2.2.2 Legislação ambiental vigente**

A resolução CONAMA nº 430 de 2011 e a Deliberação Normativa COPAM/CERH nº 01 de 2008 dispõem sobre condições e padrões de lançamento de efluentes. De acordo com estas normas os efluentes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários só podem ser lançados diretamente no corpo receptor se obedecerem às condições e padrões da Tabela 2:

Tabela 2 - Condições e padrões para lançamento de efluentes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários.

Parâmetros	Valores máximos permitidos (CONAMA 430/2011)	Valores máximos permitidos (COPAM 01/2008)
Cor	Não dispõe	Não dispõe
Turbidez	Não dispõe	Não dispõe
DBO 5 dias a 20°C	< 120 mg/L	< 60 mg/L
DQO	Não dispõe	Até 180 mg/L
OD	Não dispõe	Não dispõe
pH	5 a 9	6 e 9
Nitrogênio amoniacal	20 mg/L	20 mg/L

Fonte: Adaptado de CONAMA (2011) e COPAM/CERH (2008).

As Resoluções CONAMA 430/2011 e COPAM 01/2008, regulam como padrão de lançamento de efluentes o valor máximo de 20mg/L de nitrogênio amoniacal total. Em contrapartida, ambas resoluções ressaltam que este padrão pode ser aplicável ao sistema de tratamento de esgoto sanitário, mas não será exigido. No entanto, o limite de 20,0 mg/L continuou válido para efluentes industriais (BRASIL, 2008, 2011).

Von Sperling (2014) afirma que os padrões de lançamento variam de país para país e de estado para estado, fator que reflete suas particularidades, estágio de desenvolvimento, nível econômico, compromisso com o meio ambiente e diversos fatores. Nesse sentido, o autor listou em um quadro uma síntese simplificada de possíveis padrões de lançamento, segundo distintos níveis de restrição, para os principais poluentes dos esgotos sanitários. Este quadro encontra-se adaptado na Tabela 3.

Tabela 3 - Possíveis padrões de lançamento, segundo distintos níveis de restrição, para os principais poluentes de interesse dos esgotos sanitários.

Parâmetro	Lançamento	Padrão de lançamento (mg/L)		
		Menos restritivo	Restritivo	Bastante restritivo
DBO	Quaisquer corpos d'água	60	20 – 30	10
DQO	Quaisquer corpos d'água	200	100 – 150	50
Sólidos Suspensos	Quaisquer corpos d'água	60	20 – 30	10
Nitrogênio total	Corpos d'água sensíveis	-	10 – 15	10
Fósforo total	Corpos d'água sensíveis	-	1 - 2	1

Fonte: adaptado de Von Sperling (2014).

### 2.2.3 Tratamento de esgoto sanitário

Buscando adequar o despejo em um padrão de qualidade exigido ou desejado, aplica-se tratamentos de diferentes níveis e diferentes eficiências objetivando a remoção dos poluentes. O tratamento de esgotos se dá em quatro níveis: tratamento preliminar,

primário, secundário e terciário. O tratamento terciário é raramente aplicado nas ETE brasileiras (SANTOS, 2003).

O principal objetivo do tratamento preliminar é a remoção de sólidos grosseiros em suspensão (materiais de maiores dimensões e sólidos decantáveis como areia e gordura) e isso é feito por mecanismos de remoção básicos de ordem física, como gradeamento e sedimentação por gravidade. O tratamento primário é destinado a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos flutuantes e ocorrem por meio de processos físico-químicos como tanques de decantação e fossas sépticas. A matéria orgânica em suspensão constitui uma parte significativa desses sólidos, dessa forma, as unidades de sedimentação reduzem a carga de DBO (GARRAFA, 2009; OLIVEIRA, 2006; VON SPERLING, 2014).

Enquanto os tratamentos preliminar e primário priorizam tratamentos de natureza física, o tratamento secundário faz uso de reações bioquímicas, realizadas por microrganismos, para remover matéria orgânica, seguido de processos físico-químicos. Os processos aplicados neste tratamento buscam acelerar os mecanismos de degradação que acontecem naturalmente nos corpos receptores, dessa forma, os poluentes orgânicos degradáveis são decompostos em condições controladas e dispendendo menos tempo do que se fossem decompostos naturalmente. O tratamento secundário busca remover a matéria orgânica que pode estar dissolvida ou suspensa. Neste momento, ocorre também a remoção de sólidos e, eventualmente, remoção de nutrientes como nitrogênio e fosforo (GARRAFA, 2009; OLIVEIRA, 2006; VON SPERLING, 2014).

No Brasil, o UASB é bastante empregado na etapa secundária de tratamento de esgoto sanitário, devido ao seu relativo baixo custo e a geração de pouca quantidade de um lodo em elevado processo de digestão e adensamento. Este reator remove em média 70% de DBO e, na maioria das vezes, não consegue alcançar o padrão de emissão e de qualidade do corpo receptor. Neste momento, faz-se necessário a aplicação de um tratamento terciário, para dar polimento a este efluente (VON SPERLING, 2014).

Os métodos de tratamento terciário são definidos como tratamentos avançados de efluentes, os quais contemplam técnicas com alto poder de remoção de agentes formadores de esgoto, possibilitando até o reuso da água. O tratamento a nível terciário é feito principalmente por processos físico-químicos, neste momento é realizada a remoção complementar de microrganismos patogênicos, de DBO, nutrientes e poluentes específicos, bem como a desinfecção dos esgotos tratados. Esta etapa de tratamento contempla métodos

com dois objetivos principais: a desinfecção dos esgotos e a remoção de nutrientes (VON SPERLING, 2014).

O processo de desinfecção é de suma importância pois é o responsável por garantir a proteção à saúde pública. Essa garantia é feita pela inativação dos microrganismos patogênicos, o que reduz o risco de proliferação de doenças de veiculação hídrica entre os usuários do corpo de água receptor e o meio ambiente em geral. A remoção de nutrientes, como fosforo e nitrogênio, é de extrema importância quando o corpo hídrico receptor é um rio ou uma lagoa, visto que a emissão destes compostos em excesso pode ocasionar o acúmulo de nutrientes, também chamado de eutrofização, e o consequente crescimento excessivo de algas e cianobactérias, podendo levar a morte da biota aquática e do próprio corpo hídrico. Outras decorrências importantes do processo de desinfecção incidem na oxidação da matéria orgânica no esgoto, remoção de metais e eliminação do gosto e odor (GARRAFA, 2009; OLIVEIRA, 2006; VON SPERLING, 2014).

O ozônio se destaca dentre as técnicas contempladas no tratamento terciário de esgoto sanitário, visto que apresenta um alto poder de desinfecção e também de remoção de compostos de pequena biodegradabilidade, como os nutrientes nitrogênio e fósforo. Dessa forma, a ozonização tem maior possibilidade de conferir um polimento completo aos efluentes sanitários advindos do tratamento secundário (VON SPERLING, 2014).

A Tabela 4 apresenta as estimativas de eficiência esperada nos quatro níveis de tratamentos de esgotos incorporados em uma ETE, reforçando a necessidade de se aplicar o terceiro nível de tratamento para obter um efluente de melhor qualidade (OLIVEIRA, 2006).

Tabela 4 - Estimativas da eficiência esperada nos diversos tipos de tratamento de esgoto.

Tipo de Tratamento	% de remoção			
	Matéria orgânica (DBO)	Sólidos em suspensão (SS)	Nutrientes	Bactérias
Preliminar	5 - 10	5 - 20	Não remove	10 - 20
Primário	25 - 20	40 - 70	Não remove	25 - 75
Secundário	80 - 95	65 - 95	Não remove	70 - 99
Terciário	40 - 99	80 - 99	Até 99	Até 99,999

Fonte: adaptado de Oliveira (2006).

O trabalho de Messias (2015) comprova a necessidade da aplicação de um tratamento terciário a efluentes com alta carga de matéria orgânica, por meio de experimento de ozonização catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$  a jusante do processo biológico de lodos ativados. O autor comprovou a influência da ozonização na redução dos parâmetros

analizados. Apenas com o tratamento a nível secundário, por lodos ativados, o autor conseguiu remoções de 63,95% de COT; 70,50% de DQO e 63,33% de DBO<sub>5</sub>. Adicionando o tratamento a nível terciário, pela ozonização catalisada por Fe<sup>2+</sup>, as remoções subiram para 82,95; 95,60 e 93,09% de COT, DQO e DBO<sub>5</sub> respectivamente.

Costa (2008) afirma que, tendo como base a concentração média de nitrogênio presente no esgoto sanitário brasileiro, não é possível atingir os limites estabelecidos pelas Resoluções apenas com os tratamentos convencionais mais comumente executados no Brasil. Para lançar efluentes de acordo com os limites preconizados no Brasil, seria necessário aplicar tratamentos a nível terciário.

### **2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Os POA são tratamentos químicos baseados na oxidação de compostos orgânicos por meio da geração do radical hidroxila (·OH), que é altamente reativo e apresenta algo poder oxidante, conforme Tabela 5 (CURTI, 2011 apud GLAZE, 1987 e BIGDA, 1995).

Tabela 5 - Potenciais de oxidação de alguns oxidantes (referente ao eletrodo normal de hidrogênio).

Especie	Potencial de oxidação (Volts) Á 25°C
Flúor (F <sub>2</sub> )	3,03
Radical hidroxila (·OH)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,18
Permanganato de potássio (KMnO <sub>4</sub> )	1,68
Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,57
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Bromo (Br <sub>2</sub> )	1,09
Iodo (I <sub>2</sub> )	0,54

Fonte: adaptado de Legrini et al. (1993).

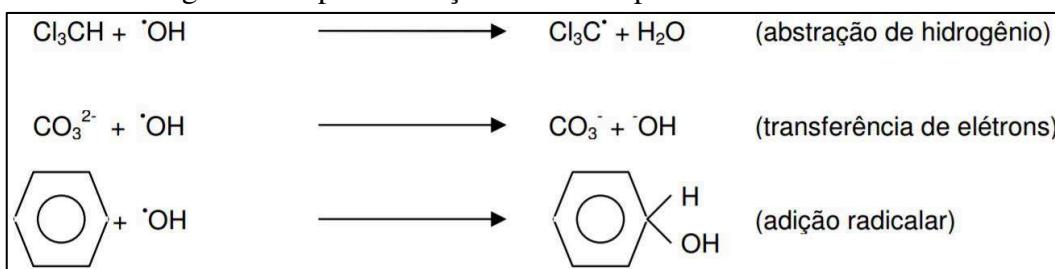
Potencial eletroquímico, potencial de redução, potencial redox, potencial de oxidação/redução, potencial de eletrodo ou ORP (Oxidation Reduction Potential) é a espontaneidade, ou a tendência de uma espécie química adquirir elétrons e, desse modo, ser reduzida. Cada espécie tem seu potencial intrínseco de redução, o valor é medido em volts (V) ou milivolts (mV). Cada espécie possui um potencial redox intrínseco: quanto mais positivo for esse valor, maior a tendência da espécie para adquirir elétrons e ser reduzida. O eletrodo mais comum que se toma como referência para tabular os potenciais

de eletrodo é o par  $H^+$ , que se denomina eletrodo de referência ou normal de hidrogênio, o qual possui valor igual a 0 Volt.

O fundamento dos POA é atribuído ao radical hidroxila ( $\cdot OH$ ) que ataca indiscriminadamente quase qualquer composto orgânico com uma constante alta de velocidade de reação. Além disso, o  $\cdot OH$  oxida uma grande variedade de poluentes orgânicos em intermediários e produtos finais inofensivos, em oposição aos métodos convencionais de tratamento em que os poluentes são transferidos a partir de um meio para outro (GAROMA et al., 2008). Os radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) reagem com muitos compostos orgânicos de forma rápida e indiscriminada, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. A decorrência incide na formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, iniciando uma série de reações de degradação que podem originar espécies inócuas, geralmente  $CO_2$  e  $H_2O$  (TIBURTIUS et al., 2004).

A reação do radical hidroxila com a matéria orgânica pode ocorrer por meio de três mecanismos: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar, conforme Figura 1 (MORAVIA (2010) apud CHAMARRO et al. (2001) e SOTTORIVA (2006). :

Figura 1 - Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila.



Fonte: Moravia (2010) apud Chamarro et al. (2001) e Sottoriva (2006).

Existem diversas vantagens advindas do uso dos POA, dentre elas (CURTI, 2011; BRITO, 2014): a destruição do contaminante ocorre dentro do reator; a possibilidade de combinações com outros métodos; a eficiência para uma ampla faixa de contaminantes; a possibilidade de se obter formas biodegradáveis a partir de poluentes recalcitrantes ou até mesmo da completa mineralização dos mesmos; a maioria dos processos consistem em tecnologias limpas devido a não formação de subprodutos sólidos); a mineralização do poluente e não somente a transferência de fase; o alto poder oxidante, com elevada cinética de reação; a degradação do contaminante sem gerar subprodutos tóxicos, caso seja aplicada

a correta dose do oxidante; a melhora das qualidades organolépticas da água tratada; o menor consumo de energia e a eliminação dos efeitos de desinfetantes e oxidantes residuais sobre a saúde, como o cloro.

Kornmüller e Wiesmann (2003) avaliaram o tratamento de uma solução sintética contendo óleo, água e cinco HPA por ozonização. Eles concluíram que com o aumento da concentração de ozônio, aumentava-se também a transferência de fluxo de massa da interface gás/água e que com o aumento da velocidade de ascensão das bolhas, estas se dispersam melhor na água.

Bernal-Martínez et al. (2007) analisaram a remoção de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) naturalmente presentes em lodos de estações de tratamento de águas residuárias por meio de digestão anaeróbia contínua com recirculação de lodo ozonizado. Dois processos combinados com de 100% de recirculação foram realizados. Um deles foi operado com a dose de ozônio ideal de 0,11g de O<sub>3</sub>, e o outro foi executado com uma dose de 0,055g de O<sub>3</sub> para investigar o impacto da dose de ozônio. Eles concluíram que a ozonização melhorou as taxas de remoção de HPA. A ozonização na dose ótima de 0,11gO<sub>3</sub> levou 63% de remoção de HPA. Os autores puderam confirmar a alta afinidade do ozônio pelos HPA.

Garoma et al. (2008) investigaram o tratamento de uma amostra real de águas subterrâneas contaminadas com Benzeno Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX), éter metil-terc-butílico, álcool terc-butílico e outros componentes de gasolina em termos de hidrocarbonetos totais do petróleo por um processo de combinação entre ozonização e UV. Os autores puderam concluir que o processo de ozonização combinado com UV foi muito eficaz em comparação com a ozonização sozinha na remoção dos componentes da gasolina a partir de amostras de água subterrânea. Para os vários constituintes da gasolina, mais de 99% de remoção de eficiência foi alcançada para o processo ozônio/UV enquanto a remoção eficiência de ozonização foi de apenas 27%. Este trabalho está de acordo com o que afirma Tiburtius (2004): o poder oxidante do ozônio aumenta expressivamente quando combinado com UV.

Sarasa et al. (1998) analisaram a remoção de componentes presentes em uma água residuária contaminada com compostos azoto derivados de corantes por meio da ozonização em pH básico e da coagulação química com Ca(OH)<sub>2</sub>. Após o tratamento de ozonização, as concentrações de anilina e cloroanilinas foram drasticamente reduzidas e os clorofenóis desapareceram. A coagulação química veio como tratamento de polimento e

eliminou o único subproduto gerado pela ozonização neste caso, que é o o-cloronitrobenzeno, resultante da oxidação de o-cloroanilina. Os autores observaram que o pH caiu de 12 para 8,7. A condutividade foi ligeiramente reduzida, os cloretos tiveram redução de 40%, a DQO diminuiu 25%. A quantidade de sólidos solúveis aumentou 151%, o que os autores contribuíram ao fato do ozônio coagular constituintes das águas orgânicas. Houve um aumento de 25% dos compostos oxigenados, e uma remoção de cor interessante, de castanho escuro para um amarelo claro. Serasa et al. (1998) concluíram que o tratamento com ozônio é muito eficiente na remoção de compostos de azoto derivados da fabricação corantes. O tratamento completo com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  produz a eliminação quase total dos compostos presentes na maioria das águas residuárias, incluindo compostos organoclorados.

Oliveira et al. (2004) trataram o efluente orgânico que consiste em uma mistura das substâncias utilizadas em aulas experimentais de química e de resíduos de alguns laboratórios da Faculdade de Engenharia Química de Lorena de duas formas: ozônio/UV e reagente de fenton/UV. Os autores concluíram que os POA aplicados foram eficientes na mineralização dos compostos orgânicos recalcitrantes devido a redução da DQO na ordem de 66,8%.

Macedo (2009) avaliou a combinação de técnicas de coagulação/flocação, microfiltração e POA ( $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) no tratamento de água de produção de petróleo. A autora concluiu que a combinação destas técnicas foi eficiente e considerou os resultados alcançados como bastante significativos: remoção de 95% de fenol, 75% de COT, e 99% de turbidez.

Moravia (2010) investigou a tratabilidade do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte por meio do POA por fenton combinado com processos de separação por membranas. A combinação destes processos permitiu uma remoção de 99,6% de cor; 99,4% de ST; 98,4% de remoção de matéria orgânica em termos de DQO; 91,6% de remoção de Nitrogênio Total Kjeldahl; 100% de remoção de fósforo total e alcalinidade e 83% de remoção de cloretos presentes.

Lapolli (2003) estudou a desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), com objetivo de determinar a melhor dosagem para uma boa desinfecção deste efluente previamente tratado pelo processo de lodos ativados por aeração prolongada, bem como a inativação de coliformes e o residual de dióxido de cloro remanescente. Os autores encontraram 2,0 mg/  $\text{ClO}_2$  e 20 minutos como a dosagem e o tempo de contato de

melhores resultados. Nestas condições, houve uma remoção de 100% dos coliformes fecais e oxidação parcial da matéria orgânica em termos de redução de 29% da DQO e o valor residual de ClO<sub>2</sub> manteve-se dentro dos limites admitidos pelas normas brasileiras e estadunidense em vigor.

O processo oxidativo baseado na aplicação de O<sub>3</sub>, a ozonização, será apresentado com mais detalhes nos próximos itens, visto ser o objeto de estudo deste trabalho.

### **2.3.1 Ozonização**

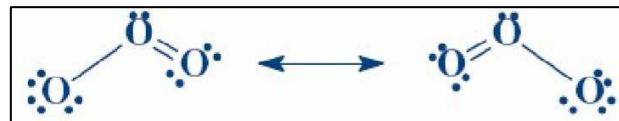
O ozônio apresenta alta reatividade em meio líquido e consiste em um oxidante poderoso que tem sido utilizado com sucesso no tratamento de esgoto sanitário para a oxidação de contaminantes orgânicos. O ozônio oxida os compostos orgânicos por meio de oxidação direta e/ou pelo radical hidroxila gerado. Os compostos orgânicos tratados com ozônio são transformados em oxigenados intermediários mais solúveis e mais biodegradáveis (BERNAL-MARTINEZ et al., 2005).

Segundo Costa (2003), a utilização do ozônio para o tratamento de esgoto sanitário é benéfico nos seguintes pontos: é um poderoso agente desinfetante; oxida matéria orgânica; remove compostos que causam odor e sabor; diminui a dosagem de cloro na pós-cloração; reduz a contaminação de percussores trihalometanos; remove nutrientes; remove substâncias orgânicas não biodegradáveis; tem grande poder oxidante; remove fenóis; reduz os teores de ferro e manganês; remove cor e turbidez; possui tempo de reação muito pequeno; não produz gosto nem odor; oxigena o efluente tratado; e apresenta rápida decomposição após sua aplicação.

#### *2.3.1.1 Características do ozônio*

A molécula de ozônio consiste em três átomos de oxigênio e apresenta geometria angular, a ressonância das estruturas das moléculas de ozônio é mostrada na Figura 2. O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio cuja solubilidade na água, em condições normais de temperatura e pressão, é 13 vezes maior do que a do mesmo. A solubilidade do O<sub>3</sub> é inversamente proporcional a temperatura. Em temperatura ambiente, o ozônio apresenta cor azul, odor irritante, alto poder corrosivo e tóxico (BRITO, 2014; COSTA, 2003 e CURTI, 2011).

Figura 2- Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio.



Fonte: Souza (2009).

Conforme anteriormente apresentado na Tabela 5, o gás ozônio possui um potencial de oxidação em relação ao hidrogênio igual a 2,07 V à 25°C; nas mesmas condições, o potencial de oxidação do cloro, desinfetante mais amplamente utilizado, é de 1,36 V.

### 2.3.1.2 Produção de ozônio

Como dito anteriormente, o ozônio é uma espécie altamente instável e não pode ser armazenada, devendo ser gerado *in situ*. Existem três processos mais comumente utilizados para a geração de ozônio, são eles: método fotoquímico, processo corona e método eletroquímico.

#### - Método fotoquímico

O método fotoquímico ocorre por um mecanismo no qual, devido a absorção da radiação eletromagnética, uma molécula de oxigênio no seu estado fundamental dissocia-se em dois átomos de oxigênio. Em seguida, a molécula de ozônio é formada pela reação entre o átomo de oxigênio e uma molécula de oxigênio (CURTI, 2011). A reação da formação do ozônio está descrita nas Equações (1) e (2):



Nas quais,  $h\nu$  é a energia do fóton.

Há uma grande dificuldade em se produzir luz em comprimentos de onda curtos o bastante para produzir ozônio a partir do oxigênio sem que ocorra a produção concomitante de comprimentos de onda que causam a fotólise do ozônio (CURTI, 2011). A decomposição do ozônio está representada nas Equações (3) e (4).



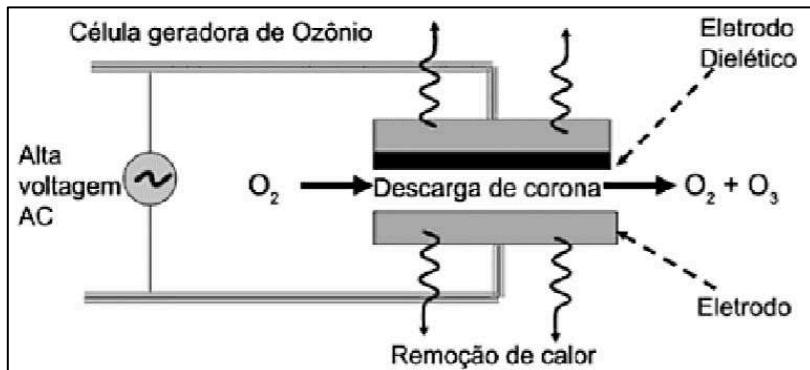


Nas quais, (<sup>1</sup>D) representa o estado eletrônico excitado.

#### - Processo corona

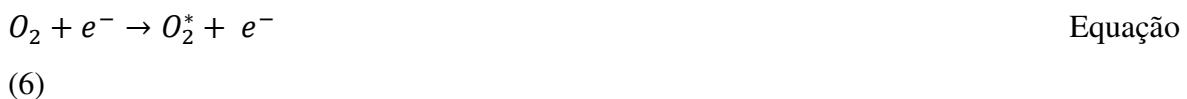
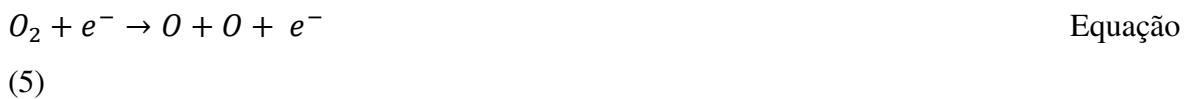
O processo corona, desenvolvido por Von Siemens, é o mais difundido, utilizado em praticamente todos os ozonizadores disponíveis no mercado, o que se deve à eficiência na conversão de oxigênio em ozônio. O princípio deste processo consiste na produção de ozônio a partir da passagem de oxigênio gasoso por um arco elétrico. Conforme Figura 3, o ozonizador do tipo corona é geometricamente semelhante a um capacitor. O processo consiste na aplicação de uma voltagem alternada entre dois eletrodos separados por um fluxo de gás oxigênio; com isso, é formando um campo elétrico que fornece energia suficiente aos elétrons para romper as duplas ligações da molécula de oxigênio e formar moléculas de ozônio, o restante da energia é dissipada em forma de calor, por efeito Joule (CURTI, 2011; PINHEIRO e SOUZA, 2014).

Figura 3 – Esquema do princípio do funcionamento de ozonizadores do tipo corona.



Fonte: Dezzotti et al. (2008)

As reações que ocorrem entre os dois eletrodos podem ser descritas pelas Equações (5) até (10).





(7)



(8)



(10)

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 colisões entre os elétrons e moléculas de oxigênio gerando átomos de oxigênio e moléculas de oxigênios excitadas estão explicitadas nas Equações (5) e (6). A formação do ozônio devido às reações entre átomos de oxigênio e oxigênio molecular na presença de um catalisador e entre moléculas de oxigênio excitadas com moléculas de oxigênio está representada nas Equações (7) e (8). As equações (9) e (10) demonstram a degradação de ozônio dentro do próprio gerador, que pode ocorrer devido à alta temperatura dos eletrodos e consequente reações de ozônio com átomo de oxigênio e do átomo de oxigênio com outro átomo de oxigênio.

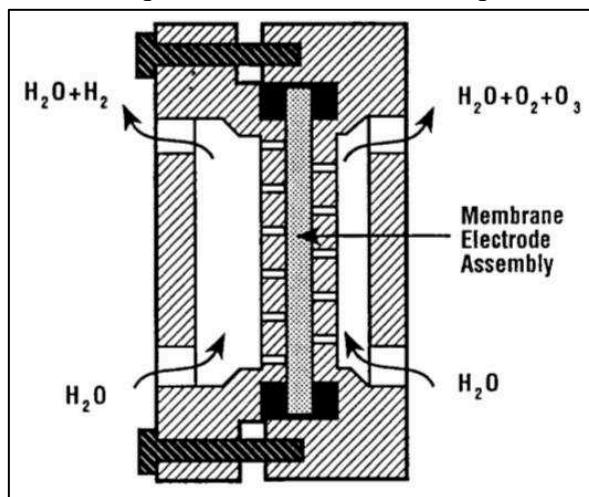
#### - Método eletroquímico

Como foi visto anteriormente, as fontes de energia empregadas nos métodos corona e fotoquímico para dissociar a molécula de oxigênio (UV e arco elétrico) também degradam a molécula de  $O_3$  recém-formada, reduzindo a eficiência na produção de gás ozônio. Em compensação, o método eletroquímico de produção de ozônio possibilita a geração de radicais  $O^\cdot$  (antecessores da molécula de  $O_3$ ) em uma interface sólido/líquido; dessa forma, as moléculas de  $O_3$  formadas nessa interface podem se descolar para a fase líquida, fato que evita que a fonte de energia responsável pela sua formação a decomponha em moléculas de  $O_2$  (CURTI, 2011).

Na produção eletroquímica de ozônio, a molécula de água é oxidada do ânion, gerando altas concentrações de radicais oxigenados, que são percussores da molécula de  $O_2$  e da de  $O_3$ . A Figura 5 apresenta o esquema de um reator eletroquímico de ozônio, conhecido e comercializado como Membrel®, este sistema consiste em um fluxo de água que fica em contato direto com a face interna do anodo poroso, o qual está separado do

cátodo por um polímero sólido (membrana trocadora de prótons). Essas membranas atuam como separador de gases do eletrólito sólido.

Figura 4 – Corte esquemático de reator eletroquímico de ozônio.



Fonte: Curti (2001).

### 2.3.1.3 Reação do ozônio em meio aquoso

Ao se estudar a oxidação da matéria orgânica pelo ozônio, é importante se atentar à expressiva influência do pH na cinética e nos mecanismos de reação, visto que este parâmetro afeta a ação do ozônio na degradação da matéria orgânica. Em meio ácido, ocorre a ozonização direta; em meio básico, ocorre a ozonização indireta. Estes dois caminhos da reação podem ocasionar diferentes produtos da oxidação e são controlados por diferentes modelos cinéticos (CURTI, 2011).

Como o ozônio apresenta uma estrutura dipolar, ele pode reagir como agente hidrofílico ou nucleofílico, o que exemplifica a reação direta do ozônio. A reação indireta ocorre quando a molécula de ozônio se decompõe naturalmente ou é ativada por íons hidroxila, peróxido de hidrogênio ou radiação ultravioleta, formando outros íons a partir do ozônio (COSTA 2003). As Equações (11) a (16) esquematiza os íons formados a partir do íon hidroxila, que é objeto de estudo deste trabalho.





- Reação do ozônio direta/molecular

Em meio ácido, com pH menor que 4, o caminho preferencial para a degradação da matéria orgânica consiste na ozonização direta, também chamada de ozonólise. Esta reação é bastante seletiva, relativamente lenta e frequentemente produz ácidos carboxílicos. Na reação direta, a decomposição do ozônio é iniciada pela ação dos íons  $OH^-$  e ocorre em menor quantidade, bem como a formação dos radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) (CURTI, 2011 e SOUZA, 2009).

- Reação do ozônio indireta/radicalar

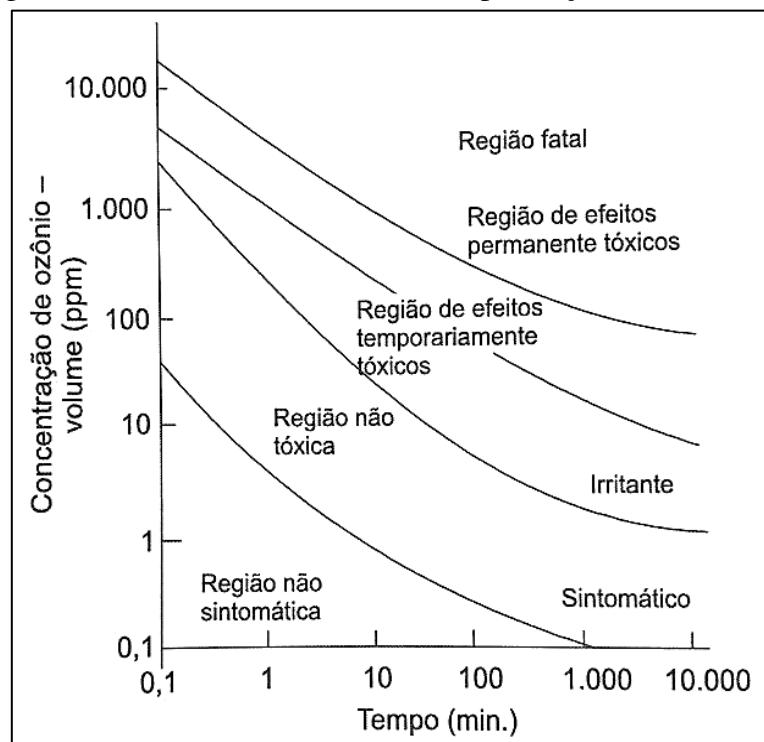
Em meio básico, com pH maior que 9, a ozonização ocorre de forma indireta, na qual as moléculas de ozônio se decompõem em radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ), espécies altamente oxidantes que reagem com a maioria dos compostos orgânicos. A ozonização indireta ocorre com maior velocidade e não é seletiva. Esta oxidação se dá em três etapas: iniciação, propagação e finalização por ruptura da corrente radicalar (CURTI, 2011 e SOUZA, 2009).

#### *2.3.1.4 Toxicidade do ozônio*

Aspirar diretamente o gás ozônio é bastante danoso ao ser humano, devido à alta toxicidade deste gás. Os sintomas de uma exposição de duas horas, à uma dosagem de ozônio no ar de 2 mg/L, são: secura na boca e garganta, dores no peito, perda de habilidade mental, dificuldade de coordenação e articulação, tosse e perda de 13% da capacidade vital (DI BERNARDO, 2005). Nesse sentido, Costa (2003) destaca a importância de um

monitoramento rigoroso da aplicação de ozônio, objetivando a prevenção de incêndios, explosões e toxicidade. A tolerância do ser humano à exposição a local com ozônio está explicitada na Figura 5.

Figura 5 – Tolerância do ser humano à presença de ozônio no ar.

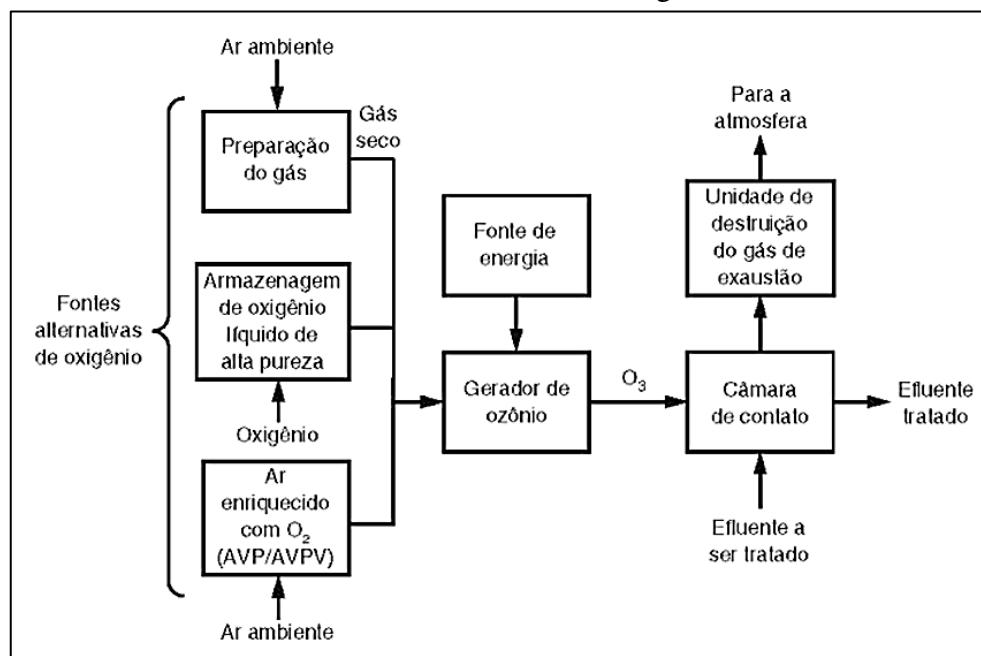


Fonte: Di Bernardo (2008).

Devido a toxicidade do ozônio, os sistemas que usam este gás como tratamento de efluente devem ter uma unidade de destruição deste composto. Esta unidade deve destruir o gás ozônio que não reagiu com o efluente tratado antes que este seja liberado para atmosfera, conforme pode ser observado na Figura 6. A unidade de destruição de ozônio usada neste trabalho será melhor apresentada no Capítulo 3 no item 3.2.2.

Como a meia vida do ozônio na água é significativamente curta, a ingestão de água ozonizada, que é uma ingestão indireta, não oferece danos ao ser humano.

Figura 6 – Diagrama esquemático de um sistema completo de desinfecção por ozônio com duas fontes alternativas de oxigênio.



Fonte: Metcalf (2008).

### 2.3.1.5 Ozonização convencional e catalítica

Uma das principais limitações da ozonização convencional consiste na mineralização incompleta do efluente, causada devido aos subprodutos formados nas reações de oxidação (compostos oxigenados de massa molecular reduzida), visto que esses compostos são refratários à oxidação por ozônio. Esses subprodutos geralmente são compostos mais polares, hidrofílicos e biodegradáveis do que seus percussores (ASSALIN et al., 2006). Neste sentido, novas tecnologias objetivam aumentar a eficiência da ozonização na degradação e mineralização de compostos orgânicos poluentes e metodologias de oxidação bastante promissoras têm sido apontadas na literatura, como por exemplo, a ozonização catalítica (BRITO, 2014; MESSIAS, 2015; PINEIRO, 2014).

A ozonização catalítica consiste em um mecanismo de alta eficiência na remoção de diferentes compostos orgânicos que compõe a água e os efluentes líquidos, podendo se dar como um processo homogêneo ou heterogêneo. O processo homogêneo é fundamentado na ativação do ozônio por íons metálicos presentes na solução aquosa; já o processo heterogêneo, o ozônio é ativado na presença de óxidos metálicos ou óxidos metálicos suportados. Cabe ressaltar que este tratamento é comumente empregado apenas em escala laboratorial (BRITO, 2014).

A ozonização catalítica homogênea, objeto de estudo deste trabalho, tem como catalisadores propostos os seguintes metais de transição:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . É importante se atentar à natureza do metal de transição aplicado, visto que este determina a taxa de reação, a seletividade e o consumo de ozônio. A aplicação desta tecnologia deve ser acompanhada a algum método de remoção do íon metálico do efluente tratado, devido ao caráter tóxico de determinados metais (ASSALIN, 2006).

Assalin e Durán. (2006) afirmam que íons metálicos podem iniciar o processo de decomposição do ozônio em meio aquoso, levando a formação do radical hidroxila, acelerando a decomposição do ozônio e a consequente oxidação dos poluentes.

Esta metodologia consegue alcançar altas taxas de mineralização da matéria orgânica, em pH ácido, superando o desempenho da ozonização convencional. Além da maior eficiência de remoção de matéria orgânica, a ozonização catalítica homogênea reduz o consumo de ozônio (BRITO, 2014).

Assalin et al. (2006) compararam a eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (dos íons  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ ) na degradação de fenol em pH 3. Eles concluíram que a presença do íon  $\text{Mn}^{+2}$  aumentou significativamente a razão de degradação de fenol e reduziu o consumo de ozônio quando comparado aos processos convencionais (via ozônio molecular e radical hidroxila). A remoção total do fenol aumentou de 37 para 55%; a remoção de matéria orgânica em termos de COT aumentou de 4 para 63% e o consumo de ozônio foi reduzido de 229 para 129 mg/L na presença do catalisador. O efeito catalítico do íon  $\text{Cu}^{+2}$  não apresentou resultados tão significativos com relação a degradação de fenol.

Messias (2015) aplicou a ozonização catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$  em um efluente lácteo de uma indústria de alimentos da cidade de Guaratinguetá, em um processo de semi-batelada com reciclo. O autor analisou os parâmetros DQO, COT,  $\text{DBO}_5$ , nitrogênio orgânico e amoniacal, fósforo total, ferro, sólidos, surfactantes aniónicos, óleos e graxas e elementos metálicos. Os resultados encontrados foram considerados promissores: redução média de COT e DQO de 63,95% e 70,50% respectivamente. Com o reciclo do efluente, as remoções foram ainda melhores: 82,95% de COT, 95,60% de DQO e 93,09% de DBO. A melhor configuração experimental foi no pH 4 e concentração de 1g/L de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Brito (2014) tratou o chorume proveniente de um aterro de São Paulo por ozonização catalítica na presença de ferro em sistema continuo. A ozonização proporcionou uma redução de DQO de 82,3%, 59,38% de COT e um aumento de 74,4 %

na biodegradabilidade ( $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,389$ ) do chorume. A autora destaca que o uso de ar comprimido foi o responsável pelos resultados baixos, e que o uso do oxigênio puro no início do trabalho apresentou melhores remoções, porém ainda não havia sido feito um planejamento experimental.

Paula (2014) usou a ozonização convencional e catalítica por carvão ativado para tratar águas residuárias de lavagem de veículos, a eficiência do tratamento foi avaliada em termos de cor, turbidez, alcalinidade e DQO. A autora destacou que ozonização convencional foi eficiente na descoloração, mas não alcançou um elevado grau de mineralização do efluente; na ozonização catalítica, as eficiências de remoções aumentaram para todos os parâmetros. A ozonização convencional alcançou 20,9% de remoção de DQO total; 59,3% de remoção de cor e 23,7% de turbidez. Com a adição de carvão ativado, as remoções passaram para 56,0% de DQO total; 100% de cor e 92,3% de turbidez. O estudo evidenciou a capacidade do catalisador usado de decompor o ozônio molecular em espécies altamente reativas em meio líquido, atuando como adsorvente no processo.

## 2.4 ARRASTE DE GASES

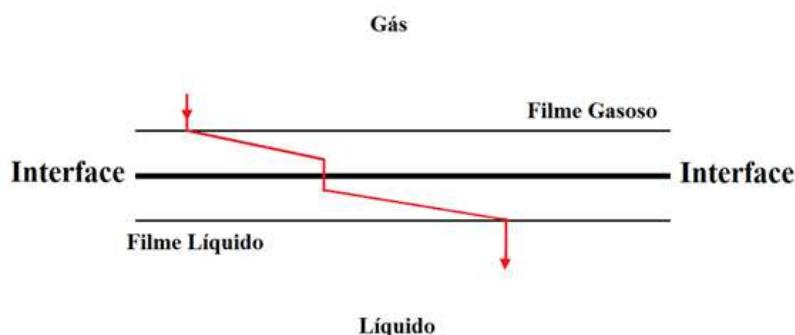
A tecnologia de arraste de gases é definida como não destrutiva e remove os poluentes orgânicos por aeração, transferindo-os da fase líquida (água superficiais ou subterrâneas) para a fase gasosa, na qual o gás pode ser coletado e tratado (DONAIRE, 2007). Quando um líquido é mantido em contato com um gás de arraste, as substâncias presentes na fase líquida são carregadas pela fase gasosa devido a diferença de concentração da substância volátil nas duas fases do sistema; como a massa líquida apresenta maior concentração de poluentes quando comparada ao gás de arraste, ocorre a transferência de massa do líquido para o gás (METCALF et al., 2015).

O processo de arraste de gases é baseado na transferência de massa, onde compostos presentes na fase líquida de um efluente são transferidos para a fase gasosa. Essa transferência acontece pelo contato do líquido contaminado com a bolha ascensional que fará o arraste dos poluentes. Esta metodologia tem sido bastante usada em águas residuárias devido a sua capacidade de remover amônia e volatilizar compostos orgânicos voláteis. A eficiência de remoção dos compostos voláteis é definida pela área interfacial específica das bolhas, pela solubilidade do contaminante na fase aquosa, pela difusividade

do contaminante no ar e na água, pela turbulência das fases e pela temperatura de operação (METCALF et al., 2015).

Existem muitas teorias que explicam o processo de transferência de massa gás-líquido. Soares (2007) e Salla (2006) destacam a Teoria dos Dois filmes, de Lewis & Whitman (1924). Esta teoria defende a existência de um filme gasoso e um filme líquido presentes na interface gás-líquido operando como estruturas resistivas a passagem de moléculas. O transporte de gás na interface ocorre por difusão molecular, em ambas as camadas, conforme Figura 7.

Figura 7 – Modelo da teoria do duplo filme.



Fonte: Adaptado de Soares (2007).

O fato de o processo de arraste de gases conciliar alta eficácia na remoção de compostos orgânicos com baixo custo, o torna uma alternativa bastante discutida na literatura (FERRAZ, 2010). Segundo Lima (2010), os principais gases utilizados no processo de arraste com gás são nitrogênio, gás natural e vapor. As torres de arraste com ar, também chamadas *air stripping towers*, são as formas mais utilizadas para se aplicar a metodologia de arraste de gases. Nestas torres, a água contaminada é introduzida no topo da coluna e seus gases dissolvidos são arrastados pelas bolhas de gás injetadas em sentido contracorrente.

Sabe-se que este processo consiste na absorção da matéria orgânica volátil pelas bolhas advindas do borbulhamento de gases em uma massa líquida. Após a absorção, as bolhas contendo matéria orgânica volátil acabam “estourando” na atmosfera e arrastando a matéria orgânica para fora da massa líquida. Qualquer gás (inerte ou não inerte) que for borbulhado através de uma massa líquida irá ocasionar o processo de arraste de matéria orgânica volátil. Porém, Pinheiro (2014) destaca que se o gás borbulhado não for inerte, a parcela volátil presente nas bolhas poderá ser eliminada da atmosfera devido a capacidade

oxidativa do gás que irá destruir o poluente. Se tratando de um gás inerte, esse processo apenas transfere o poluente da massa líquida para a atmosfera, ou seja, o poluente não é degradado devido ao fato do gás não apresentar capacidade de oxidar poluentes. Ao se comparar os resultados obtidos pelo borbulhamento de gases não inertes como O<sub>3</sub>, e gases inertes como N<sub>2</sub>, é possível quantificar a real oxidação da matéria orgânica promovida na ozonização.

Segundo Moura (2008), o arraste de gases consiste no método físico-químico de tratamento de lixiviados mais comumente empregados quando se busca a remoção de amônia. Neste tipo de tratamento, o fluente é aerado pela injeção de ar através de um reator, provocando a liberação da amônia livre (volátil) para o ar. Esta metodologia consegue remoções em torno de 90% de amônia em lixiviados com concentrações iniciais altas (entre 500 e 700 mg/L). Como esta tecnologia ocorre por cinéticas de reações de 1<sup>a</sup> ordem, nas quais a taxa de transferência de massa líquido-gás depende das concentrações iniciais de amônia, é esperado que a taxa de remoção de amônia seja maior em efluentes concentrados quando comparado a efluentes mais diluídos.

Para o arraste de amônia, o pH ótimo está entre 10 e 10,5. Efluentes muito ácidos apresentam uma baixa eficiência da remoção deste elemento por arraste de gases. Os efluentes mais alcalinos, apresentam elevadas eficiências de remoção; em contrapartida, há um aumento significativo no consumo de alcalinizante (MOURA, 2008). A autora afirma ainda que a vazão de ar tem grande influência na remoção de amônia durante o arraste de gases, onde vazões mais altas resultam em maiores eficiências de remoção.

Existem muitos trabalhos na literatura sobre a tecnologia de arraste de gases em lixiviados de aterro sanitário.

Souto (2009) avaliou a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal, de lixiviados de aterros sanitários, pelo processo de arraste com ar em torres aeradas. O autor alcançou a remoção praticamente total de nitrogênio amoniacal, considerando a técnica aplicada como bastante promissora. Foi possível, também, remover compostos orgânicos voláteis do efluente, bem como a alcalinidade do lixiviado, este último facilitou uma posterior correção de pH.

Ferraz (2010) também aplicou a técnica de arraste com gás na remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário. Os resultados indicaram uma remoção praticamente completa de toda amônia contida no lixiviado, sendo a concentração remanescente igual ou inferior a 20 mg/L, padrão estabelecido pela legislação vigente.

Silva et al. (2004) caracterizaram e estudaram o lixiviado de um aterro sanitário submetido a coagulação e floculação seguido de ozonização e arraste de gases. Eles avaliaram o desempenho do tratamento em termos de remoção de matéria orgânica (DQO e COT), nitrogênio, amônia e metais. Os autores comprovaram que o tratamento de melhor eficiência para remoção de amônia e de toxicidade foi a coagulação/floculação seguida de arraste de gases. A ozonização foi moderadamente efetiva para a remoção de COT e significativa na redução da toxicidade quando aplicadas altas doses de ozônio. O processo de ozonização apresentou uma remoção de 48% de DQO e 87% de cor. Com o arraste de gases, a quantidade de amônia presente no efluente passou de 800 mg/L (em seu estado bruto) para 0mg/L.

Hasar et al. (2009) aplicaram arraste com gás, floculação, biorreator de membranas e osmose reversa em lixiviado de aterro com alto teor de matéria orgânica e amônia. Os autores obtiveram as remoções de 90% de DQO, 92% de nitrogênio inorgânico, 46% de sólidos suspensos e 93% de amônia. O efluente final alcançando pode ser aplicado em todas as formas de reuso, devido a DQO final menor que 4 mg/L.

Kargi et al. (2003) submeteram lixiviado de aterro de resíduos sólidos a tratamentos biológicos, coagulação/filtração e arraste com gás. Os autores destacaram que metodologias físico-químicas como arraste com gás e ozonização são amplamente utilizadas para remoção de DQO, amônia e toxicidade. Os tratamentos aplicaram alcançaram remoções de 76% de DQO e 23% de amônia.

Abood et al. (2013) desenvolveram um pré-tratamento para lixiviados de difícil biodegradação com o objetivo de reduzir a concentração de amônia e matéria orgânica. O tratamento consistiu em submeter o efluente ao arraste com ar seguido do processo coagulação e floculação para remoção de poluentes orgânicos e sólidos em suspensão. As remoções foram de 96,5% de amônia, 71,5% de DQO, 56,5% de DBO, 48,5% de COT e 96,5% de sólidos suspensos. Os autores confirmaram que as tecnologias aplicadas aumentam a biodegradabilidade do efluente e o preparam para futuros tratamentos, visto que a taxa DBO/DQO passou de 0,20 para 0,31 (quanto mais perto de 1 maior a biodegradabilidade do efluente).

De acordo com Metcalf et al. (2015), as principais vantagens no uso de arraste de gases na remoção de contaminantes em águas residuárias são: a eficiência do processo não é afetada por substâncias tóxicas, como ocorre em processos biológicos; a capacidade de promover o tratamento de águas residuárias adequando-as aos limites impostos pela

legislação ambiental; a operação relativamente simples; as flutuações nas características da água resíduária não afetam a eficiência do tratamento, se a temperatura do ar e o pH são mantidos constantes.

Salla (2006) atestou uma parcela significativa de arraste de gases na ozonização convencional em efluente sanitário real. O autor estudou, em batelada, a capacidade oxidativa do ozônio em efluente de reator anaeróbico de manta de lodo. O autor notou que a real remoção de DQO devido apenas à ozonização ocorre até o limite de Massa de DQO<sub>removida</sub>/Massa de O<sub>3</sub>aplicada igual a 2, as remoções superiores a este limite têm relação com o arraste de compostos químicos por ozônio enriquecido com O<sub>2</sub>.

Soares (2007) estudou a hidrodinâmica, a transferência de massa, a inativação de microrganismos indicadores e a remoção de DQO durante o processo de ozonização de esgoto sanitário tratado previamente em reator UASB. O autor concluiu que parte da remoção de DQO alcançada nos experimentos tenha relação com o arraste de gases, mas não soube o quanto pertencia a esta parcela.

Diante das constatações de Salla (2006) e Soares (2007), o presente trabalho objetiva quantificar a real capacidade oxidativa do ozônio.

## 2.5 HIDRODINÂMICA EM COLUNA

Ao se estudar o borbulhamento de ozônio em coluna líquida é importante levar em consideração alguns conceitos relativos à hidrodinâmica em coluna. É importante entender a influência da variação de vazão de gás injetado, da profundidade da coluna líquida e do tempo de contato na eficiência de transferência de massa gás-líquido e líquido-gás, além da relação desses fatores com o diâmetro e a área interfacial das bolhas ascensionais.

O diâmetro e a área interfacial das bolhas ascensionais geradas por difusores porosos são os responsáveis pela difusão molecular do gás ozônio para o meio líquido. Porém, ao se considerar a máxima eficiência de transferência de ozônio, fatores como a vazão de injeção de ozônio na coluna, o tempo de permanência das bolhas na coluna e o tamanho das bolhas ascensionais são de extrema importância (SALLA, 2006; SALLA et al., 2012). O nível líquido da coluna também tem forte influência sobre a transferência de massa ar-água, porém este parâmetro será mantido constante durante este estudo, não sendo necessário discutir sua influência na transferência de massa gás-líquido. Nesse

sentido, o estudo da hidrodinâmica em coluna é de suma importância para a interpretação dos resultados alcançados neste trabalho.

A área interfacial das bolhas de gás com o meio líquido tem relação direta com a eficiência de transferência de massa líquido e gás (SALLA, 2002 e 2006). Neste contexto, o tamanho das bolhas de gás ascensionais depende da hidrodinâmica e das propriedades do líquido. Deve-se realizar a otimização dos tamanhos das bolhas, pois, bolhas de grande diâmetro apresentam uma área superficial muito pequena e chegam muito rápido à superfície, não havendo tempo suficiente para a transferência de massa em profundidades pequenas, como as adotadas neste trabalho de mestrado. Nesse sentido, as bolhas com diâmetros bem pequenos apresentam maior área de contato superficial, permitindo que a transferência de massa ocorra logo nas primeiras profundidades ascensionais.

Com o aumento da vazão de gás no difusor, a densidade das bolhas cresce e ocorre a formação de bolhas com diâmetros maiores; dentro da mesma lógica, vazões menores produzem bolhas de diâmetros menores. Em contrapartida, o aumento da vazão fornece uma maior quantidade de ar e provoca um aumento no número de bolhas, favorecendo a transferência de massa (SALLA, 2002). Com isso, não se pode afirmar se o aumento da vazão de gás aumentará ou diminuirá a transferência de massa ar-líquido; cada caso deve ser estudado de acordo com suas individualidades, mas levando em conta os conceitos aqui apresentados.

Salla (2006) observou que o diâmetro das bolhas de gás ozônio é afetado pela qualidade do efluente a ser borbulhado. O autor estudou a oxidação de matéria orgânica e inorgânica em esgoto sanitário e em água de abastecimento para vazões de 132 a 282 L/h e constatou que os diâmetros das bolhas de esgoto sanitário são maiores do que o diâmetro encontrado nas bolhas de água de abastecimento público para todas as vazões. Consequentemente, para uma mesma vazão e mesma altura líquida, bolhas formadas em efluente doméstico apresentam sempre uma maior área interfacial específica quando comparadas as bolhas promovidas em água de abastecimento. O autor justifica que o esgoto sanitário é mais viscoso do que a água de abastecimento, o que interfere na movimentação da bolha e no seu tamanho, dificultando a transferência do gás que está dentro das bolhas para a fase líquida.

Zhou e Smith (2000) analisaram a transferência de massa de ozônio, a distribuição e o diâmetro de bolhas de ozônio geradas por vários tipos de difusores e injetores, em uma coluna de ozonização com 10 cm de diâmetro interno e 1,75 m de altura. Os autores

concluíram que a transferência de massa de ozônio aumenta com o aumento da vazão de gás. Não encontraram influência da vazão de ozônio no diâmetro e na área interfacial das bolhas, mas vale destacar que foram usadas vazões baixas, sendo a vazão máxima de 120 L/h. Já Salla (2002), no estudo da transferência de massa de oxigênio em água limpa inicialmente desoxigenada, a partir do borbulhamento com difusor microporoso acoplado em uma coluna de aeração, alcançou bolhas de 1,88 mm de diâmetro relativo para vazões de 400 L/h e, ao dobrar a vazão de gás injetada, as bolhas aumentaram o seu diâmetro para 2,14 mm. Salla (2002) obteve o aumento praticamente linear do diâmetro médio das bolhas com a vazão de ar.

Costa (2008) estudou a transferência de massa em um reator multifásico, variando a natureza das partículas sólidas e analisando os impactos causados na transferência de massa. O autor concluiu que a transferência de massa gás-líquido era maximizada quando a velocidade superficial do gás era aumentada e quando a concentração de sólidos era diminuída. Neste contexto, Salla (2006) também verificou que a quantidade de sólidos suspensos no meio líquido interfere na eficiência de transferência de massa gás-líquido em função de alteração na área interfacial específica.

Soares (2007) concluiu que ao se aumentar a vazão de ozônio existe uma tendência em aumentar a concentração de bolhas de gás, ou seja, maiores vazões de ozônio implicam em maiores volumes de bolhas de ozônio. Foi observado que, quanto maior a vazão de ozônio aplicada, maior é a velocidade das bolhas ascensionais de ozônio. O autor também observou que os maiores valores das velocidades ascensionais de ozônio foram determinados nas regiões mais próximas ao difusor poroso, enquanto os menores valores estavam nas seções mais afastadas em função da coalescência das bolhas. Por fim, o diâmetro médio das bolhas aumentou com o aumento da vazão de ozônio e ao longo da coluna de ozonização. O autor destaca ainda que o controle das características de ensaios (tempo de contato, dose e vazão aplicados), bem como das características hidrodinâmicas das bolhas de ozônio, pode otimizar o processo de ozonização de esgoto sanitário.

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGIA

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE SANITÁRIO SINTÉTICO

Em cada ensaio foram inseridos na coluna de ozonização quatro litros de substrato sintético com composição similar à de esgoto sanitário, preparado de acordo com os procedimentos descritos por Torres (1992) apud Oliveira (2001). A Tabela 6 apresenta as proporções em porcentagem de proteínas, carboidratos e lipídios do substrato sintético que simula esgoto sanitário doméstico.

Tabela 6 – Composição do substrato sintético expressa em porcentagem de DQO.

Fração orgânica	Porcentagem de DQO	Compostos Orgânicos
Proteínas	50%	Extrato de Carne
Carboidratos	40%	Glicose 40% Amido comercial 60%
Lipídeos	10%	Óleo de soja

Fonte: adaptado de Torres (1992) apud Oliveira (2001).

Cada constituinte teve sua concentração de massa, calculada estequiométricamente a partir dos valores de DQO encontrados nas soluções preparadas, conforme *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998), a composição esta apresentada na Tabela 7. Além desses compostos, também foi adicionado ao efluente sintético 25 mg/L de ureia para o aumento da concentração de nitrogênio.

Tabela 7 – Concentração dos constituintes do substrato sintético simulando esgoto sanitário.

<b>Constituinte</b>		<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Observações</b>
Proteínas	Extrato de Carne	208	-
	Glicose	36	-
	Amido comercial	112	Dissolvido por fervura durante cinco minutos
Lipídeos	Óleo de Soja	0,055	Emulsionado com 3 gotas de detergente por litro
Sais minerais	Solução estoque de sais	5	-

Fonte: adaptado de Oliveira (2001).

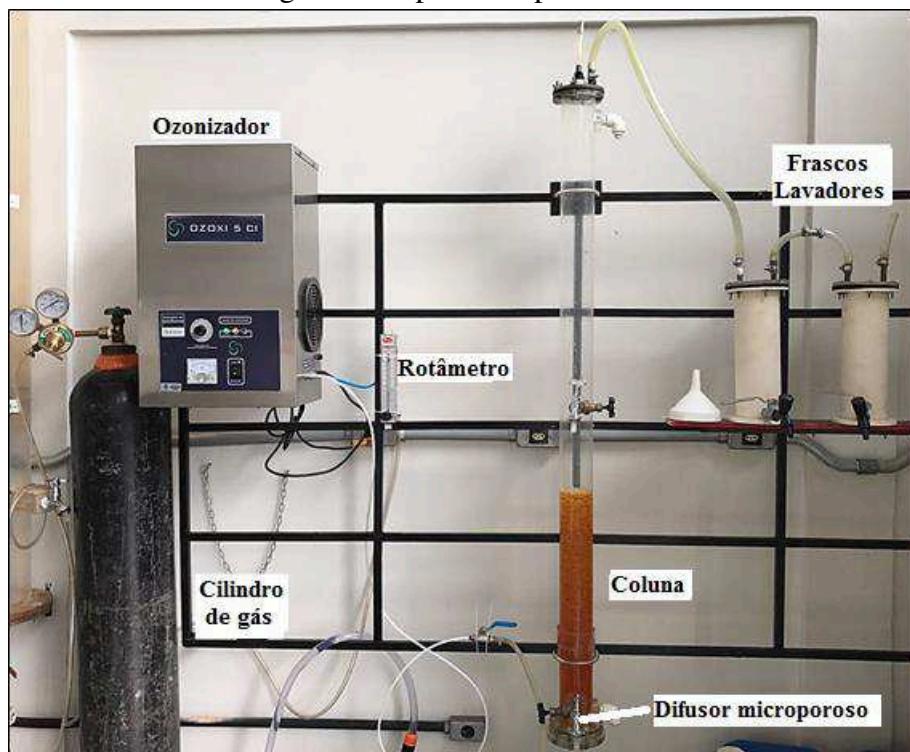
O efluente sintético foi produzido imediatamente antes de cada ensaio, em baldes plásticos, à temperatura ambiente, usando água destilada.

Para os ensaios preliminares, as características do efluente sintético variaram de ensaio para ensaio, afetadas por condições como temperatura, umidade e pequenas alterações durante as pesagens dos componentes. Essas variações foram quantificadas no item 4.2 dos resultados e discussões deste trabalho.

### **3.2 APARATO EXPERIMENTAL**

O aparato experimental desta pesquisa foi montado no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, no Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia. Os componentes básicos do aparato experimental incluem o equipamento gerador de ozônio, os cilindros de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, a coluna de ozonização, o difusor microporoso, o rotâmetro e os frascos lavadores de gás (*off-gas*). A Figura 8 retrata a disposição aparato experimental no laboratório.

Figura 8 – Aparato experimental.



Fonte: Autora (2018).

### 3.2.1 Coluna de ozonização e difusor microporoso

A coluna de ozonização foi construída em acrílico transparente a partir de um tubo de 1,5 m de altura, 100 mm de diâmetro interno e 5 mm de espessura. Esta coluna apresenta dois pontos de coleta de amostras, instalados a 10mm e 700mm da base interna da coluna. Neste trabalho usou-se o ponto de coleta instalado a 10mm.

A base da coluna de ozonização possui uma tampa em acrílico flangeada e presa por parafusos em aço-inox de 1/4''. Na base da coluna há uma entrada de ar e um difusor de ar confeccionado em plástico microporoso, que possui poros de 20 µm, capacidade de vazão de gás de até 3 m<sup>3</sup>/h, com dimensões de 75 mm de diâmetro em sua base e 70 mm de altura; promove a geração de bolhas ascensionais com diâmetro máximo de 3 mm.

No topo da coluna há uma tampa removível com duas aberturas. Uma abertura é vedada nos experimentos em batelada e a outra abertura é utilizada para passagem do gás advindo da “explosão” das bolhas ascensionais na superfície líquida. Nos ensaios de ozonização, a abertura para passagem do gás é conectada a dois frascos lavadores de ozônio.

Existem também dois registros tipo esfera no aparato experimental. Um registro de material aço inoxidável está posicionado na mangueira que une o equipamento gerador de ozônio à entrada inferior da coluna, a fim de controlar o fluxo de ozônio no difusor microporoso. O outro registro em material PVC, posicionado na base inferior externa da coluna, permite o descarte do efluente sanitário sintético ensaiado.

### **3.2.2 Frascos lavadores de gás**

Durante o processo de ozonização, nem todo o ozônio gasoso produzido é transferido para o meio líquido presente na coluna. Nesse sentido, certa quantidade do gás poderia ser liberada na atmosfera através da quebra das bolhas, no momento em que estas saem do meio líquido. Ao levar em conta que o gás ozônio é toxico e cancerígeno, surge a necessidade de quebrar as moléculas de ozônio antes que o gás seja liberado para a atmosfera.

Com o objetivo de quebrar as moléculas de ozônio, o gás foi direcionado para dois frascos lavadores, construídos em material PVC e com capacidade de 2 L. Nestes frascos existem pequenos difusores confeccionados com pó de vidro, que proporcionam o borbulhamento do gás ozônio residual em solução de iodeto de potássio (KI) a 2%, com consequente quebrada do ozônio molecular em oxigênio puro e um átomo de oxigênio.

A quantificação do gás ozônio residual contido nos frascos lavadores foi realizada por meio do método iodométrico (APHA, 1998), cuja metodologia detalhada encontra-se no ANEXO A.

### **3.2.3 Equipamento gerador de ozônio e rotâmetro**

O equipamento gerador de ozônio utilizado neste estudo de mestrado é fabricado pela empresa nacional OZOXI®. O equipamento é do tipo OZOXI 5 CI, composto por gerador de alta tensão, uma chave seletora de tensão (0, 20%, 40%, 60%, 80% ou 100%) e um amperímetro que oscila entre 0 a 1 Ampere. Neste estudo, o ozonizador é abastecido por um cilindro com oxigênio 99% puro, e está ilustrado na Figura 8. De acordo com as calibrações realizadas, a produção máxima de ozônio é de 7,15 gO<sub>3</sub>/h. De acordo com o catálogo técnico do fabricante, o equipamento pode chegar a produzir até 10 gO<sub>3</sub>/h.

Antes do ozônio produzido se difundir em forma de bolhas na coluna de ozonização, o gás passa por um rotâmetro inoxidável, graduado de 60 até 300 L/h, que tem como objetivo fixar a vazão de entrada de gás ozônio. Este rotâmetro é da marca DWYNER, modelo RMB-50D-SSV, conforme a Figura 9.

Figura 9 - Equipamento gerador de ozônio e rotâmetro.



Fonte: Autora (2018).

### 3.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A fim de se mensurar quanto do ozônio era produzido, em  $\text{gO}_3/\text{h}$ , para cada vazão de gás aplicada, fez-se a calibração do gerador de ozônio. Em seguida, foram executados os processos de ozonização convencional, ozonização catalítica e arraste de gases, nesta ordem.

#### 3.3.1 Calibração do gerador de ozônio

Para determinar a produção do gerador de ozônio em  $\text{gO}_3/\text{h}$  foi utilizado o método iodométrico, apresentado no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998), cuja metodologia detalhada encontra-se no ANEXO A.

### 3.3.2 Ozonização convencional e catalítica

Os ensaios para o estudo da ozonização convencional e catalítica do efluente sintético foram realizados para efluentes com pH ácido, básico e neutro, para vazões de gás afluente de 60, 120, 180, 240 e 300 L/h e tempos de contato de 5, 10, 20, 40 e 60 minutos, utilizando o oxigênio (99,95% de pureza) como gás para abastecer o ozonizador e gerar o gás ozônio.

Na ozonização catalítica houve adição dos catalisadores: carvão ativado,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Na avaliação da ozonização catalítica homogênea, estudou-se os resultados da adição dos íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , que foram adicionados ao efluente sintético sob a forma de sais solúveis. Na avaliação da ozonização catalítica homogênea utilizando,  $\text{Fe}^{3+}$ , adicionou-se, isoladamente, 50 mg/L do íon metálico ao efluente, utilizando-se o sal  $\text{FeCl}_3$ . Esta concentração refere-se ao íon metálico livre, sendo assim, após cálculos estequiométricos, foi aplicado ao efluente 0,1452 g de  $\text{FeCl}_3$  por litro de efluente. Na avaliação da ozonização catalítica homogênea utilizando  $\text{Mn}^{2+}$ , adicionou-se, isoladamente, 50 mg/L do íon metálico ao efluente, utilizando-se o sal  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Esta concentração refere-se ao íon metálico livre, após cálculos estequiométricos, foi aplicado ao efluente 0,15382g de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  por litro de efluente. Neste momento, não houve variação no pH do efluente, adotando-se apenas o pH ácido (próximo de 3). O uso do pH ácido ocorreu em virtude das conclusões de Assalin e Duran (2007) acerca da ocorrência de precipitação desses íons em meios básicos, restringindo assim os processos de ozonização catalítica a meios ácidos.

Buscando contemplar a ozonização catalítica heterogênea, estudou-se os efeitos da adição de carvão ativado em pó ao esgoto sintético, nas proporções de 2g/L. Pinheiro (2014) afirma que a decomposição do ozônio em radical hidroxila devido a presença de carvão ativado ocorre em maior velocidade em pH maiores que 6. Em contrapartida, neste trabalho, procedeu-se com a variação do pH em ácido, não corrigido e básico; objetivando averiguar o comportamento deste catalizador nos três meios.

Após as amostras serem coletadas, elas foram filtradas em papel de filtro qualitativo para remoção dos catalisadores.

O pH do efluente foi acidificado adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aos poucos, fazendo a medição com o pHmetro concomitantemente, até atingir o pH desejado. A alcalinização da solução é feita adicionando  $\text{NaOH}$ , seguindo os mesmos passos da acidificação.

### 3.3.3 Borbulhamento de N<sub>2</sub>

Para a avaliação do arraste de gases a partir do borbulhamento do gás inerte N<sub>2</sub>, foram utilizadas as mesmas configurações expressas no item 3.3.2.

## 3.4 PARÂMETROS MONITORADOS

Os parâmetros monitorados neste estudo, dentre outros parâmetros importantes, já foram previamente discutidos durante o item 2.2.1 da revisão bibliográfica.

Todos os ensaios físico-químicos foram executados no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, da Universidade Federal de Uberlândia, conforme diretrizes definidas na NBR 9898 de 1987 (ver Tabela 8). Todas as análises dos parâmetros foram realizadas em triplicata.

**Tabela 8 - Parâmetros, metodologia e equipamentos utilizados para execução dos ensaios físico-químicos**

Parâmetros	Unidade	Método de Análise	Equipamentos	Precisão
pH	-	Potenciométrico 4500-H <sup>+</sup> (APHA, 2005)	Phmetro digital microprocessado	± 0,01%
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	Colorimétrico por refluxo fechado 5220 D (APHA, 2005)	Bloco digestor de DQO espectrofotômetro UV-VIS	± 20,0%
Turbidez	UNT	Nefelométrico 2130 B (APHA, 2005)	Turbidímetro digital	± 2%
Cor	mg Pt-Co/L	Espectrofotométrico 2120 C (APHA, 2005)	Espectrofotômetro UV-VIS	± 0,1%
Amônia	mg N/L	Colorimétrico 4500-NH <sub>3</sub> C (APHA, 1992)	Espectrofotômetro UV-VIS	± 0,1%

Fonte: Autora (2018)

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

### 4.1 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO GERADOR DE OZÔNIO

Os valores de produção de ozônio (gO<sub>3</sub>/h) estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio

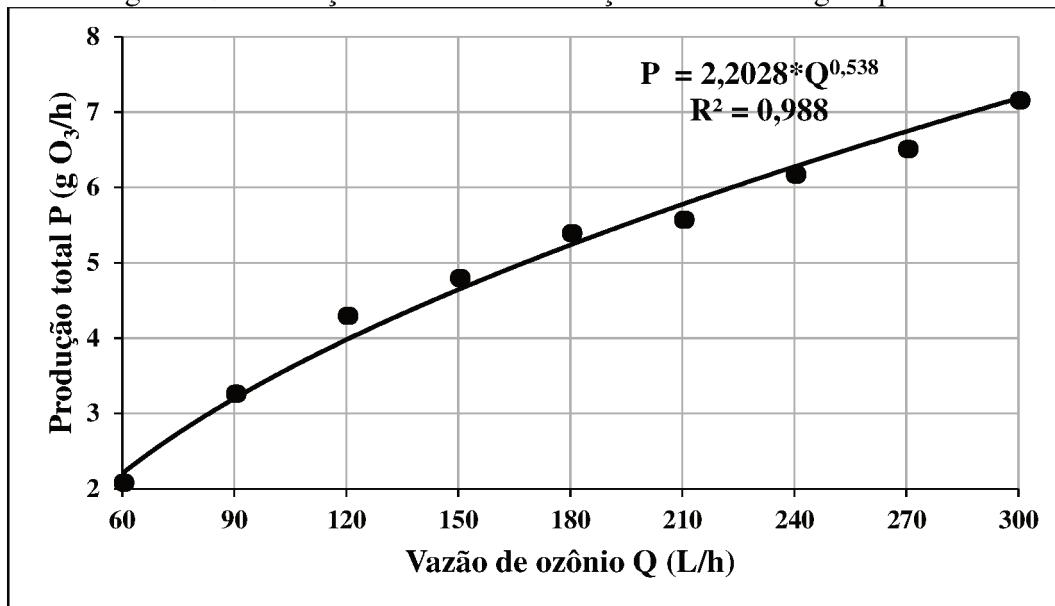
Tensão aplicada no gerador de ozônio	Q (L/h) <sup>(1)</sup>	P (gO <sub>3</sub> /h) <sup>(2)</sup>	Dosagem O <sub>3</sub> (mg/L)
100%	60	2,07	39,76
	90	3,25	62,45
	120	4,29	82,22
	150	4,79	91,84
	180	5,38	103,18
	210	5,56	106,64
	240	6,16	118,09
	270	6,50	124,58
	300	7,15	137,00

Na qual: (1) corresponde a vazão de ozônio (litros de gás por hora); (2) produção de ozônio (gramas de ozônio por hora).

Fonte: Autora (2018)

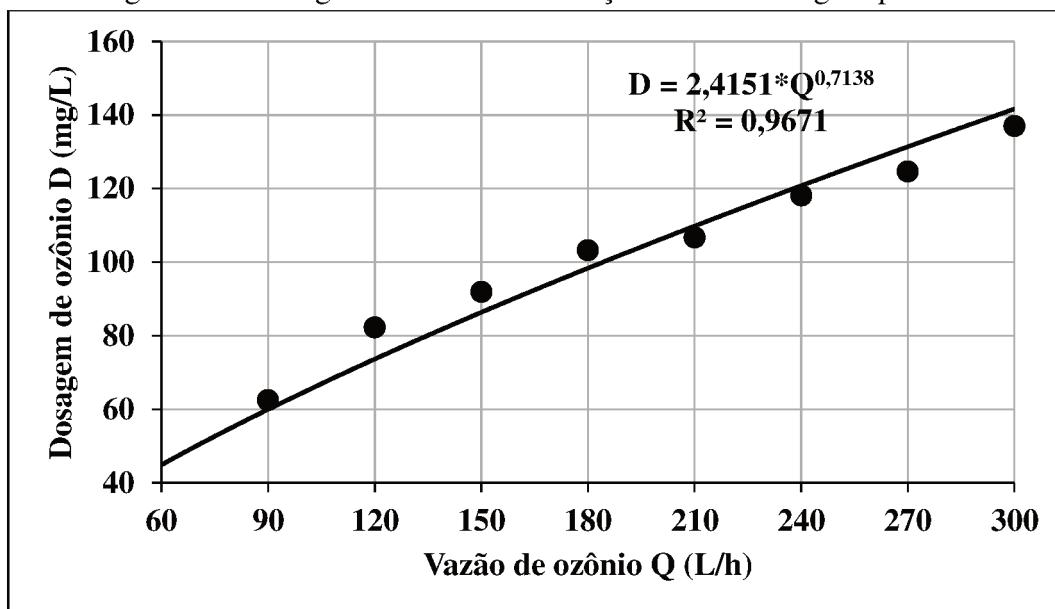
Para facilitar a visualização e entendimento dos resultados da calibração do equipamento, os dados apresentados na Tabela 9 estão ilustrados nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 - Produção de ozônio em função da vazão de gás aplicada.



Fonte: Autora (2018)

Figura 11 - Dosagem de ozônio em função da vazão de gás aplicada.



Fonte: Autora (2018)

Os resultados obtidos na calibração do gerador de ozônio foram satisfatórios pois seguiram uma tendência potencial, na qual o aumento da vazão ocasiona o aumento da produção e da dosagem de ozônio. Os valores de  $R^2$  foram bastante próximos de 1, demonstrando a precisão alcançada.

No ANEXO B encontra-se em tabela todos os resultados obtidos neste trabalho durante os ensaios de DQO, cor, turbidez, pH e amônia.

## 4.2 OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL

Neste item constam os resultados obtidos durante a ozonização convencional em todas as configurações explicadas na metodologia deste trabalho. Nesta etapa não foi feito nenhum ajuste deste parâmetro antes da ozonização, mantendo-se o pH do efluente após sua sintetização. As características físico-químicas do substrato sintético bruto utilizado nos ensaios de ozonização convencional são mostradas na Tabela 10, 11 e 12, cujos dados correspondem aos valores médios obtidos das análises em triplicata. Cada ensaio corresponde a uma batelada, na qual aplicou-se uma das cinco vazões estudadas.

Tabela 10 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH não corrigido (valores médios).

Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	7,95	7,67	3,12	315,95	11,83
2	8,01	9,67	2,87	339,00	2,62
3	8,02	9,67	3,41	326,67	4,73
4	8,02	7,50	2,29	357,00	1,87
5	7,99	7,67	2,95	329,43	1,43
Média	8,00	8,43	2,93	333,61	4,50
Desvio Padrão	0,03	1,01	0,37	13,81	3,84

Fonte: Autora (2018)

Tabela 11 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH ácido (valores médios).

Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	3,03	9,33	3,33	380,90	2,13
2	3,11	7,50	2,67	321,00	2,32
3	3,13	7,33	2,07	223,33	5,47
4	3,09	7,33	2,33	295,67	2,05
5	3,08	7,33	2,49	289,33	2,63
Média	3,09	7,77	2,58	302,05	2,92
Desvio Padrão	0,03	0,79	0,43	50,94	1,29

Fonte: Autora (2018)

Tabela 12 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional em pH básico (valores médios).

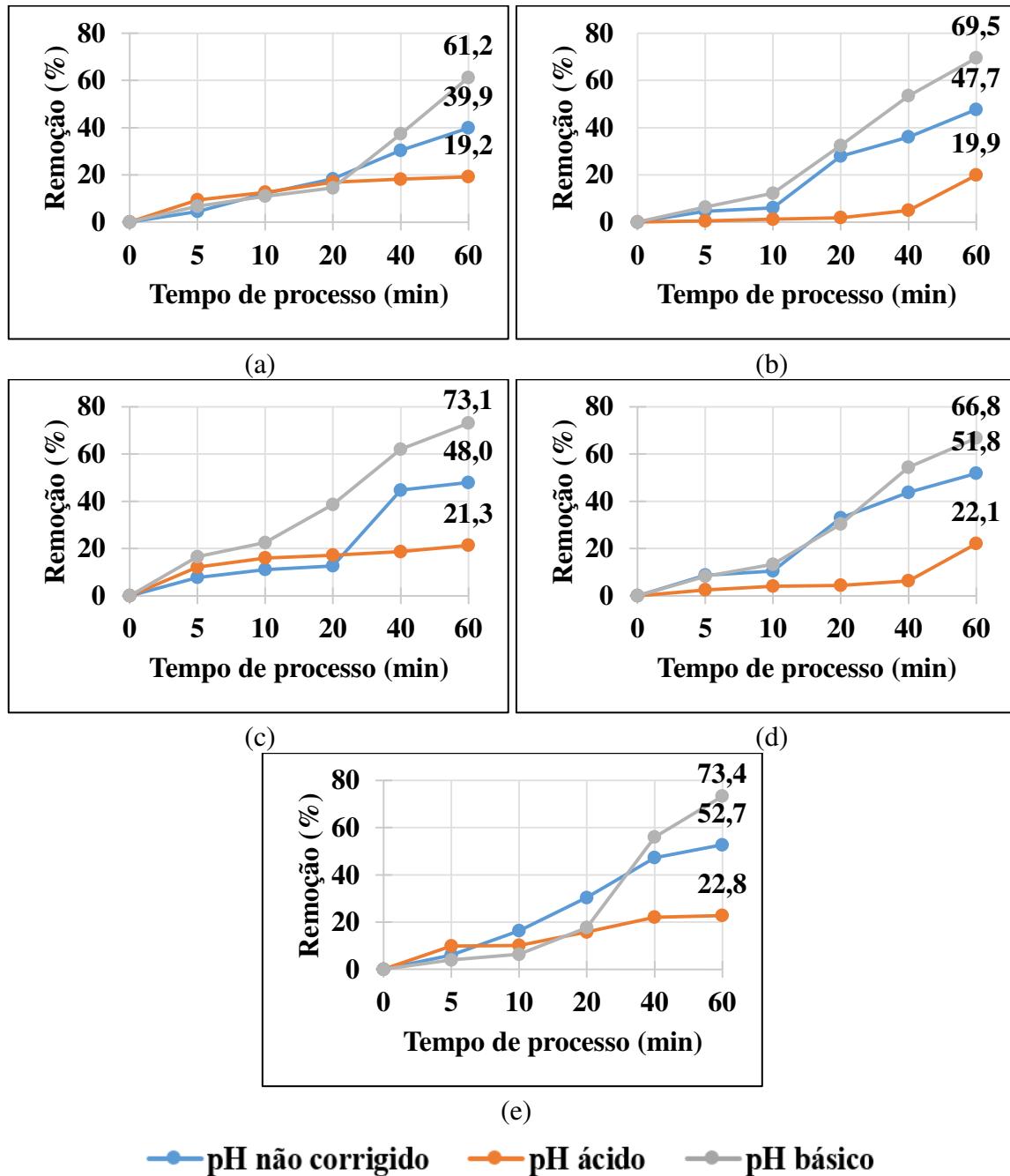
Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	9,95	12,67	3,69	338,00	2,53
2	11,93	12,67	3,37	324,67	1,83
3	11,64	13,00	2,25	341,39	3,40
4	11,94	14,00	3,54	333,33	2,37
5	11,85	10,00	3,21	319,00	1,80
Média	11,46	12,47	3,21	331,28	2,39
Desvio Padrão	0,85	1,48	0,57	9,30	0,65

Fonte: Autora (2018)

#### 4.2.1 DQO

A Figura 12 relaciona a remoção de DQO durante a ozonização convencional para todos os pH de efluente estudados.

Figura 12 - Eficiência de remoção de DQO da ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

Os valores médios de DQO e as eficiências de remoção demonstram a elevada capacidade oxidativa do ozônio. É notável que a remoção de DQO aumenta com o aumento da vazão de ozônio aplicada e com o aumento do tempo de contato do borbulhamento. Maiores vazões produzem maior quantidade de ozônio, conforme explicitado na Tabela 10. O maior tempo de contanto entre as bolhas ascensionais e o efluente também propiciou uma maior remoção de DQO, devido também a uma maior produção de ozônio. Uma maior quantidade de ozônio ocasiona um maior número e reações, aumentando a remoção dos poluentes.

A remoção de DQO se comporta de maneira semelhante nos diferentes pH de efluente estudados: remoções diretamente proporcionais à vazão e ao tempo de contato. O pH básico propiciou uma maior remoção de DQO, seguido pelo pH não corrigido e o pior desempenho da ozonização ocorreu em pH ácido.

Souza (2009) também observou a crescente remoção de matéria orgânica durante a ozonização em pH 10, 7 e 2, e comprovou a superioridade da remoção deste parâmetro em pH básico. A autora também conseguiu maiores remoções de DQO na ozonização em pH 10, remoções intermediarias para o pH 7 (próximo ao não corrigido deste trabalho) e as piores remoções foram em pH 2.

Assalin e Durán (2006) afirmam que a ozonização em pH ácido ocorre por meio de reações via ozônio molecular e que esse tipo de reação resulta em menores taxas de remoção de matéria orgânica, comparativamente a processos realizados via reação indireta (pH alcalino).

Balcioglu e Otker (2003) ozonizaram efluente farmacêuticos contendo antibióticos e perceberam um aumento de remoção de DQO de 24% para 71% com a modificação do pH inicial do efluente de 3 para 11.

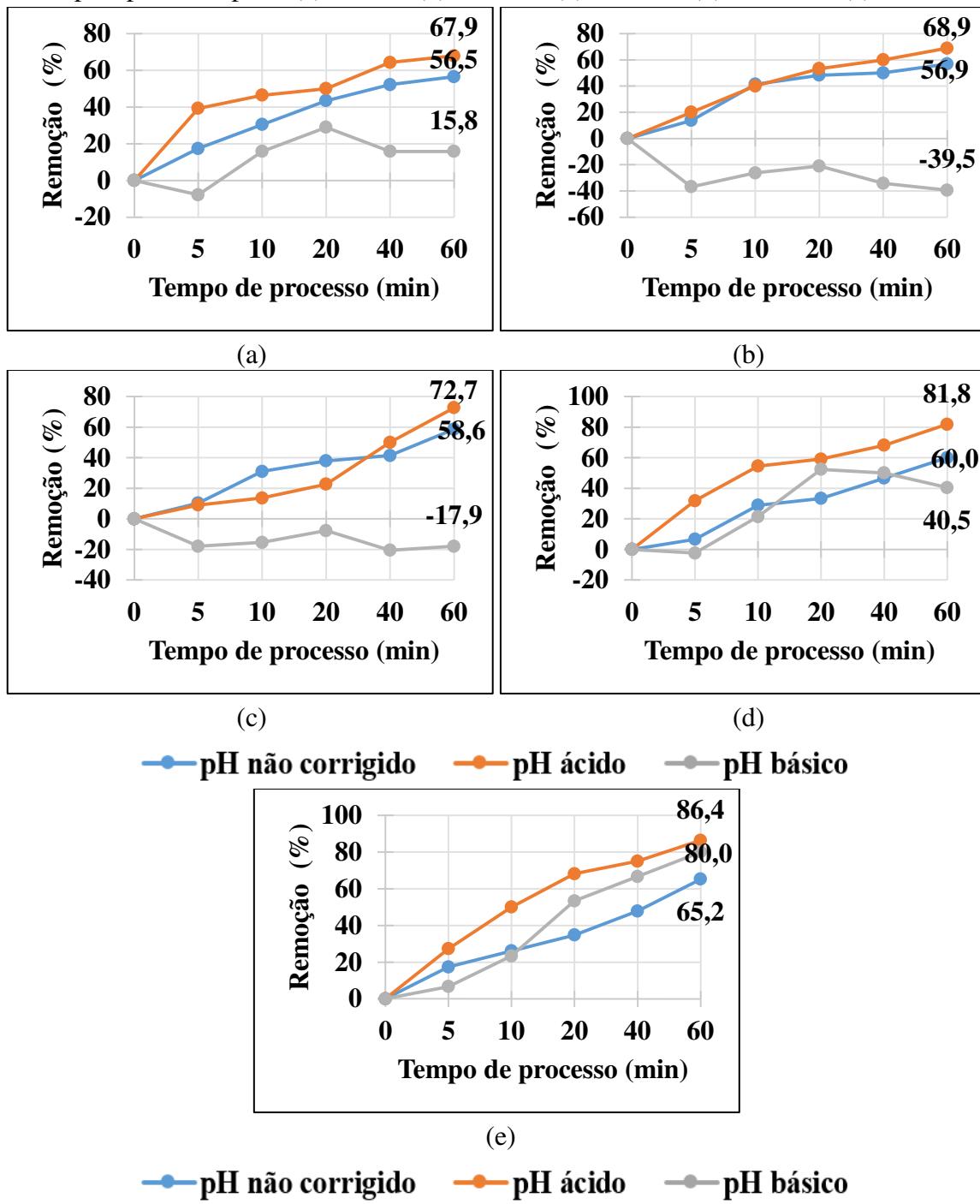
Estes trabalhos corroboram com as remoções superiores aqui obtidas em pH básico quando comparada àquelas obtidas em pH ácido.

#### **4.2.2 Cor e turbidez**

Optou-se por discutir os resultados obtidos na remoção de cor e turbidez de forma conjunta devido à similaridade de comportamento encontrada durante as remoções destes parâmetros.

A Figura 13 ilustra as remoções de cor obtidas para todos os tempos de coleta, nas diferentes vazões aplicadas na ozonização convencional e nos três pH estudados.

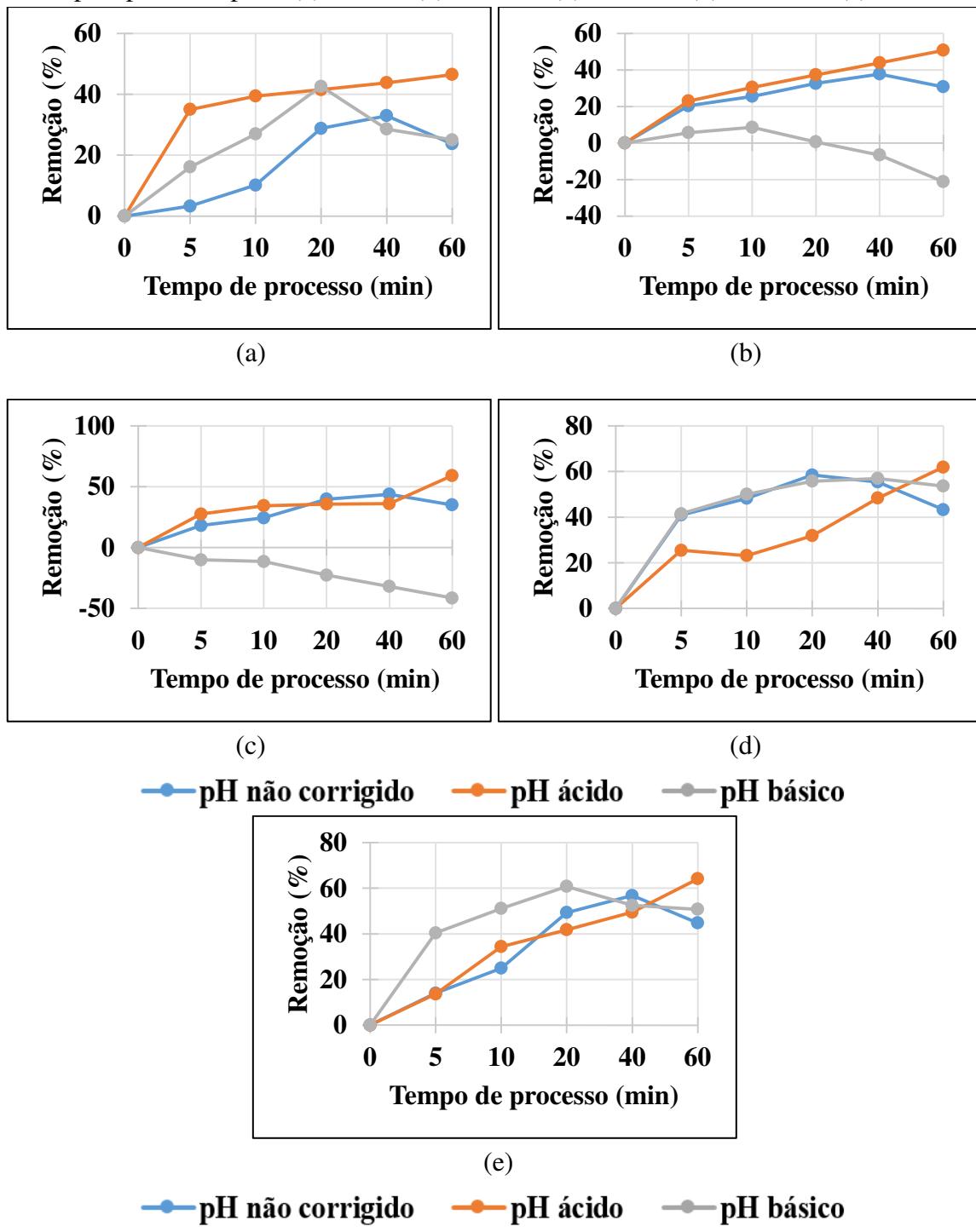
Figura 13 - Eficiência de remoção de cor da ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

A Figura 14 ilustra as remoções de turbidez obtidas durante a ozonização convencional nos três pH estudados.

Figura 14 - Eficiência de remoção turbidez da ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

As remoções de cor e turbidez, conforme ilustra as Figuras 13 e 14, foram beneficiadas pela acidificação do efluente. O pH não corrigido apresentou uma remoção intermediária entre o pH ácido e o básico e este conferiu a menor remoção dentre os pH estudados.

Silva (2006) também percebeu que a remoção de cor foi mais efetiva em pH ácido durante a ozonização do seu efluente têxtil. O autor atribuiu a maior eficiência ao ataque direto do ozônio molecular na dupla ligação N=N dos corantes azóicos. Assim, uma eliminação total e rápida da cor foi obtida. O autor afirma ainda, que, em meio alcalino a oxidação de cor e turbidez ocorre por via radicalar, de forma muito lenta. Este fato explica as remoções de cor em pH ácido terem sido maiores nas maiores vazões, visto que a maior injeção de gás pode ter propiciado um aumento na velocidade desta reação.

Soares (2006) também encontrou melhores resultados de descoloração do seu efluente têxtil em pH 3, quando comparado a outros pH estudados.

Paula (2014) também encontrou maiores remoções de cor e turbidez na ozonização convencional em pH ácido.

Há uma manutenção do padrão de remoção de turbidez encontrado nos parâmetros anteriormente discutidos, até o tempo de 40 minutos para os pH básico e não corrigido. A remoção de turbidez é maior com o aumento da vazão de gás ozônio aplicada e do tempo de contato e constatam o elevado poder de remoção de turbidez do ozônio.

Após o 40º minuto do tempo de contato, as porcentagens de remoção de turbidez começaram decresceram, ocasionando um aumento do parâmetro. Pinheiro (2014) também encontrou uma remoção negativa a partir dos 40 minutos de ozonização convencional de seu efluente domissanitário. A autora explicou que devido a trajetória ascensional das bolhas, o material inorgânico é adsorvido às superfícies e transportado até a superfície do líquido. Estando nesta posição, este material inorgânico pode se incorporar às espumas, se mantendo fora da massa líquida. Nos momentos finais de ozonização, o nível líquido acaba se reduzindo devido a coleta das amostras, dessa forma, esse material suspenso pode acabar retornando a massa líquida e provocar o decréscimo na eficiência de remoção de turbidez que ocorreu na ozonização convencional após 40 minutos de tempo de processo.

Já em pH ácido, as remoções de turbidez foram lineares, favorecidas pelo aumento do tempo de processo e das vazões. A acidificação do efluente na ozonização convencional conseguiu melhorar o teto de remoção de turbidez, além de ter mantido a

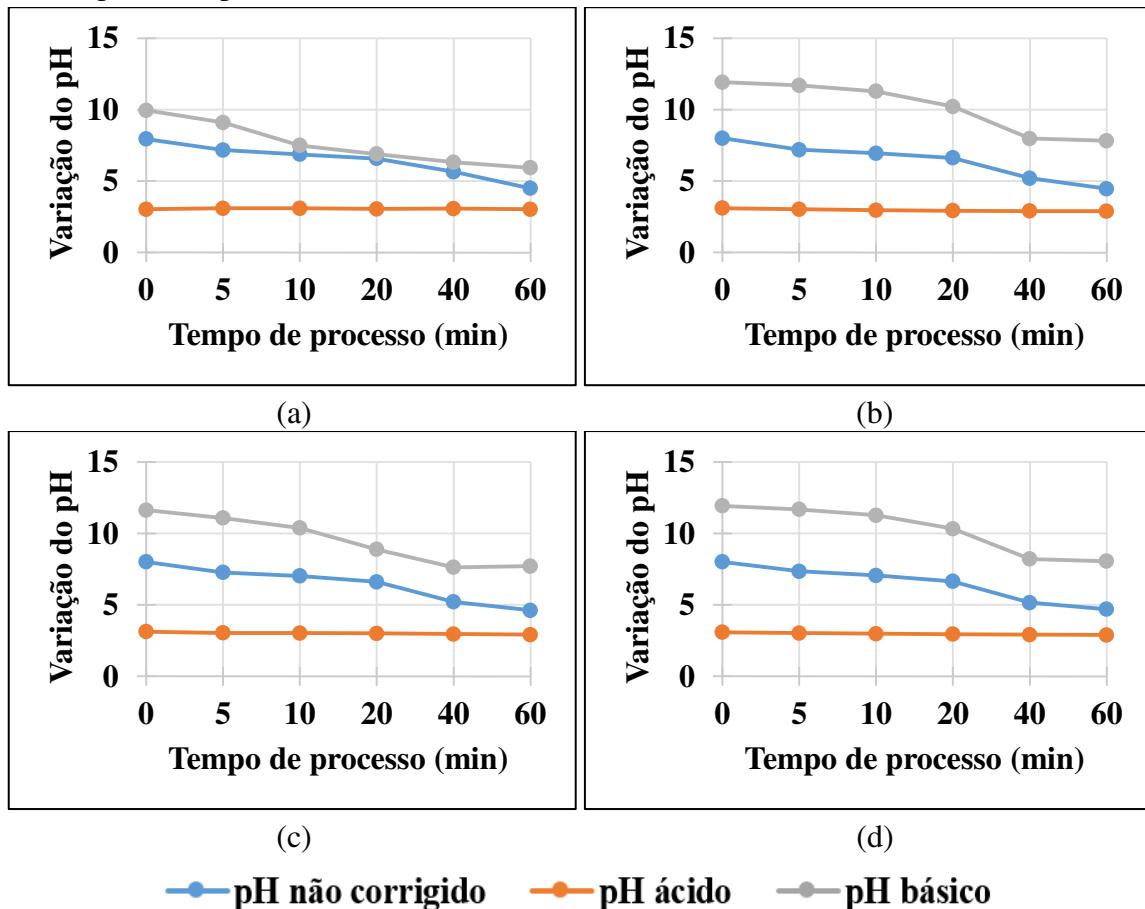
linearidade entre remoção de turbidez e tempo de processo após os 40 minutos, fato que não ocorreu neste tratamento em pH não corrigido e básico para o efluente.

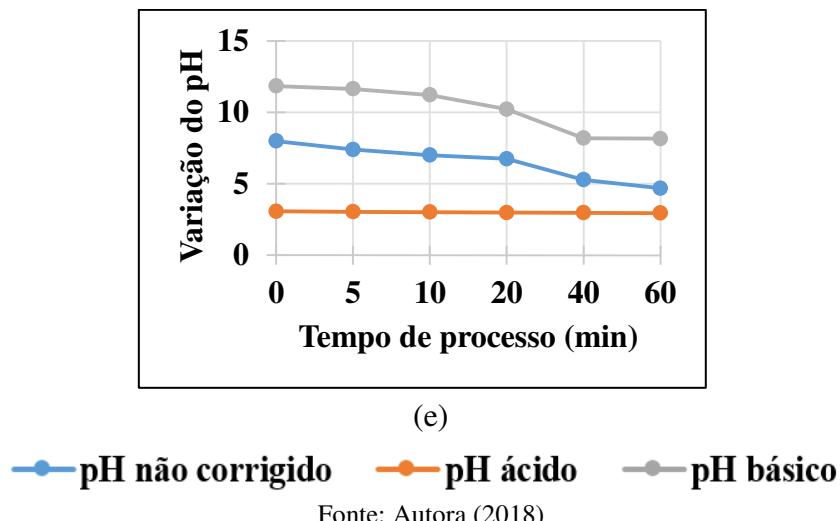
A remoção de cor e turbidez em pH básico foi negativa nas menores vazões e cresceu expressivamente com o aumento da vazão de gás, alcançando remoções positivas expressivas na vazão de 300 L/h, permitindo supor que em maiores vazões a remoção destes parâmetros em pH básico poderia superar a em outros pH. Pinheiro (2014) também concluiu que para se alcançar eficiências de remoção de cor mais elevadas no tratamento em meio básico, seria necessário aumentar a dose de ozônio aplicada (vazão de gás) ou o tempo de contato do gás com o efluente.

#### 4.2.4 pH

De acordo com a Figura 15, o pH do efluente variou ao longo da ozonização convencional para os três pH iniciais de efluente aplicados.

Figura 15 – Variação do pH da ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



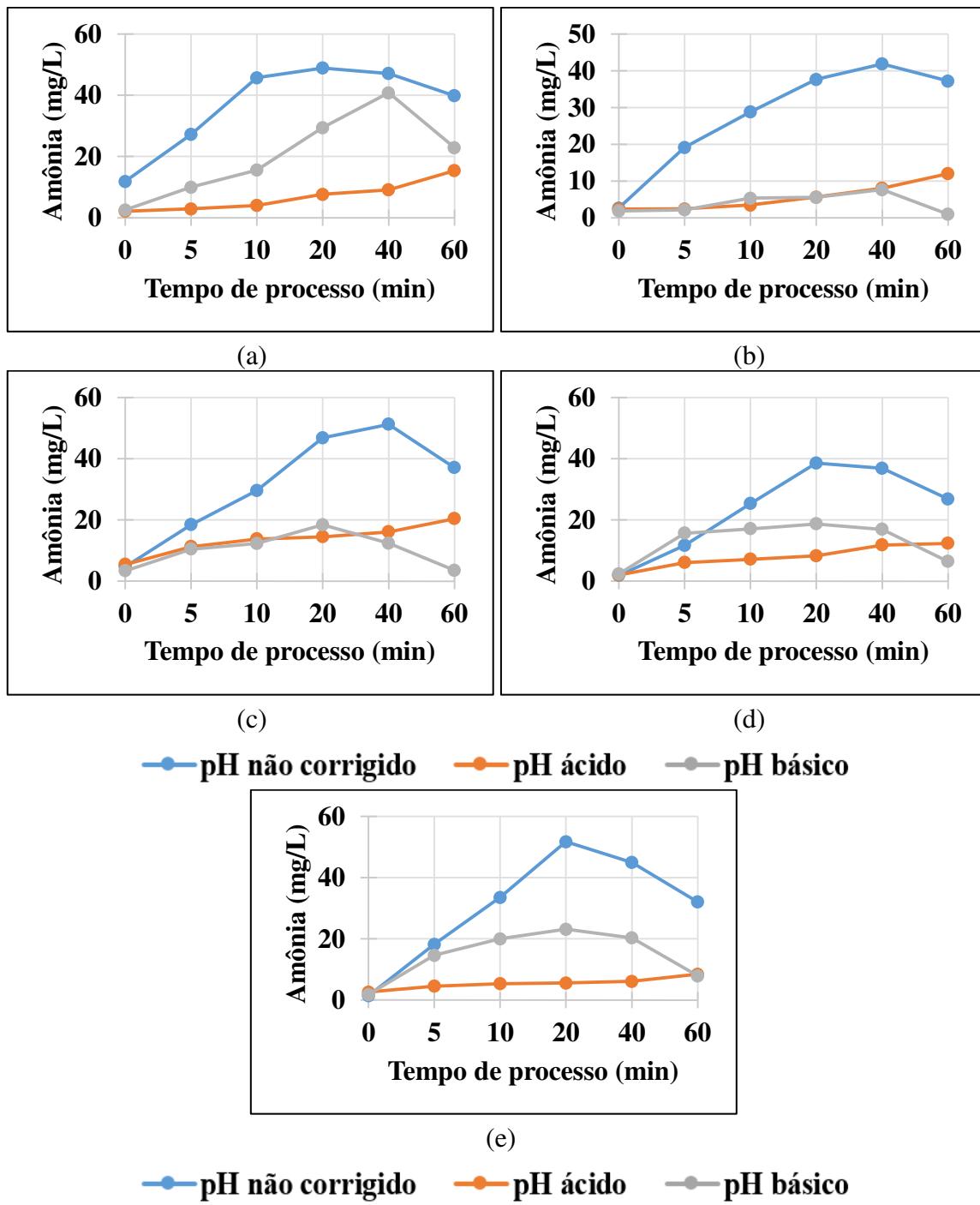


Em todos os experimentos, o pH do efluente sintético, inicialmente básico, manteve uma tendência direta de redução para ácido com o aumento do tempo de contato entre as bolhas ascensionais e o meio líquido e com o aumento da vazão de injeção do gás, conforme pode ser observado na Figura 15. Salla (2006), Costa (2003) e Curti (2011) também obtiveram uma diminuição de pH durante o processo de ozonização. Essa constatação também foi feita por Souza (2006), que concluiu que independentemente do pH utilizado, compostos ácidos são formados no processo de ozonização; por isso o pH tende a se tornar mais ácido durante a ozonização.

#### 4.2.5 Amônia

A Figura 16 apresenta a variação da concentração de amônia ao longo do tempo durante o processo de ozonização convencional, para os três pH estudados e em cada vazão empregada.

Figura 16 – Variação da concentração de amônia na ozonização convencional em cada vazão nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

Em nenhum dos três pH do efluente estudados foi possível obter uma remoção de amônia. Com o efluente em pH ácido, a amônia tendia a se estabilizar ou aumentar, acredita-se que em maiores tempos de contato esta concentração de amônia aumentaria mais ainda. Na ozonização do efluente em pH não corrigido, houve um grande aumento

inicial na concentração de amônia, porém, a partir do vigésimo minuto essa concentração tende a cair, talvez em maiores tempos de contato seja possível obter uma remoção de amônia. No pH básico para o efluente não houve um aumento da concentração de amônia tão expressivo quanto no pH não corrigido, mas, no final, a concentração de amônia também apresentou tendência à redução, podendo-se especular que haveria uma remoção de amônia em tempos de contato posteriores.

#### **4.3 OZONIZAÇÃO CATALISADA COM CARVÃO ATIVADO**

Na ozonização catalisada tem-se os resultados discriminados em dois tempos zero: 0\* e 0. O tempo 0\* corresponde ao efluente sintético bruto antes da adição do catalisador e o tempo 0 é referente ao efluente sintético bruto após a adição de 2g/L de carvão ativado. Essa distinção entre os dois tempos zero fez-se necessária pois percebeu-se que a adição de alguns catalisadores promoveu alterações nas características do efluente, como aumento de cor e turbidez e redução de DQO, por exemplo.

Com relação aos parâmetros cor e turbidez, a porcentagem de remoção foi calculada com relação a concentração dos parâmetros no tempo 0, após a adição do catalisador. Isto porque os catalisadores aumentaram a concentração de cor e turbidez no efluente, sendo mais coerente calcular remoção que os catalisadores promoveram com relação ao efluente mais colorido e mais turvo devido à presença destes elementos. A remoção de DQO foi calculada levando-se em conta o tempo 0\*, do efluente sem adição do catalisador. O cálculo foi feito dessa forma pois percebeu-se que apenas a adição do catalisador já removia parte da DQO, devendo então, essa remoção do tempo 0 ao 0\*, ser contabilizada como parte do tratamento. Os gráficos da variação da concentração de amônia no efluente também levam em conta ambos os tempos, 0\* e 0, para analisar o efeito da adição do catalisador na concentração deste parâmetro.

As características físico-químicas do substrato sintético bruto utilizado nos ensaios de ozonização convencional nos três pH estudados são mostradas nas Tabela 13, 14 e 15 cujos dados correspondem aos valores médios obtidos das análises em triplicata.

Tabela 13 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização catalisada com carvão ativado em pH não corrigido (valores médios).

Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	7,98	8,00	3,29	325,33	3,83
2	7,96	8,00	2,57	340,33	1,42
3	7,89	9,00	3,12	322,33	3,93
4	7,87	7,67	3,13	333,00	1,55
5	8,06	7,67	2,38	327,33	1,52
Média	7,95	8,07	2,90	329,67	2,45
Desvio Padrão	0,08	0,55	0,40	7,12	1,31

Fonte: Autora (2018)

Tabela 14 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido (valores médios).

Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	3,07	6,33	1,71	328,00	2,22
2	3,07	8,00	1,31	312,33	6,92
3	3,11	9,67	1,34	341,00	3,65
4	2,99	13,00	1,38	338,50	6,07
5	3,08	9,67	3,56	331,67	0,82
Média	3,06	9,33	1,86	330,30	3,93
Desvio Padrão	0,04	2,47	0,96	11,31	2,56

Fonte: Autora (2018)

Tabela 15 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional catalisada com carvão ativado em pH básico (valores médios).

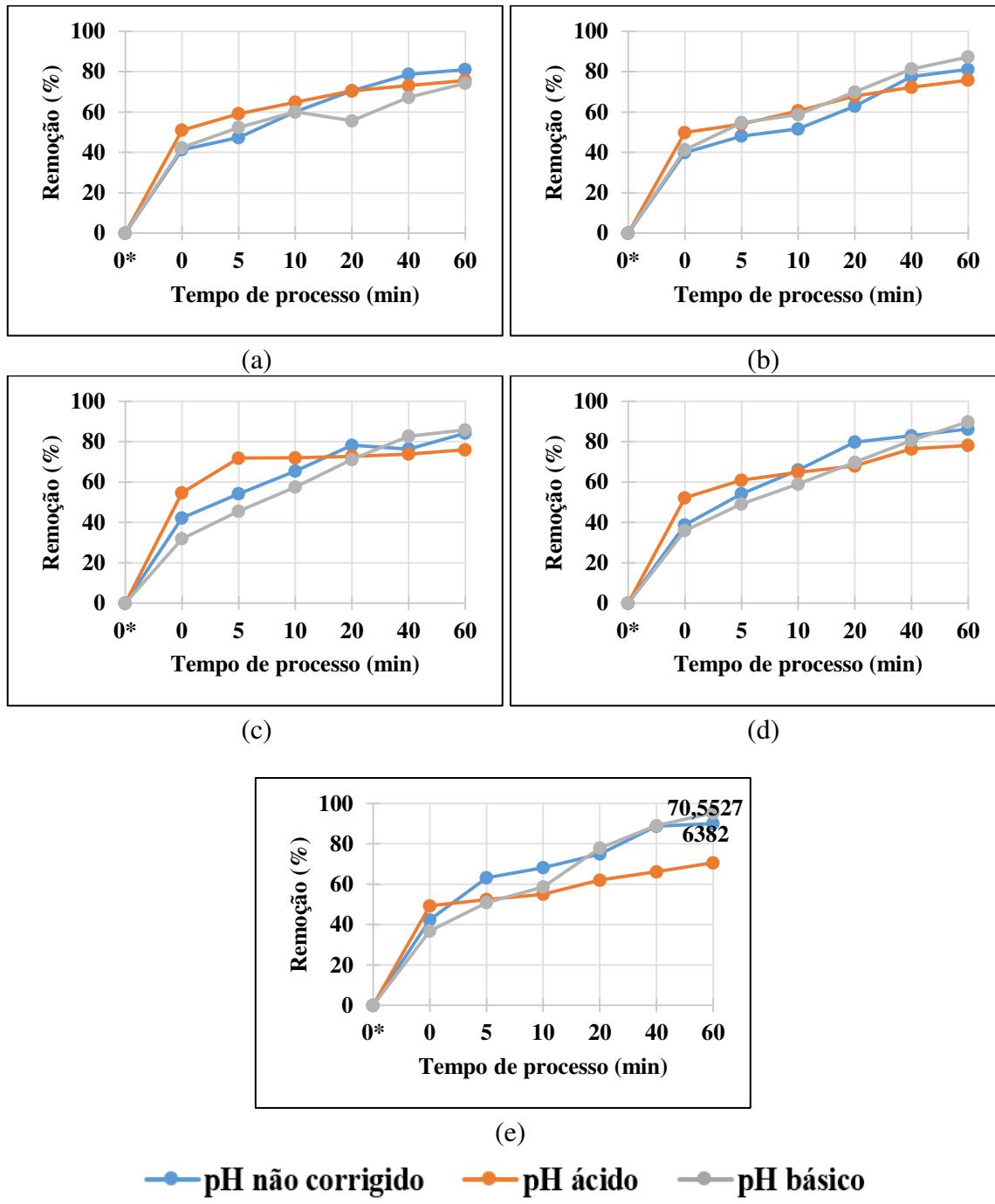
Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	11,74	8,00	13,97	326,00	2,65
2	11,96	8,67	14,11	318,67	9,07
3	11,71	8,00	2,50	309,67	9,35
4	12,04	6,33	1,81	318,33	4,03
5	12,10	6,33	2,49	293,67	3,90
Média	11,91	7,47	6,98	313,27	5,80
Desvio Padrão	0,18	1,07	6,45	12,39	3,16

Fonte: Autora (2018)

#### 4.3.1. DQO

A Figura 17 relaciona as remoções de DQO obtidas na ozonização catalisada com carvão ativado, durante o tempo de processo avaliado, para cada uma das vazões empregadas e para os três pH estudados.

Figura 17 - Eficiência de remoção de DQO da ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

O aumento da vazão promoveu um aumento de remoção de DQO em todos os pH estudados. As remoções se comportaram de forma bastante semelhante em todas as vazões e nos três pH aplicados. A remoção de DQO na ozonização catalisada com carvão ativado ocorreu de forma mais expressiva em pH básico e de forma menos expressiva no pH ácido; o pH não corrigido propiciou remoções intermediárias.

A superioridade de remoção de DQO obtida durante a ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico foi justificada por Béltran et al. (2002). Os autores 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.

A adição de carvão ativado beneficiou aumentou a remoção de DQO em todos os pH estudados. A maior remoção obtida na ozonização convencional em pH básico foi de 73,4%, com a adição de carvão ativado essa remoção passou para 95,23%. Em pH não corrigido a maior remoção passou de 52,7% para 90,2% com a adição do catalisador; em pH ácido de 22,8% para 70,5%. Os dados aqui obtidos corroboram com o descrito na literatura, que o carvão ativado tem a capacidade de decompor o ozônio em espécie mais reativas, as hidroxilas, aumentando o poder de oxidação deste gás.

Cerca de metade da remoção de DQO alcançada em cada vazão deve-se apenas a adição de carvão ativado ao efluente, com tempo de processo de ozonização igual a zero. Isso se deve ao fato de o carvão ativado ter um alto poder de adsorção.

Pinheiro (2014) constatou a alta capacidade adsorptiva do carvão ativado.

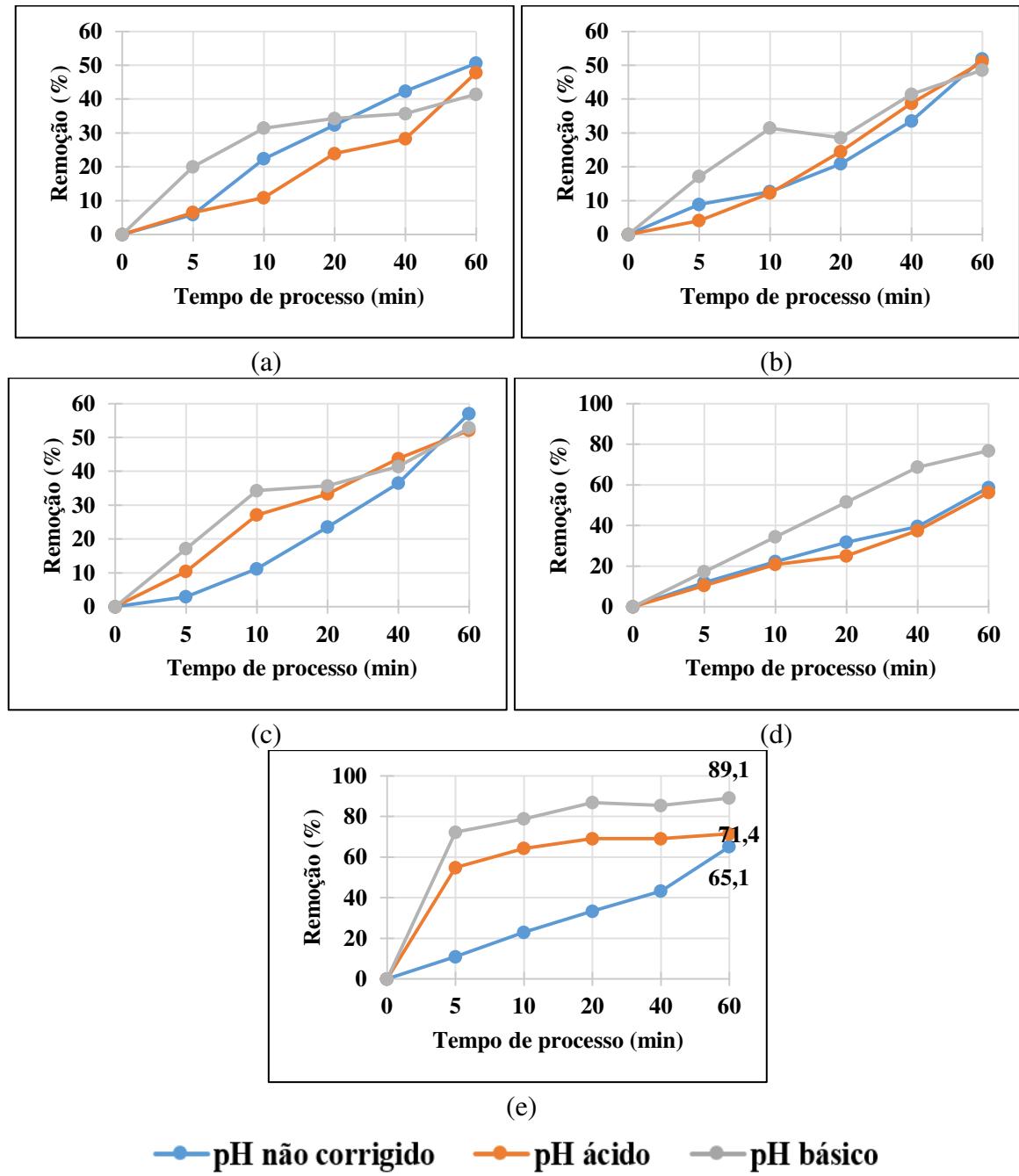
Souza (2009) classifica a adsorção em carvão ativado como um processo bastante comum na eliminação de poluentes orgânicos de efluentes líquidos, principalmente nas águas residuárias coloridas oriundas de indústrias têxteis. A autora afirma que as propriedades adsorventes deste catalisador advêm de sua estrutura e sua composição. O carvão ativado tem uma alta superfície interna, onde as moléculas de gás e soluto se movem desde o fluido até o interior da partícula, e se unem na superfície do carvão, por forças de dispersão. Os microporos presentes na superfície do carvão são os principais responsáveis pela sua capacidade de adsorção.

A Figura 42 relaciona a remoção de DQO obtida por cada vazão estudada durante o tempo de ozonização catalítica aplicada. O gráfico ilustra que todas as vazões apresentaram comportamentos de remoção bastante semelhantes, com pequena diferença de remoção final. Maiores vazões obtiveram maiores remoções finais de DQO.

### **4.3.2 Cor**

A Figura 18 retrata, para cada vazão aplicada, quais foram as eficiências de remoção de cor para os três pH estudados.

Figura 18 - Eficiência de remoção de cor da ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

Para as menores vazões (60, 120 e 240 L/h) as remoções cresceram de forma bastante parecida e chegaram a uma remoção final semelhante nos três pH em questão. Em contrapartida, para as vazões maiores (240 e 300 L/h) o pH básico favoreceu a remoção de cor, seguido pelos pH ácido e não corrigido com remoções semelhantes. Infere-se que a

ozonização catalisada em pH básico apresenta uma maior eficiência quando aplicadas vazões mais altas, acima de 240 L/h.

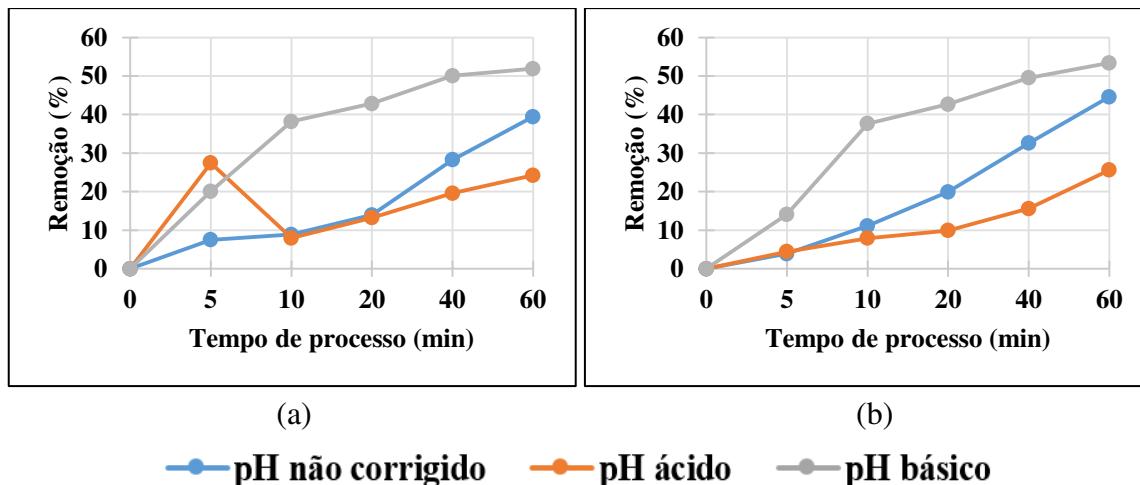
A adição de carvão ativado aumentou a remoção de cor apenas em pH básico. Na ozonização convencional em pH não corrigido a maior remoção de cor foi de 65,2%, com a adição do catalisador essa remoção passou para 65,1%. Em pH básico a maior remoção passou de 80 para 89,1% com a adição de carvão ativado; já em pH ácido, a maior remoção passou de 86,4 para 71,4%.

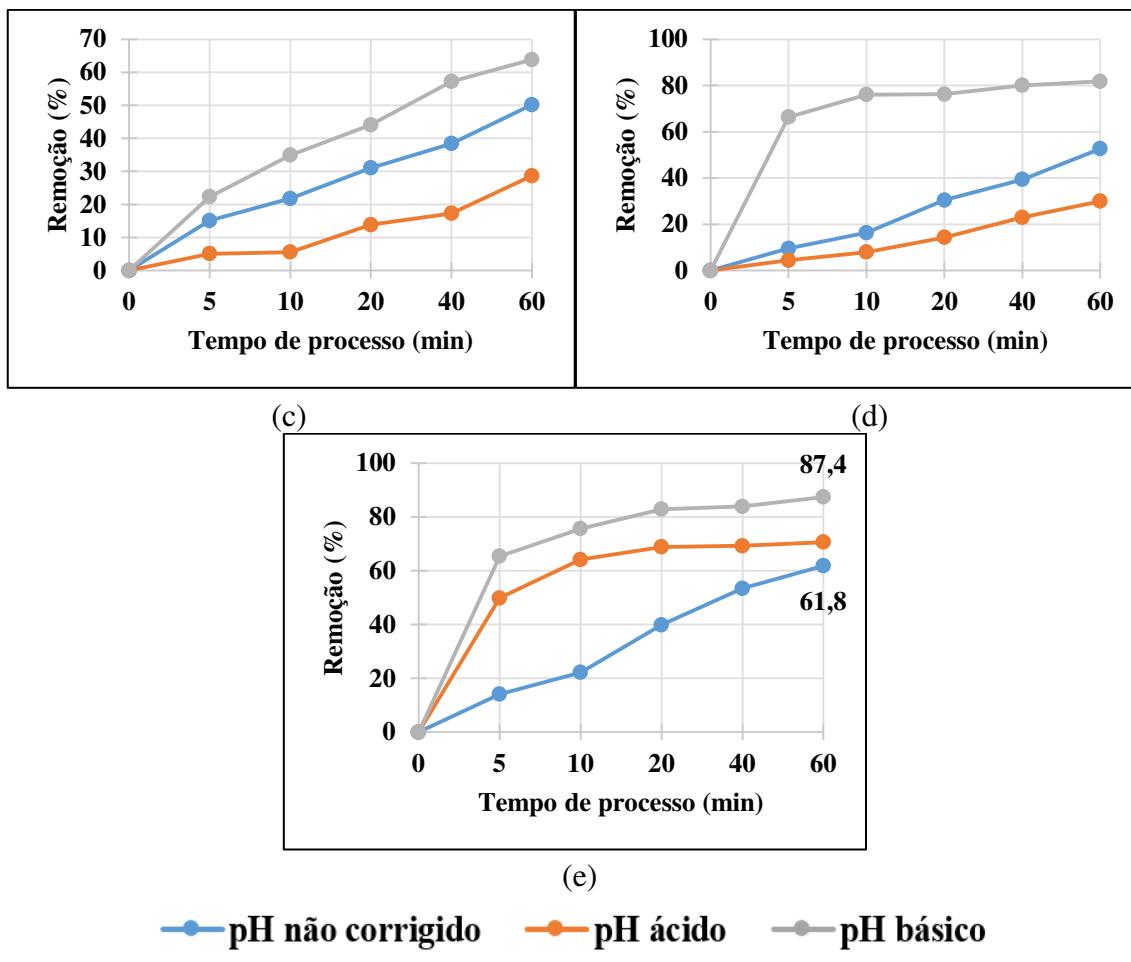
Percebe-se que a ozonização convencional já foi bastante eficiente na remoção de cor em todos os pH aplicados. Nesse sentido, a adição de carvão ativado em pH ácido e não corrigido não aumentam a eficiência de remoção deste parâmetro, visto que esses meios não são os que favorecem a reação deste catalisador, conforme Beltran (2002), a decomposição do ozônio em radical hidroxila devido a presença de carvão ativado ocorre em maior velocidade em pH básicos. Já em pH básico, o melhor meio para a reação de carvão ativado, o catalisador conseguiu aumentar as remoções, já expressivas, obtidas na ozonização convencional.

### 4.3.3 Turbidez

A Figura 19 ilustra porcentagens de remoção de turbidez promovidas por cada vazão nos três pH estudados.

Figura 19 - Eficiência de remoção de turbidez da ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.





Fonte: Autora (2018)

Para a ozonização catalisada com carvão ativado, o melhor pH do efluente para a remoção de turbidez é o básico, seguido pelo não corrigido, e por último, o pH ácido. O pH básico tem propiciado melhores remoções na ozonização catalisada com carvão ativado para os parâmetros DQO, cor e turbidez.

Observa-se um novo padrão de remoção de turbidez quando comparado a ozonização convencional também em pH não corrigido. Nesta etapa, a remoção cresce com o passar do tempo de processo, fato que não ocorria neste mesmo pH sem adição de carvão ativado, visto que em torno dos 20 e 40 minutos iniciava-se uma remoção negativa. Durante a ozonização catalisada com carvão ativado, observou-se uma menor formação de espuma na superfície líquida do efluente. Nesse sentido, acredita-se não ter aqui, um retorno de grandes quantidades de espuma ao meio líquido, fato esse que ocorreu na ozonização convencional e provocou um aumento da turbidez nos últimos tempos de operação.

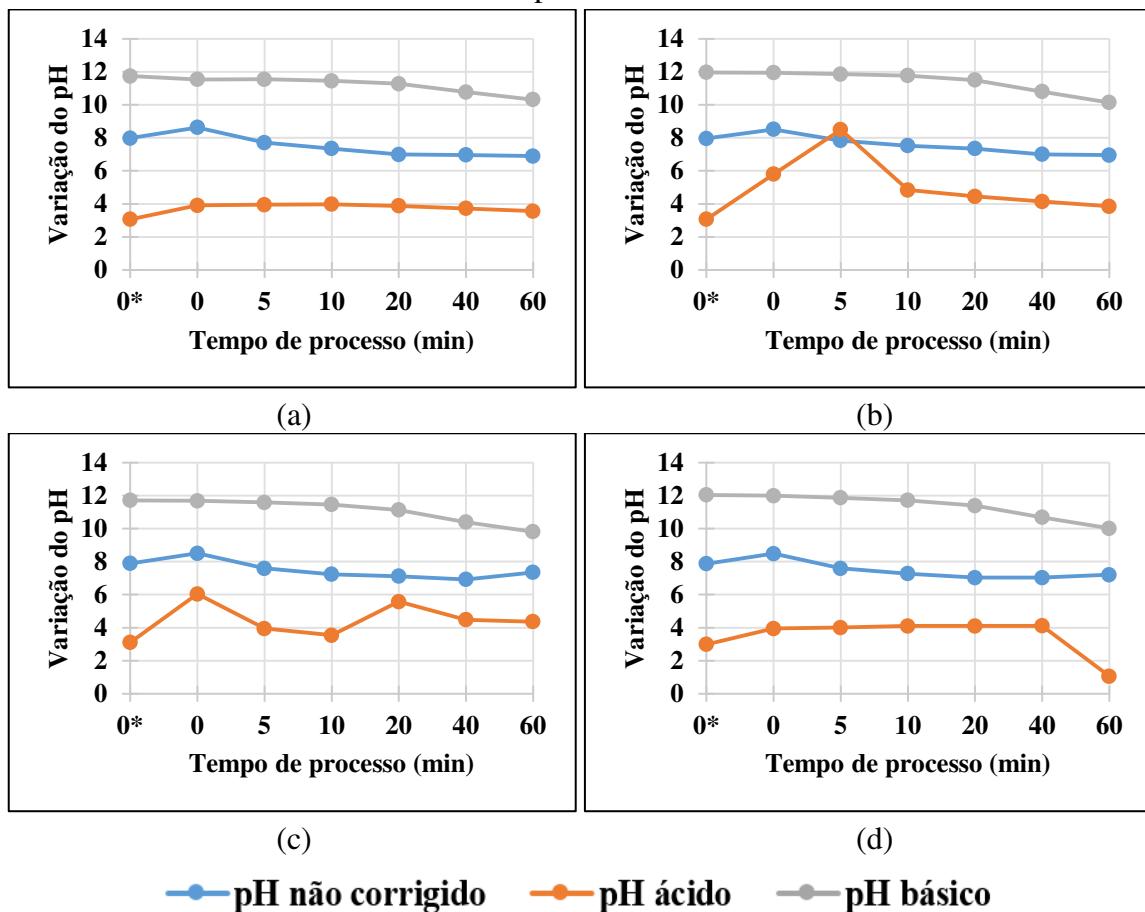
A adição de carvão ativado aumentou a remoção de turbidez em todos os pH estudados. A maior remoção de turbidez obtida na ozonização convencional em pH não corrigido foi de 56,8%; com a adição do catalisador essa remoção passou para 61,8%. Em pH básico a remoção passou de 52,5 para 87,4%; em pH ácido a maior remoção aumentou de 64,1 para 70,6%. Comprovando a capacidade do carvão ativado de decompor o ozônio em hidroxilas, espécies mais reativas, aumentando a capacidade oxidativa deste gás.

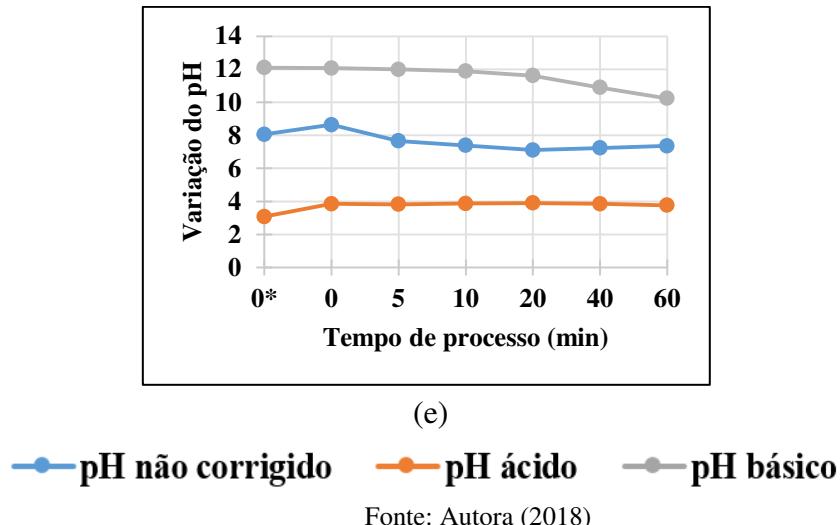
#### 4.3.4 pH

A Figura 20 apresenta o comportamento do pH do efluente durante a ozonização catalisada com carvão ativado para os três pH de efluente estudados.

A ozonização catalisada também promove a acidificação do pH, independente do pH inicial ser corrigido para ácido, básico ou não corrigido.

Figura 20 - Variação do pH na ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados.





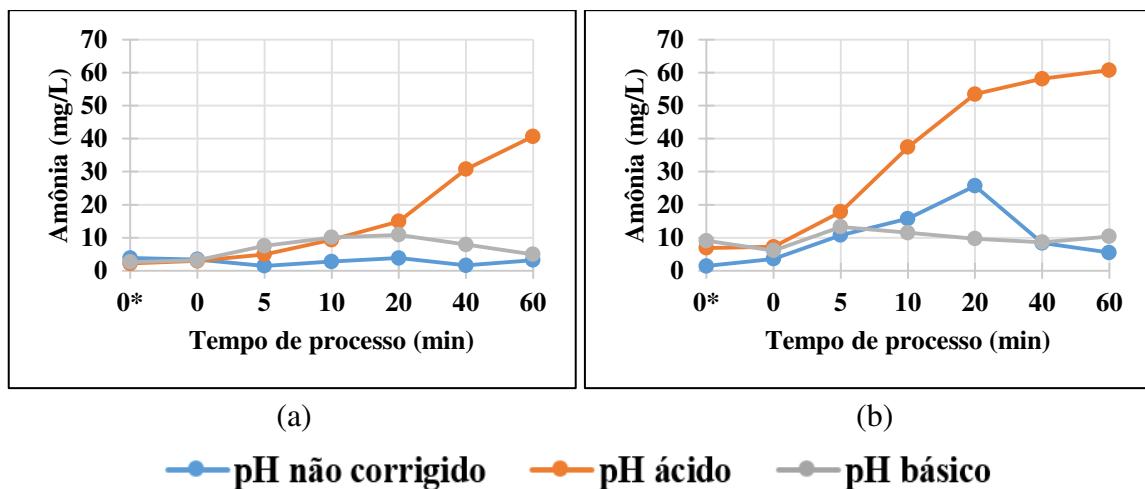
Fonte: Autora (2018)

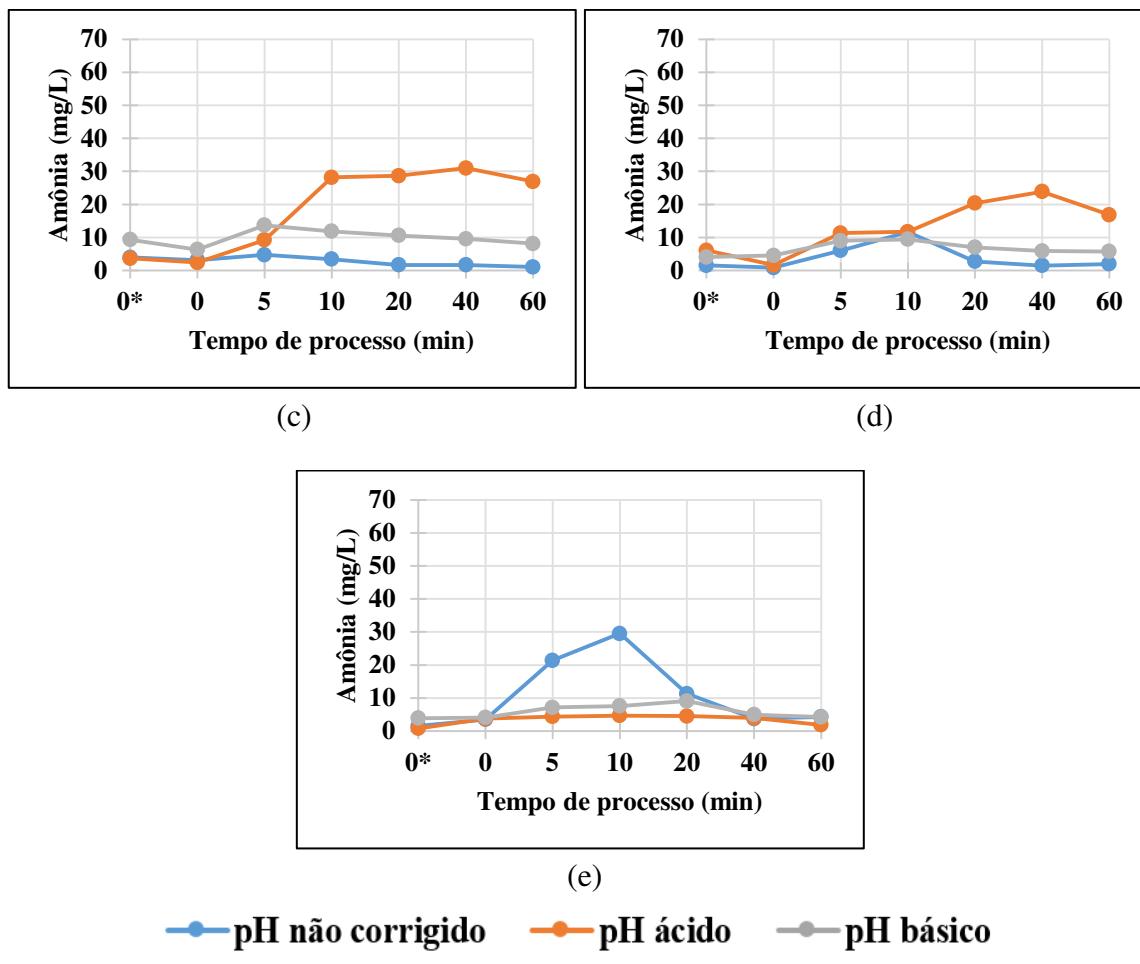
#### 4.3.5 Amônia

A Figura 21 demonstra o comportamento da concentração de amônia em cada vazão estudada e nos três pH para o efluente.

Não é possível falar em termos de remoção de amônia, visto que nenhuma vazão, em nenhum pH, promoveu uma remoção de amônia quando comparado ao efluente bruto. O pH ácido não é o melhor meio quando se deseja uma remoção de amônia; os pH básico e não corrigido se comportaram de forma similar em um contexto geral.

Figura 21 – Variação da concentração de amônia na ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.





Fonte: Autora (2018)

#### 4.4 OZONIZAÇÃO CATALISADA COM $\text{FE}^{3+}$

Nesta etapa, as configurações citadas na metodologia deste trabalho foram avaliadas apenas em pH ácido, pois a utilização de íons metálicos em processos de ozonização catalítica é restringida a meios ácidos, uma vez que em valores superiores de pH, ocorre a precipitação destes íons (ASSALIN et al., 2007).

Na ozonização catalisada tem-se os resultados discriminados em dois tempos zero: 0\* e 0. O tempo 0\* corresponde ao efluente sintético bruto antes da adição do catalisador e o tempo 0 é referente ao efluente sintético bruto após a adição de 2g/L de carvão ativado. Essa distinção entre os dois tempos zero fez-se necessária pois percebeu-se que a adição de alguns catalisadores promoveu alterações nas características do efluente, como aumento de cor e turbidez e redução de DQO, por exemplo.

Com relação aos parâmetros cor e turbidez, a porcentagem de remoção foi calculada com relação a concentração dos parâmetros no tempo 0, após a adição do

catalisador. Isto porque os catalisadores aumentaram a concentração de cor e turbidez no efluente, sendo mais coerente calcular remoção que os catalisadores promoveram com relação ao efluente mais colorido e mais turvo devido à presença destes elementos. A remoção de DQO foi calculada levando-se em conta o tempo 0\*, do efluente sem adição do catalisador. O cálculo foi feito dessa forma pois percebeu-se que apenas a adição do catalisador já removia parte da DQO, devendo então, essa remoção do tempo 0 ao 0\*, ser contabilizada como parte do tratamento. Os gráficos da variação da concentração de amônia no efluente também levam em conta ambos os tempos, 0\* e 0, para analisar o efeito da adição do catalisador na concentração deste parâmetro.

As características físico-químicas do substrato sintético bruto utilizado nos ensaios de ozonização catalisada com Fe (III) em pH ácido são mostradas na Tabela 16, cujos dados correspondem aos valores médios obtidos das análises em triplicata.

Tabela 16 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  em pH ácido (valores médios).

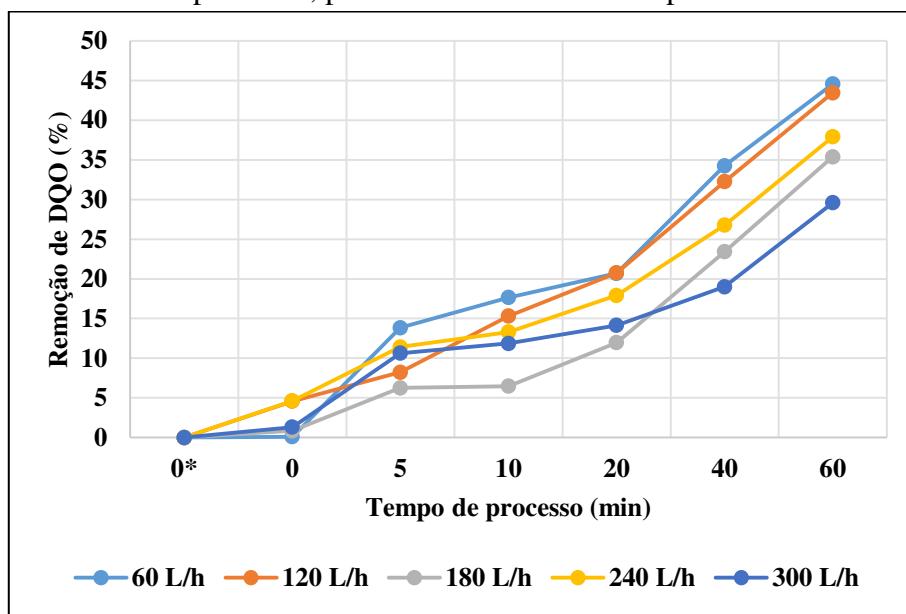
Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	2,42	6,67	1,89	349,33	2,07
2	2,35	7,67	2,51	327,67	3,07
3	2,51	7,00	3,58	309,00	3,74
4	2,51	7,67	2,67	338,67	5,38
5	3,10	8,00	2,64	329,00	3,70
Média	2,58	7,40	2,66	330,73	3,59
Desvio Padrão	0,30	0,55	0,60	14,95	1,21

Fonte: Autora (2018)

#### 4.4.1. DQO

A Figura 22 ilustra, em um mesmo gráfico, a evolução das remoções de DQO promovidas por cada vazão estudada nesta etapa. É perceptível o padrão de comportamento semelhante entre as curvas e a queda na remoção final com o aumento da vazão.

Figura 22 - Eficiências de remoção de DQO na ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2018)

A remoção de DQO aumentou com o aumento do tempo de contato e diminuiu com o aumento da vazão.

As remoções de DQO nesta etapa, de uma forma geral, foram maiores do que as remoções obtidas na ozonização convencional em pH ácido e menores do que os da catalisada com carvão ativado em todos os pH aplicados. A melhor remoção neste tratamento ocorreu na menor vazão (60 L/h) e foi de 44,6%; na ozonização convencional para o pH ácido a melhor remoção foi de 22,8% e na ozonização catalisada com carvão ativado foi de 70,6%. Dessa forma, a adição do catalisador  $\text{Fe}^{3+}$  promoveu melhorias na remoção de DQO quando comparado a ozonização convencional, porém o carvão ativado como catalisador promoveu remoções maiores ainda.

Mahmoude (2006) também comprovou que a ozonização de seu efluente têxtil promoveu uma maior remoção de COT na presença de ferro (III), o catalisador conseguiu aumentar a remoção deste parâmetro em 70%.

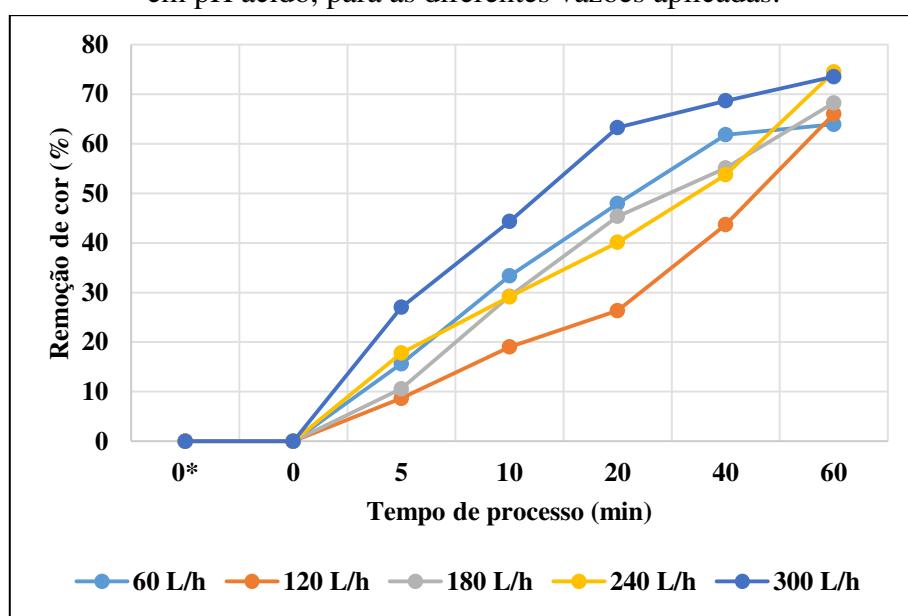
Canton et al. (2003) estudaram a influência da adição de íons Fe(III) na ozonização de uma solução de fenol. A remoção de COT pelo processo de ozonização convencional chegou a 30%, com a adição do catalisador, essa remoção subiu para 60% no mesmo tempo de tratamento (50 minutos). Os autores constataram também, que a eficiência de degradação de ambos processos se igualou ao atingir 120 minutos de tratamento,

evidenciando que a presença de íons metálicos influencia na velocidade de degradação do processo, e não na quantidade de remoção propriamente dita.

#### 4.4.2. Cor

A Figura 23 relaciona em um mesmo gráfico as curvas de remoção de cor promovidas pelas vazões aqui estudadas.

Figura 23 - Eficiências de remoção de cor na ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2018)

A remoção de cor aumentou com o passar do tempo de processo para todas as vazões.

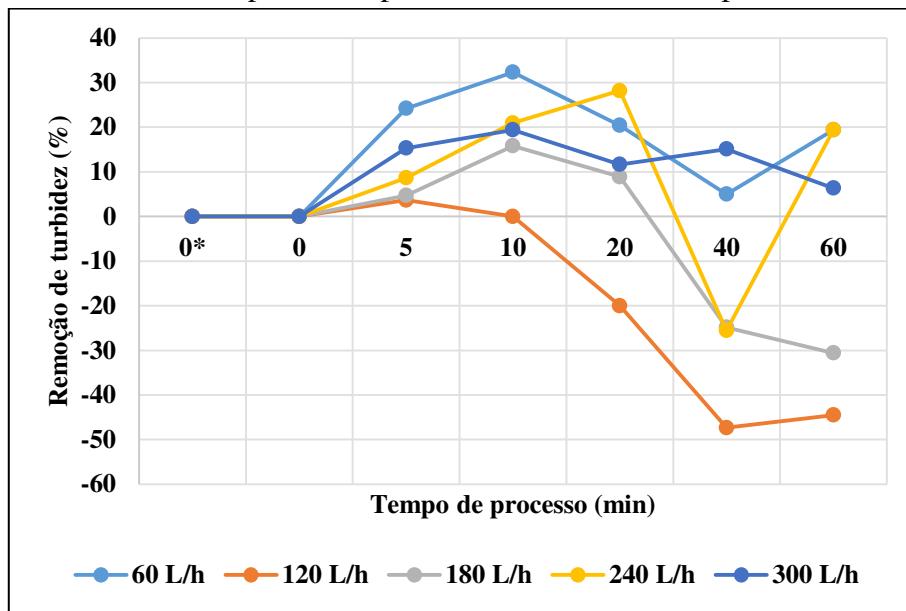
A maior remoção de cor alcançada nesta etapa, promovida pela vazão de 240 L/h, foi de 74,4%. A adição do catalisador não aumentou a porcentagem de remoção deste parâmetro, visto que na ozonização convencional em pH ácido, a maior remoção de cor foi de 86,4%. Em contrapartida, o  $\text{Fe}^{3+}$  foi um  $\text{Fe}^{3+}$  pouco menos eficiente na remoção deste parâmetro do que o carvão ativado, que em pH ácido atingiu 71,4% de remoção de cor.

As vazões se comportaram de maneira semelhante durante o tempo de processo deste tratamento. A maior remoção final foi alcançada pela vazão de 240 L/h, seguida pela vazão de 300, 180, 120 e 60 L/h, nesta ordem.

#### 4.4.3. Turbidez

A Figura 24 indica a porcentagem de remoção de turbidez ao longo do tempo de ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  para pH do efluente ácido.

Figura 24 - Eficiências de remoção de turbidez na ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2018)

Não houve um padrão de comportamento da curva de remoção do parâmetro para as cinco vazões estudadas. Muitas vazões obtiveram remoções negativas, ou seja, um aumento na turbidez. A melhor remoção ocorreu no tempo de 10 minutos, na vazão de 60 L/h e foi de 32,3%. Este resultado é bastante inferior às maiores remoções de turbidez obtidas na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido (70,6%) e na ozonização convencional em pH ácido (64,1%). Neste sentido, percebe-se que a adição  $\text{Fe}^{3+}$  não beneficiou a remoção de turbidez.

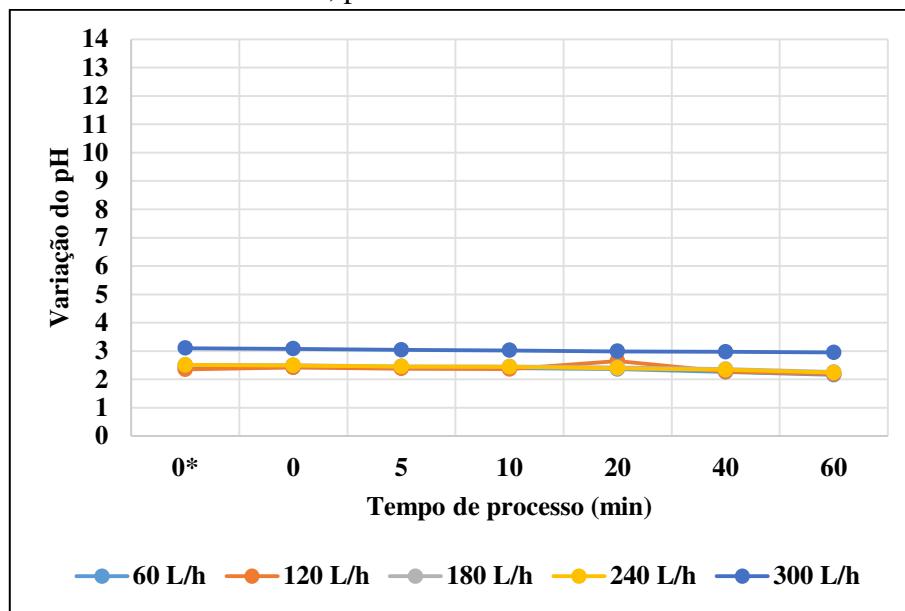
Há uma discrepância de comportamento entre as remoções do parâmetro obtidas por cada vazão. A adição do catalisador afetou a concentração de turbidez no efluente, aumentando-a. É possível que os comportamentos oscilatórios de remoção deste parâmetro tenham sido causados pela presença do catalisador em termos de este se comportar na forma de sólidos suspensos do efluente. Pinheiro (2014) relata que os sólidos suspensos possuem uma maior tendência de aderir à espuma do efluente, que por vezes fica na parte superior do líquido (indicando uma diminuição na concentração de turbidez nas amostras

coletadas) e por vezes retorna à massa líquida (indicando um aumento na concentração de turbidez nas amostras coletadas).

#### 4.4.4 pH

A Figura 25 demonstra como o pH do efluente variou durante a ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$ . A variação deste parâmetro é a mesma em todos os tipos de tratamento, ele se acidifica com o passar do tempo. A curva da vazão de 300 L/h não se sobrepõe as outras pois o pH inicial ficou levemente mais alto do que o de outras vazões. Mas a tendência da curva coincide com a tendência encontrada nas demais vazões.

Figura 25 - Valores médios de pH na ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  do efluente em pH ácido, para as vazões estudadas.

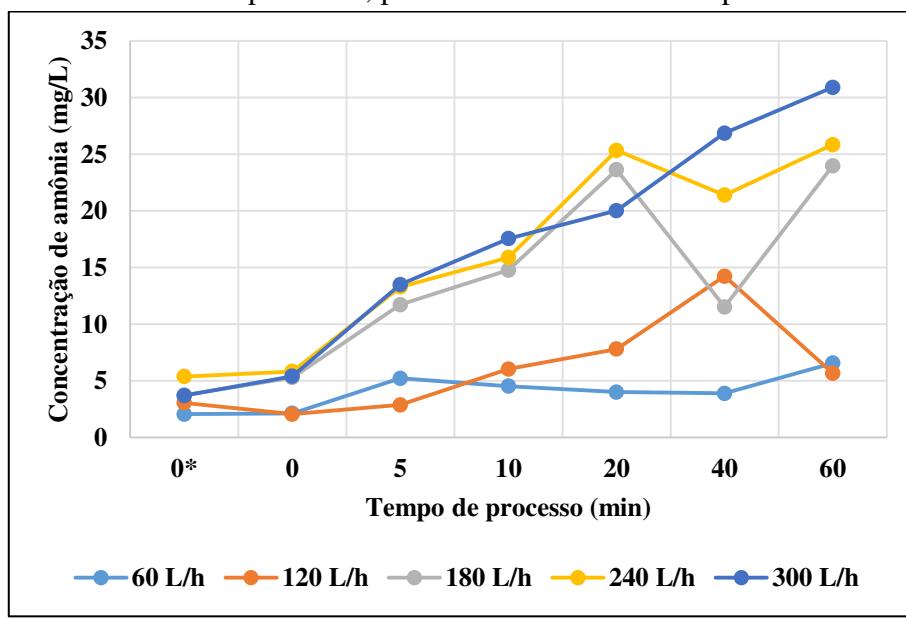


Fonte: Autora (2018)

#### 4.4.5 Amônia

A Figura 26 retrata a variação da concentração de amônia ao longo do tempo de processo deste tratamento. Não há um padrão no comportamento na variação deste parâmetro e que, de forma geral, a ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  gerou um aumento na concentração de amônia. O gráfico demonstra que cada vazão se comportou de uma forma particular, e que quanto maior a vazão, maior a formação de amônia no efluente.

Figura 26 – Variação da concentração de amônia na ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2018)

#### 4.5 OZONIZAÇÃO CATALISADA COM $\text{Mn}^{2+}$

Na ozonização catalisada tem-se os resultados discriminados em dois tempos zero:  $0^*$  e 0. O tempo  $0^*$  corresponde ao efluente sintético bruto antes da adição do catalisador e o tempo 0 é referente ao efluente sintético bruto após a adição do catalisador. Essa distinção entre os dois tempos zero fez-se necessária pois percebeu-se que a adição de alguns catalisadores promoveu alterações nas características do efluente, como aumento de cor e turbidez e redução de DQO, por exemplo.

Com relação aos parâmetros DQO, cor e turbidez, a porcentagem de remoção foi calculada com relação a concentração dos parâmetros no tempo 0, após a adição do catalisador. Isto porque os catalisadores aumentaram a concentração destes parâmetros no efluente, sendo mais coerente calcular a remoção que os catalisadores promoveram com relação ao efluente com mais matéria orgânica, mais colorido e mais turvo devido à presença dos catalisadores. Os gráficos da variação da concentração de amônia no efluente também levam em conta ambos os tempos,  $0^*$  e 0, para analisar o efeito da adição do catalisador na concentração deste parâmetro.

As características físico-químicas do substrato sintético bruto utilizado nos ensaios de ozonização catalisada com Mn(II) em pH ácido são mostradas na Tabela 17, cujos dados correspondem aos valores médios obtidos das análises em triplicata.

Tabela 17 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$  em pH ácido (valores médios).

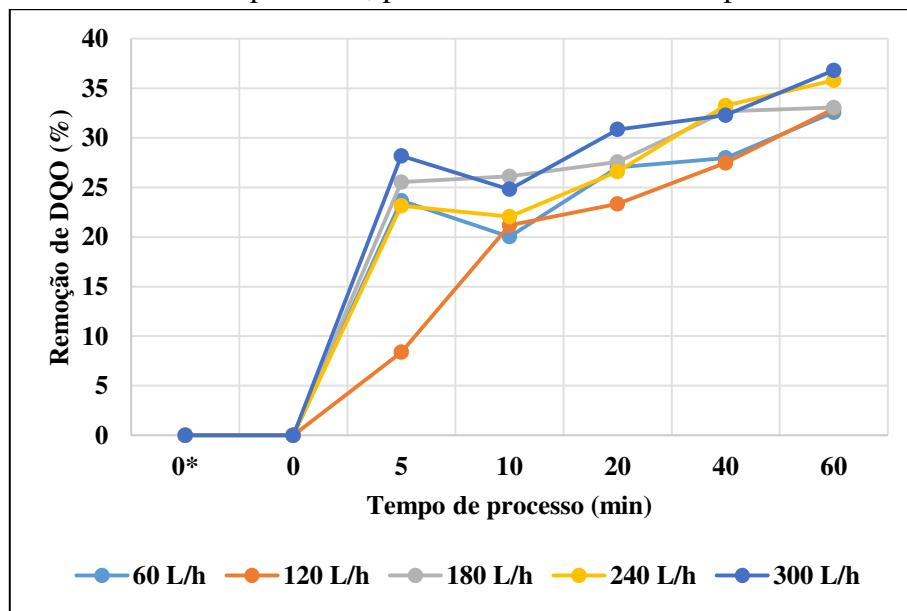
Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	3,14	5,00	2,39	350,33	2,14
2	2,98	4,33	2,10	335,00	2,80
3	3,07	4,67	2,27	328,33	2,52
4	2,98	4,00	1,81	343,33	2,88
5	3,04	5,67	2,18	303,00	1,47
Média	3,04	4,73	2,15	332,00	2,36
Desvio Padrão	0,07	0,64	0,22	18,22	0,58

Fonte: Autora (2018)

#### 4.5.1 DQO

A Figura 27 dispõe, em um mesmo gráfico, as curvas das porcentagens de remoção de DQO promovidas por cada vazão estudada.

Figura 27 - Eficiências de remoção de DQO na ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$  do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2018)

Há um padrão de remoção crescente com o passar do tempo, percebe-se também, que quanto maior a vazão aplicada, maior a remoção final alcançada. A melhor remoção

obtida neste tratamento foi de 36,8%, na vazão de 300 L/h. Esta remoção foi menor do que a remoção promovida pela ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  (43,4%) e do que a promovida pela adição de carvão ativado (70,6%), ambos em pH ácido. A adição do catalisador  $\text{Mn}^{2+}$  melhorou a remoção de DQO quando comparada a melhor remoção obtida na ozonização convencional em pH ácido, que foi de 22,8%.

Assalin (2006) também comprovou a eficiência da adição de  $\text{Mn}^{2+}$  durante o processo de ozonização, o autor conseguiu observou que remoção de carga orgânica (COT) aumentou de 4 (pH 3) para 63% (pH 3/Mn (II)) em apenas 7 min de tratamento, enquanto que o consumo de ozônio foi reduzido de 229 para 129 mg L<sup>-1</sup> na presença do catalisador.

Mahmoud (2006) conseguiu aumentar a remoção de COT de seu efluente têxtil em 64% com a adição de  $\text{Mn}^{2+}$  ao processo de ozonização catalítica em pH 3.

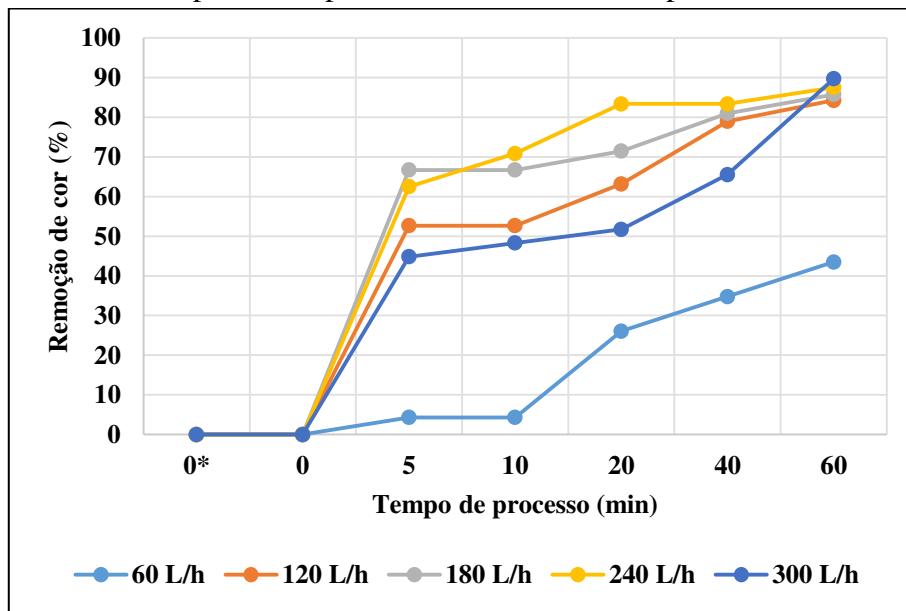
Infere-se que a adição de  $\text{Mn}^{2+}$  aumenta a remoção de DQO com relação a ozonização convencional em mesmo pH; em contrapartida, dentre os catalisadores estudados para efluente em pH ácido, este foi o que obteve a menor remoção de DQO.

A maioria das vazões se comportou de forma bastante semelhante, com picos de remoção de DQO aos cinco minutos do tempo de processo, com exceção da vazão de 120 L/h, que obteve este pico aos dez minutos de processo. As remoções deste parâmetro aumentaram com o aumento do tempo e as maiores vazões promoveram maiores remoções finais.

#### **4.5.2 Cor**

A Figura 28 demonstra como as remoções de cor variaram ao longo do tempo da ozonização catalisada com  $\text{Mn}^{2+}$ , para cada uma das vazões aqui abordadas.

Figura 28 - Eficiências de remoção de cor na ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$  do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2018)

A remoção de cor foi maior com o passar do tempo de processo. As quatro maiores vazões (120, 180, 240 e 300 L/h) apresentaram picos de remoção nos cinco primeiros minutos do tempo de contato do processo; fato que também foi observado na remoção de DQO. A menor vazão, de 60 L/h, obteve este pico apenas no vigésimo minuto do tempo de processo.

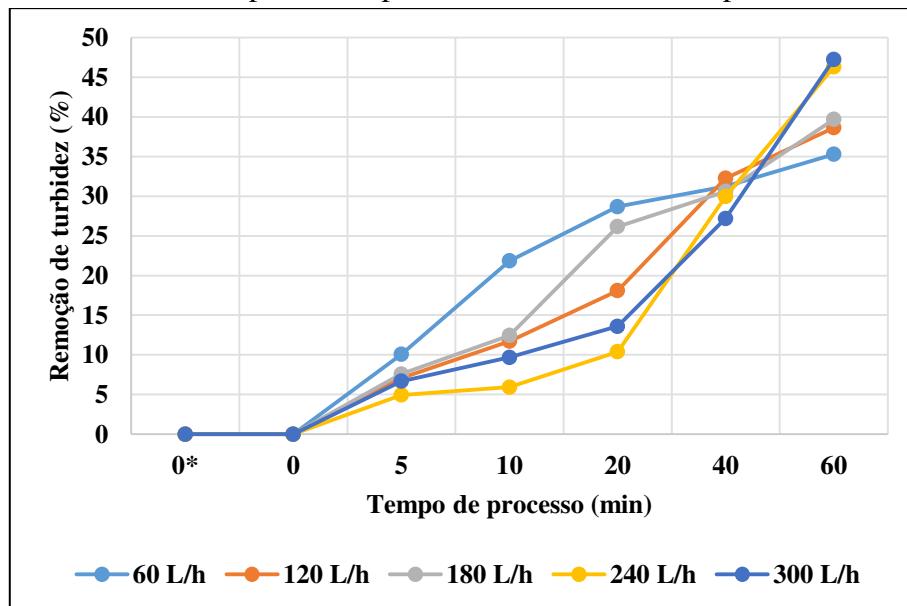
As remoções de cor foram bastante significativas neste processo e a maior remoção foi de 89,7%, na vazão de 300 L/h, valor superior às maiores remoções encontradas na ozonização convencional (86,4%), na ozonização catalisada com carvão ativado (71,4%) e na ozonização catalisada com  $Fe^{3+}$  (66,0%), todas em pH ácido. Deduz-se que a adição de  $Mn^{2+}$  promoveu um aumento na remoção de cor com relação a ozonização sem catalisador. Comparando os catalisados estudados neste trabalho, o elemento em questão obteve remoções maiores do que o carvão ativado e o  $Fe^{3+}$  para pH ácido do efluente.

Há uma grande semelhança de comportamento entre as curvas, com picos de remoção no tempo 5; com exceção da vazão de 60 L/h, que deve um padrão de comportamento diferente e o seu pico de remoção ocorreu no tempo 20. Quanto maior a vazão, maior a remoção final alcançada.

### 4.5.3 Turbidez

A Figura 29 dispõe, em um mesmo gráfico, a evolução das remoções de turbidez ao longo do tempo de processo para todas as vazões estudadas.

Figura 29 - Eficiências de remoção de turbidez na ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$  do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2018)

Há uma relação diretamente proporcional entre a remoção de turbidez e o aumento do tempo de processo.

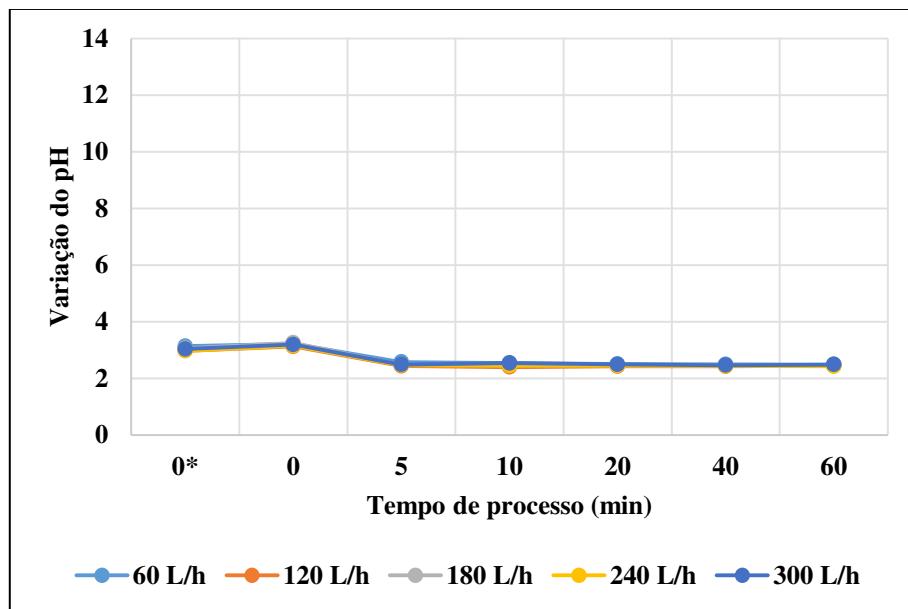
A maior remoção de turbidez nesta etapa ocorreu na vazão de 300 L/h e foi de 47,2%. A adição do catalisador  $Mn^{2+}$  não beneficiou a remoção deste parâmetro, visto que na ozonização convencional em pH ácido a remoção de turbidez chegou a 64,1%. Comparando o  $Mn^{2+}$  com os outros catalisadores abordados neste estudo, ele obteve uma remoção de turbidez melhor que o  $Fe^{3+}$  (28,2%) e pior do que o carvão ativado (70,6%), ambos em pH ácido.

Todas as vazões obtiveram um padrão de remoção bastante similar, que cresceu com o aumento do tempo. As maiores vazões promoveram maiores remoções finais de turbidez.

#### 4.5.4 pH

A Figura 30 ilustra a variação do pH ao longo do tempo de processo da ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$ , o pH tem se comportado da mesma forma em todos os processos aqui estudados: ele tende a acidificar-se com o passar do tempo. Cabe ressaltar, também, a similaridade de comportamento entre as vazões estudadas nesta etapa, evidenciada pela sobreposição de todas as curvas.

Figura 30 - Valores médios de pH na ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$  do efluente em pH ácido, para as vazões estudadas.

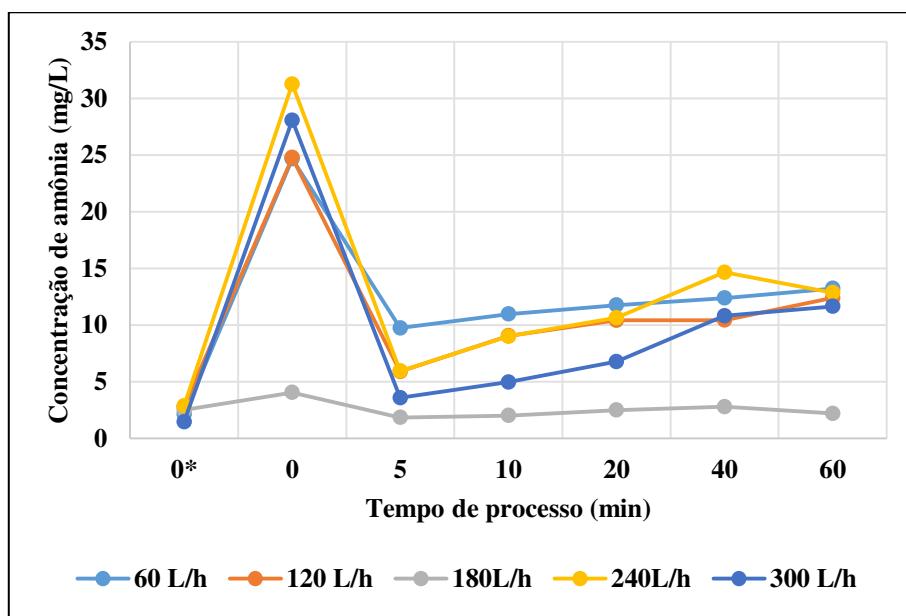


Fonte: Autora (2018)

#### 4.5.5 Amônia

A Figura 31 fornece dados de como a concentração de amônia variou ao longo do tempo neste processo de tratamento.

Figura 31 – Variação da concentração de amônia ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$  do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2018)

Todas as vazões se comportaram de forma similar: ao adicionar o catalisador a concentração deste parâmetro aumentou expressivamente. Nos primeiros 5 minutos de contato houve uma queda brusca e, em seguida, a concentração aumentou ao longo dos tempos posteriores. Apesar da queda brusca, não foi suficiente para configurar uma remoção com relação a concentração da amônia no efluente bruto. Relacionar as curvas de todas as vazões em um mesmo gráfico é importante para perceber, por exemplo, que a vazão de 180 L/h não teve um pico tão brusco como as outras vazões. As demais vazões se comportaram de forma bastante semelhante.

#### 4.6 ARRASTE DE GASES COM NITROGÊNIO

Neste item, tem-se os resultados obtidos durante o arraste e gases com nitrogênio em todas as configurações avaliadas e descritas na metodologia deste trabalho.

As Tabelas 18, 19 e 20 relacionam os valores referentes às características físicas-químicas do efluente bruto, ou seja, referente ao tempo de contato zero no processo de borbulhamento, para as cinco vazões e três pH empregados. Os valores são médias de análises realizadas em triplicada e correspondem a uma série de 5 bateladas de ensaios de arraste, realizados conforme configurações experimentais descritas na metodologia deste

trabalho (cada batelada corresponde a uma vazão dentre as cinco estudadas (60, 120, 180, 240 e 300 L/h).

Tabela 18 - Caracterização físico-química do efluente bruto avaliado no processo de arraste com nitrogênio em pH não corrigido (valores médios).

Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	7,94	3,03	2,29	309,67	5,31
2	7,91	4,01	2,33	326,33	6,40
3	7,96	5,15	2,94	342,00	5,57
4	7,96	5,13	2,85	309,67	6,55
5	7,04	4,73	2,53	304,67	9,15
Média	7,76	4,41	2,59	318,47	6,60
Desvio Padrão	0,40	0,90	0,30	15,50	1,52

Fonte: Autora (2018)

Tabela 19 - Caracterização físico-química do efluente bruto avaliado no processo de arraste com nitrogênio em pH ácido (valores médios).

Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	3,11	6,67	2,13	284,67	5,08
2	3,14	4,33	1,87	310,00	3,67
3	3,20	6,67	3,17	303,67	5,53
4	3,20	3,67	2,47	217,00	5,40
5	3,16	12,00	3,52	332,33	5,43
Média	3,16	6,67	2,63	289,53	5,02
Desvio Padrão	0,04	3,27	0,69	43,98	0,78

Fonte: Autora (2018)

Tabela 20 - Caracterização físico-química do efluente bruto avaliado no processo de arraste com nitrogênio em pH básico (valores médios).

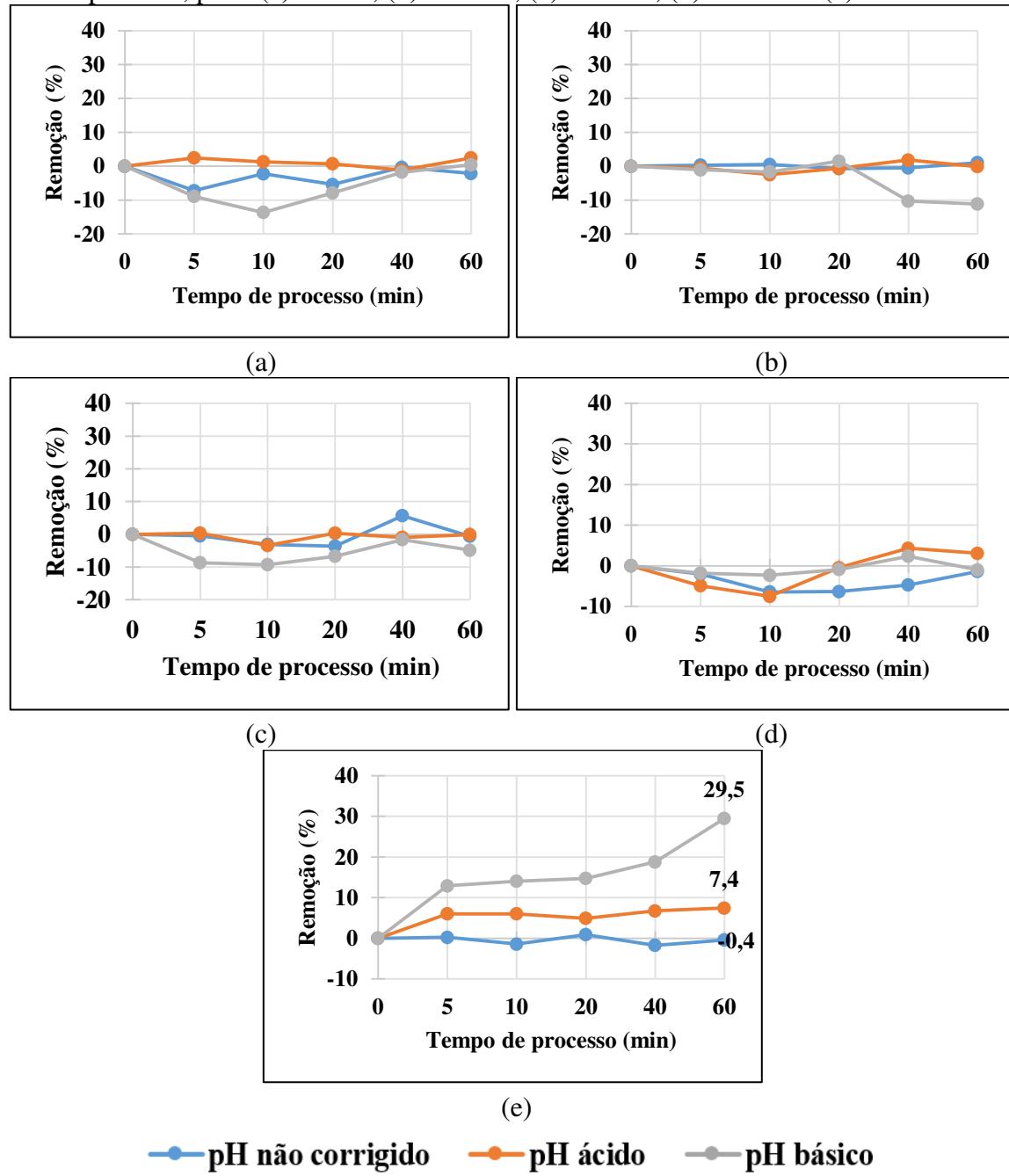
Ensaio	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
1	12,24	3,67	2,90	317,00	5,13
2	11,27	6,33	2,90	334,00	4,00
3	11,07	9,67	3,47	322,67	4,52
4	11,04	6,33	3,37	328,33	4,78
5	11,72	7,87	3,18	305,33	3,33
Média	11,47	6,77	3,16	321,47	4,35
Desvio Padrão	0,51	2,21	0,26	11,02	0,70

Fonte: Autora (2018)

#### 4.6.1. DQO

A Figura 32 ilustra as remoções de DQO obtidas durante o arraste de gases nos três pH estudados, em todos os tempos de contato e vazões aplicadas.

Figura 32 - Eficiência de remoção de DQO no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

De forma geral, as remoções de DQO promovidas pelo arraste de gases com nitrogênio em todos os pH estudados foram pouco significativas. Pinheiro (2014) também encontrou baixas remoções de DQO nestes mesmos pH no arraste de gases com ar comprimido, que também é um gás inerte. A autora observou ainda, que as curvas de remoção das diferentes vazões aplicadas também não apresentaram uma tendência única,

dificultando a análise da relação entre a vazão de gás e a remoção de DQO. Este comportamento também foi encontrado neste trabalho, com exceção da maior vazão que apresentou remoção superior.

As maiores remoções de DQO alcançadas pelo arraste de gases foram 29,5% e 7,4% em pH básico e ácido respectivamente. Conclui-se que, nos processos de ozonização convencional e catalítica, nas maiores remoções de DQO obtidas em pH básico 29,5% da cor foi arrastada e o restante oxidado. Da mesma forma em pH ácido, 7,4% da DQO removida nas maiores remoções foi apenas arrastada e não degradada pelo poder oxidativo do ozônio.

As vazões menores (60, 120, 180 e 240 L/h) obtiveram maiores remoções finais de DQO em pH ácido; já a maior vazão estudada, de 300 L/h, foi beneficiada pelo pH básico. As quatro menores vazões estudadas apresentaram comportamentos transitórios, oscilando a remoção ao longo do tempo. Paula (2014), ao estudar o arraste de gases com ar comprimido no tratamento de efluente advindo de lavagem de carro, também encontrou comportamentos oscilatórios nas curvas de remoção deste parâmetro. Acredita-se que, devido a trajetória ascensional das bolhas, os poluentes são adsorvidos à superfície das mesmas e transportados até a superfície líquida do efluente. Estando na superfície, dependendo do tempo de borbulhamento e da quantidade de espuma formada, esses poluentes podem permanecer aderidos a espuma e fora da massa líquida ou retornar a ela. Nesse sentido, pode-se afirmar que o comportamento transitório dos poluentes subindo à superfície e retornando a massa líquida configuram os comportamentos oscilatórios destes parâmetros.

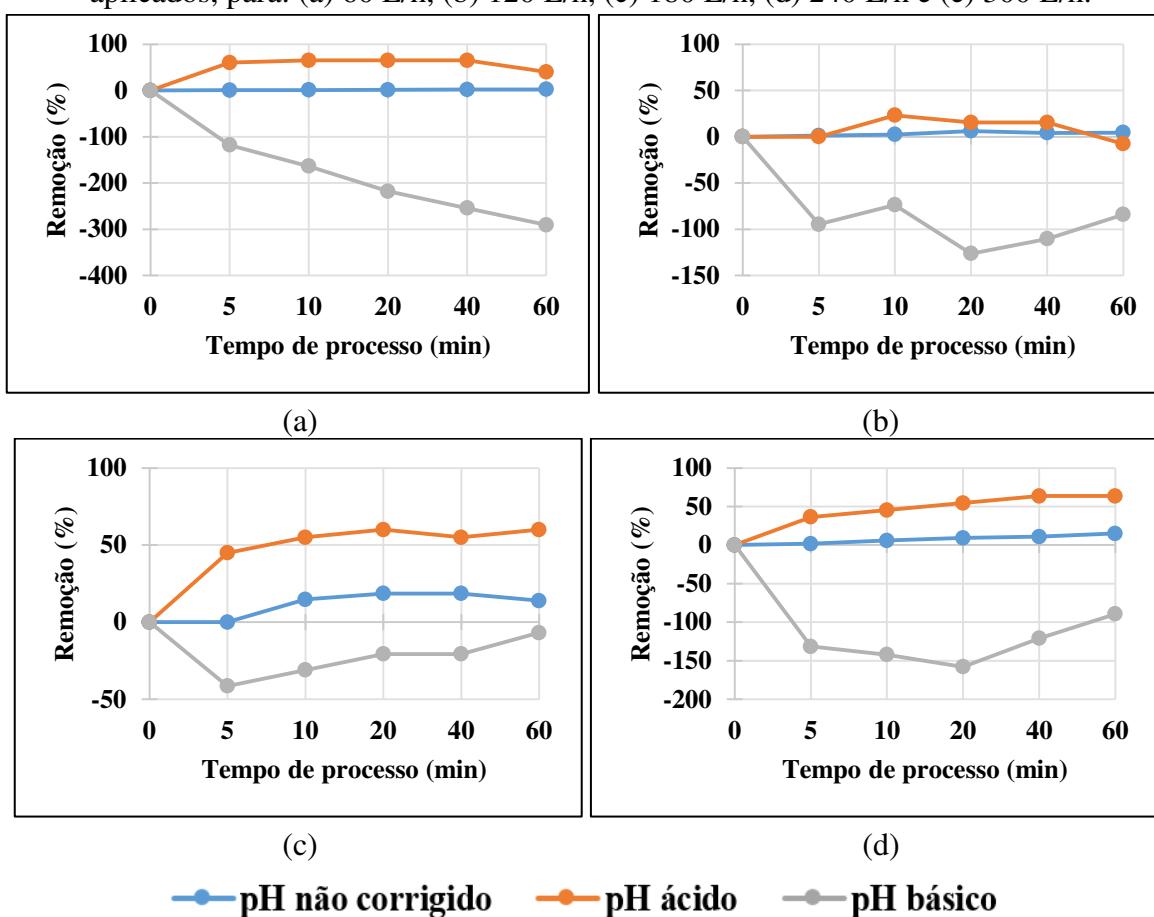
A maior vazão estudada, 300 L/h, obteve curvas lineares, com remoções crescentes e remoções maiores finais, em comparação com vazões menores, para todos os três pH estudados. Paula (2014) também encontrou este comportamento no estudo de arraste de gases em efluente de lavagem de carro, a autora observou porcentagens de remoção negativas para cor e turbidez nas menores vazões, uma pequena porcentagem positiva nas maiores vazões. As eficiências negativas de redução da DQO (ou seja, aumento de seu valor ao longo do tempo) para as menores vazão indicam que, pequenas vazões promoveram apenas a mistura do efluente na coluna; já nas vazões maiores, os maiores gradientes de redução estão relacionados à flotação do material orgânico e inorgânico adsorvido às bolhas ascensionais.

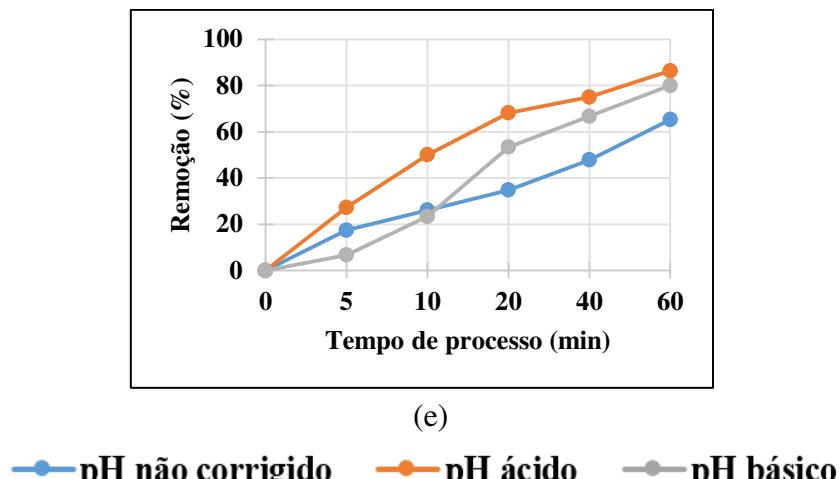
Chega-se à conclusão que para promover uma remoção de DQO é interessante acidificar o pH em vazões mais baixas; já para vazões altas, o melhor é tornar o pH do efluente básico. Num contexto geral, a remoção de DQO ocorre de forma mais expressiva em maiores vazões de injeção de gás, independentemente do pH do efluente.

#### 4.6.2. Cor

A Figura 33 relaciona as remoções de cor de cada vazão nos três pH estudados.

Figura 33 - Eficiência de remoção de cor no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.





Fonte: Autora (2018)

As maiores remoções deste parâmetro ocorreram em pH ácido para o efluente. Paula (2014) observou que, para as amostras com pH igual a 3, houve maior redução da cor verdadeira em comparação ao pH in natura e ao pH igual a 10. Comportamento também observado neste trabalho.

O arraste de gases promovido em pH não corrigido promoveu remoções medianas. As piores remoções ocorreram em pH básico, com exceção da vazão de 300 L/h, que obteve uma boa remoção deste parâmetro, melhor até que em pH não corrigido, mas mesmo assim não superou as porcentagens obtidas em pH ácido. Dessa forma, conclui-se que para aumentar remoção de cor durante o arraste de gases com nitrogênio, é interessante acidificar o pH do efluente.

Em pH não corrigido a maior remoção obtida foi de 26,3% e ocorreu na vazão de 300 L/h. Este valor obtido foi menor do que a maior remoção alcançada na ozonização convencional em pH não corrigido (65,2%). A remoção de cor obtida aqui indica que possivelmente parte da remoção de cor obtida na ozonização convencional ocorre devido ao arraste de gases, mais precisamente, quase metade da remoção de cor promovida pela ozonização se deve ao arraste com gás. Dessa forma, o real poder opinativo do ozônio na remoção de cor consiste em metade de suas porcentagens alcançadas.

A intenção de se estudar o arraste de gases foi por supor que parte da remoção de alguns parâmetros promovida pela ozonização seja causada pelo simples fato de um gás passar através do efluente, independentemente de suas capacidades oxidativas. Se o nitrogênio conseguiu remover 26,3% da cor do efluente, esse fato deu-se apenas pelo processo físico de arraste dos poluentes, visto que o gás não tem propriedades oxidativas.

Nesse sentido, há possibilidade de se intervir que, quase metade da remoção de cor ocorrida na ozonização convencional tenha sido pelo arraste de gases. Essa intervenção ocorre pelo fato de que ao ozonizar um efluente o gás ozônio passa por ele, promovendo o arraste de gases somado a oxidação dos poluentes.

A maior remoção alcançada na ozonização convencional em pH ácido ocorreu na vazão de 300 L/h e foi de 86,4%. A grande remoção obtida na vazão de 300 L/h no arraste de gases também em pH ácido, no valor de 69,4%, indica que a maior parte da remoção de cor promovida pela ozonização pode ter sido ocasionada pelo arraste de gases e não pelo poder de oxidar poluentes que o ozônio apresenta.

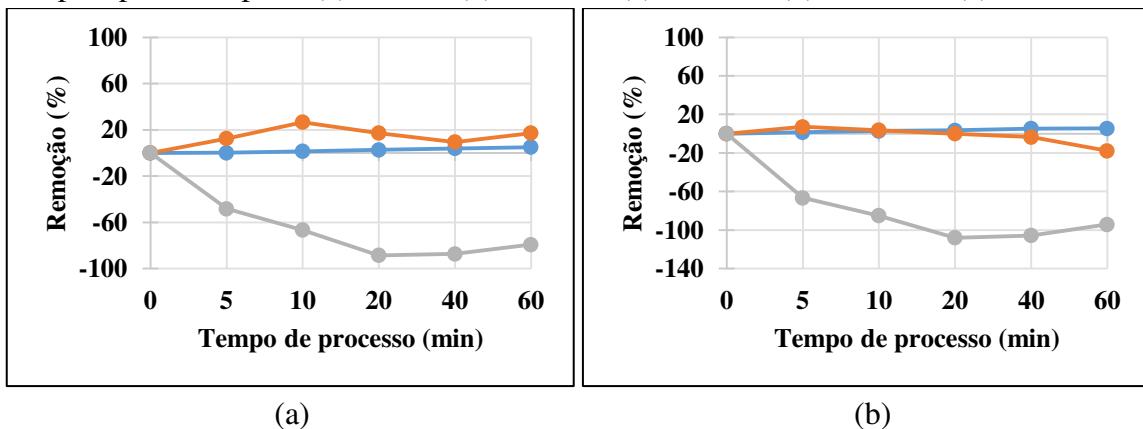
Em pH básico, a única remoção positiva foi de 50,8%, evidenciando que tornar o pH do efluente básico não foi benéfico para a remoção de cor em pequenas vazões. Para a maior vazão estudada, tornar o pH do efluente básico promoveu uma maior remoção do que a alcançada em pH não corrigido, porém dentre todos os pH estudados no arraste de gases com nitrogênio, a maior remoção de cor foi obtida em pH ácido.

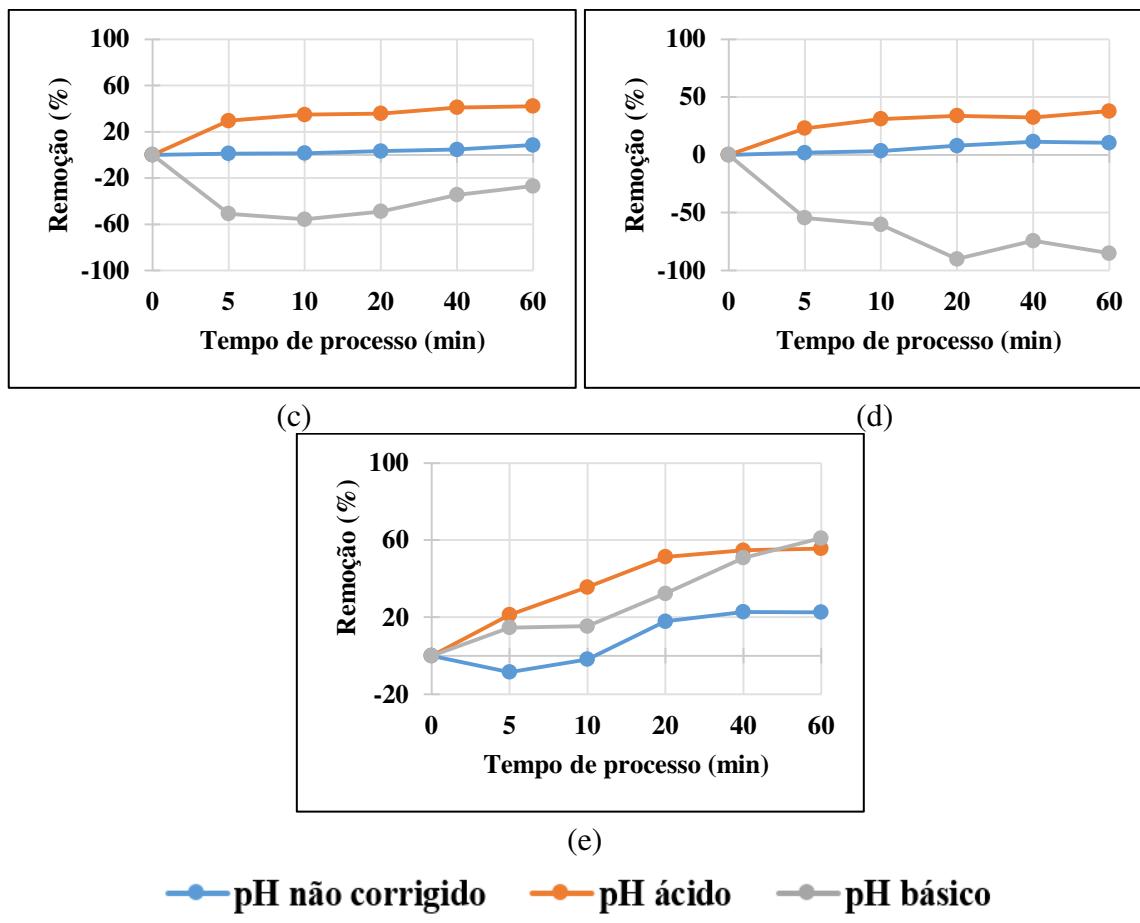
Assim como na remoção de DQO durante o arraste de gases para o efluente em pH básico, as maiores vazões apresentam superioridade de remoção com relação as menores vazões. Essa superioridade de remoção advinda das vazões mais altas também é corriqueira nos outros pH estudados durante o arraste de gases.

#### 4.6.3. Turbidez

A Figura 34 compara as remoções de turbidez promovidas por cada vazão nos três pH estudados.

Figura 34 - Eficiência de remoção de turbidez no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.





Fonte: Autora (2018)

Os gráficos da Figura 112 permitem observar que nas vazões de 60, 180 e 240 L/h as maiores remoções ocorreram em pH ácido, seguido pelo pH não corrigido e o pior desempenho foi no pH básico. Na vazão de 120 L/h o pH ácido favoreceu a remoção de turbidez até o tempo de 10 minutos, em seguida o pH não corrigido obteve melhores remoções. Na vazão de 300 L/h o pH ácido promoveu maiores remoções de turbidez até o tempo 40, em seguida o pH básico gerou uma maior remoção deste parâmetro e o pH não corrigido obteve o pior desempenho. Os gráficos permitem analisar que o pH básico favorece remoções de turbidez em altas vazões e em vazões mais baixas, o pH ácido aumenta as remoções com relação ao pH não corrigido.

A Figura 113 coloca as curvas de variação obtidas em cada vazão nos três pH de efluente em um mesmo gráfico, mostrando que, para o pH inicialmente ácido e básico, este parâmetro manteve-se constante ao longo do tempo; já para o arraste com pH não corrigido para o efluente, o pH tendeu a se tornar mais básico durante o tratamento.

A maior remoção obtida no arraste de gases em pH ácido ocorreu na vazão de 300 L/h, no tempo de 60 minutos e foi de 55,6%. Este valor foi bastante superior a maior

remoção obtida no arraste de gases com nitrogênio em pH não corrigido para o efluente (22,6%), o que permite inferir que a acidificação do pH tenha beneficiado a remoção de turbidez no arraste de gases quando comparado com o arraste para pH não corrigido. O efluente em pH ácido tem promovido melhores remoções deste parâmetro em todos os processos de ozonização, com exceção da ozonização catalisada com carvão ativada, que foi beneficiada pelo pH básico.

A maior remoção alcançada na ozonização convencional em pH ácido ocorreu na vazão de 300 L/h e foi de 64,1%. A grande remoção obtida na vazão de 300 L/h desta etapa, no valor de 55,6%, permite inferir que a maior parte da remoção de cor obtida na ozonização pode ter sido ocasionada pelo arraste de gases e não pelo poder oxidativo do ozônio.

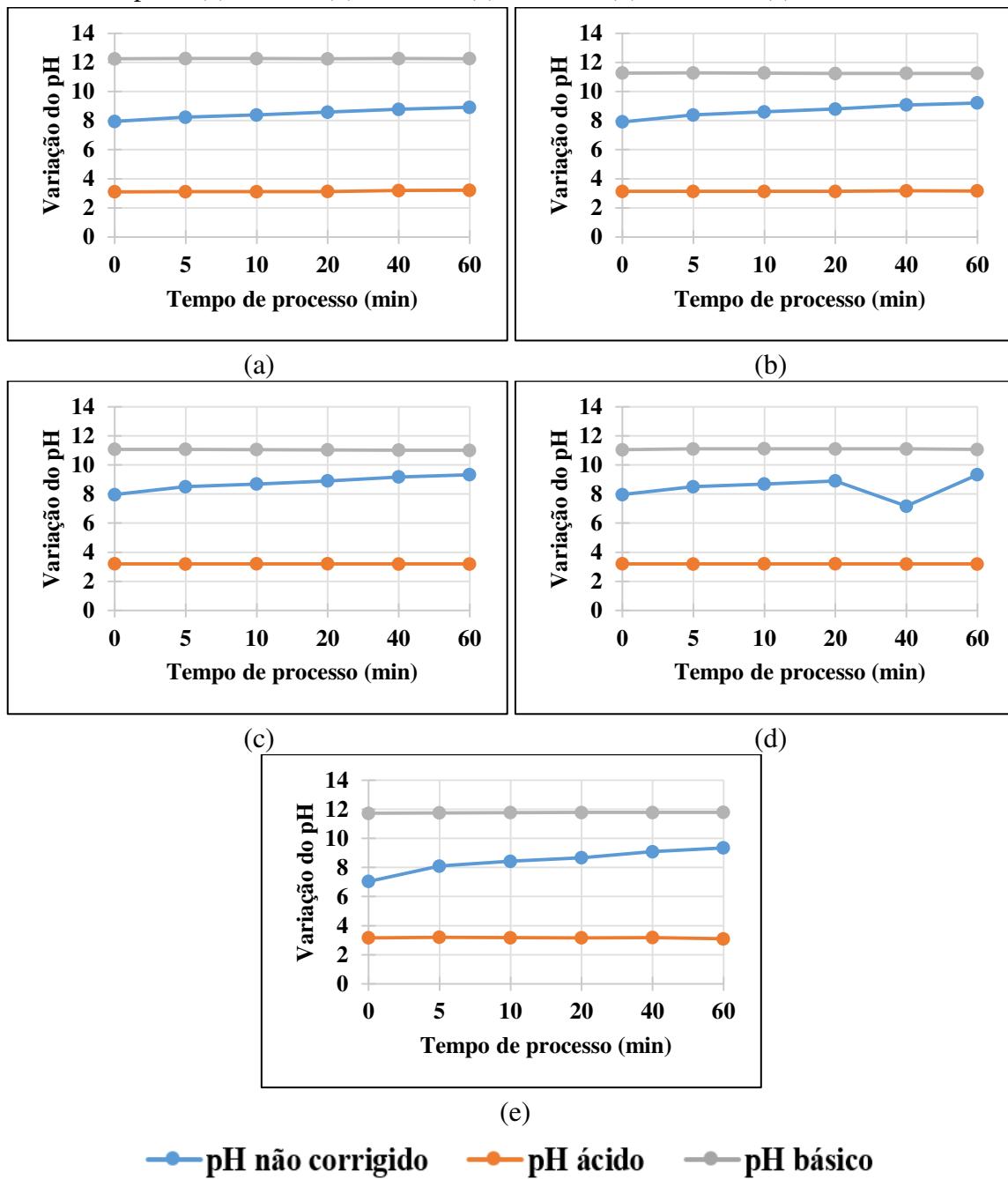
A maior remoção aqui alcançada em pH básico foi de 61,0%, enquanto no arraste de gases em pH não corrigido e ácido as maiores remoções foram, respectivamente, de 22,6 e 55,6%.

Diante destes dados, nota-se que ao tornar o pH do efluente básico, a remoção de turbidez em pequenas vazões foi prejudicada; em contrapartida, para a maior vazão estudada, esta mudança no pH trouxe benefícios, alcançando uma remoção maior do que o mesmo tratamento em outros pH.

#### **4.6.4. pH**

A Figura 35 ilustra as variações do pH durante o arraste de gases nos três pH estudados, em todos os tempos de contato e vazões aplicadas.

Figura 35 – Variação do pH no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

Para todas as vazões e para os três pH estudados, o comportamento do pH foi diferente do ocorrido nos processos de ozonização anteriores. Nesta etapa, o pH do efluente tendeu a se tornar básico com o avanço do tempo de processo.

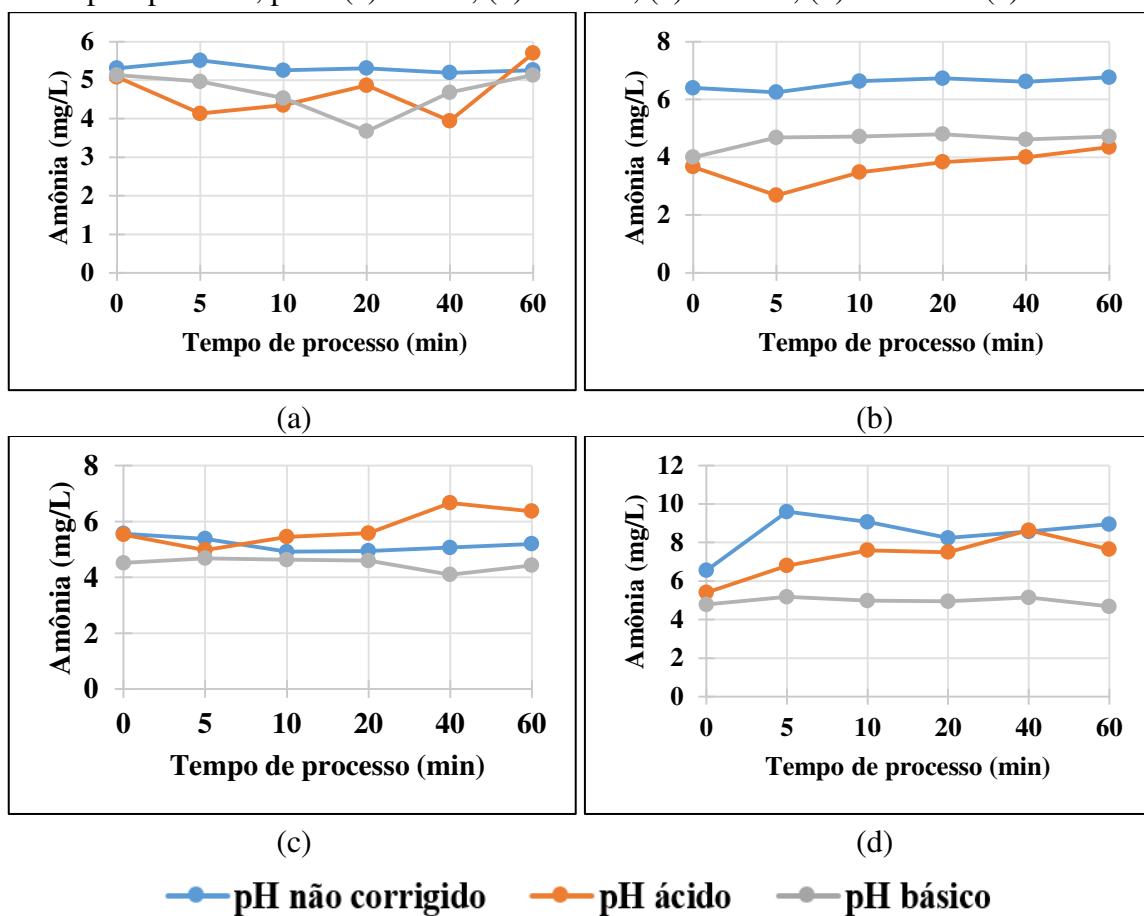
Pinheiro (2014) também observou um aumento no pH do efluente durante o arraste de gases com CO<sub>2</sub> em efluente industrial domissanitário.

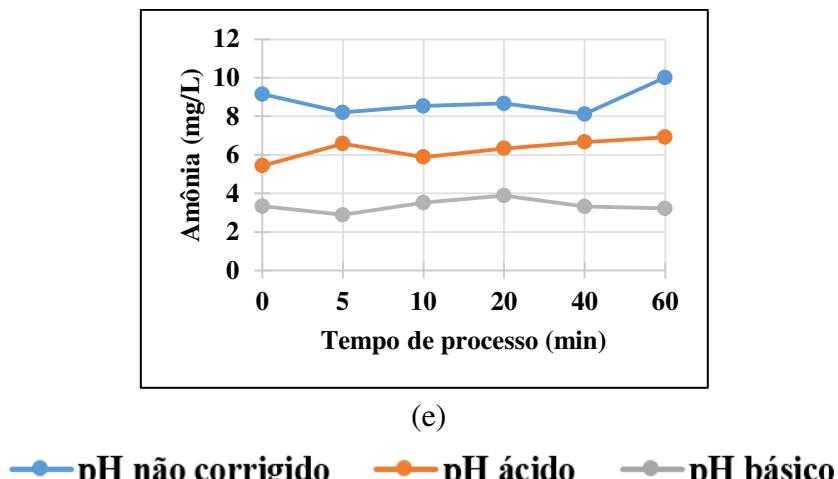
O acréscimo no valor de pH promovido pelo arraste de gases se deve ao consumo de H<sup>+</sup> do meio, gerando aumento dos valores de pH. O consumo do H<sup>+</sup> do meio é provocado pelo equilíbrio químico existente entre as espécies CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> existentes (FERRAZ, 2010; SALLA, 2006; SILVA, 2008).

#### 4.6.5. Amônia

A Figura 36 retrata a variação da concentração de amônia ocorrida em cada pH estudado, para cada vazão aplicada.

Figura 36 - Variação da concentração de amônia no arraste de gases com nitrogênio nos três pH aplicados, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.





Fonte: Autora (2018)

Não houve remoção deste parâmetro durante o arraste de gases em nenhuma vazão aplicada e em nenhum pH estudado. A concentração deste parâmetro permaneceu constante durante o tempo de processo para todas as configurações aplicadas no arraste de gases com nitrogênio. Moura (2008) também chegou à conclusão de que o pH não exerce forte influência na remoção de amônia durante o arraste com ar, a autora afirma que a temperatura é o fator determinante na eficiência de remoção deste parâmetro.

Moura (2008) estudou o arraste com ar para a remoção de matéria orgânica em lixiviado de aterro sanitário. A autora variou os parâmetros pH, temperatura, vazão de ar e tempo de operação avaliando qual a influência na remoção de amônia. A autora conseguiu remoções em torno de 97% em pH não corrigido, vazão de 120L/h, temperatura de 60°C e tempo de operação de 7 horas.

Rubleske et al. (2015) estudaram o arraste de amônia em lixiviado de aterro de curtume. O sistema foi operado em regime de batelada por 24 horas, em pH 11, com vazões de 21, 10,5, 4,8 e 0,9 L/h. A maior remoção obtida pelos autores foi de 43%, foi na vazão de 4,8 L/h.

Souto (2009) avaliou a remoção de amônia em lixiviado de aterro por torres recheadas aeradas com vazão de 3600 L/h e obteve remoções praticamente totais de amônia em 6 dias de tratamento.

Ferraz (2010) conseguiu 99% de remoção de seu efluente advindo de aterro sanitário através do arraste de ar em torres na vazão de 3600 L/h e período de 5 dias.

Collivignarelli et al. (1998) também atestaram a forte influência da temperatura na remoção de amônia durante o arraste com ar. De dois ensaios realizados pelos autores, ambos para pH 12 e vazão de 120 L/h, a remoção de amônia triplicou com o aumento da

temperatura de 20 para 40°C, passando de 26% para 80%. O tempo de processo usado pelos autores também foi muito maior do que o aqui usado, foram 6 horas de experimento.

Dentre as metodologias aplicadas pelos autores anteriormente citados percebe-se o uso de uma temperatura muito superior à usada neste trabalho, que foi em torno de 25°C; e um tempo de processo extremamente maior do que o deste estudo, que foi de no máximo 1 hora.

Moura (2008) destacou a importância da temperatura na remoção de amônia por arraste com ar: em dois ensaios com mesmo pH, mesma vazão e mesmo tempo de processo, as remoções de amônia passaram de 16,8 para 95,9% com o incremento da temperatura de 25°C para 60°C.

Moura (2008) explica que a temperatura influencia duplamente na taxa de remoção de amônia no processo de arraste com ar. Primeiro, porque a remoção deste parâmetro depende da constante de Henry, que varia em função da temperatura; segundo, porque a remoção de amônia depende da razão  $[NH_3]/([NH_3] + [NH_4])$  que também é influenciada pela temperatura.

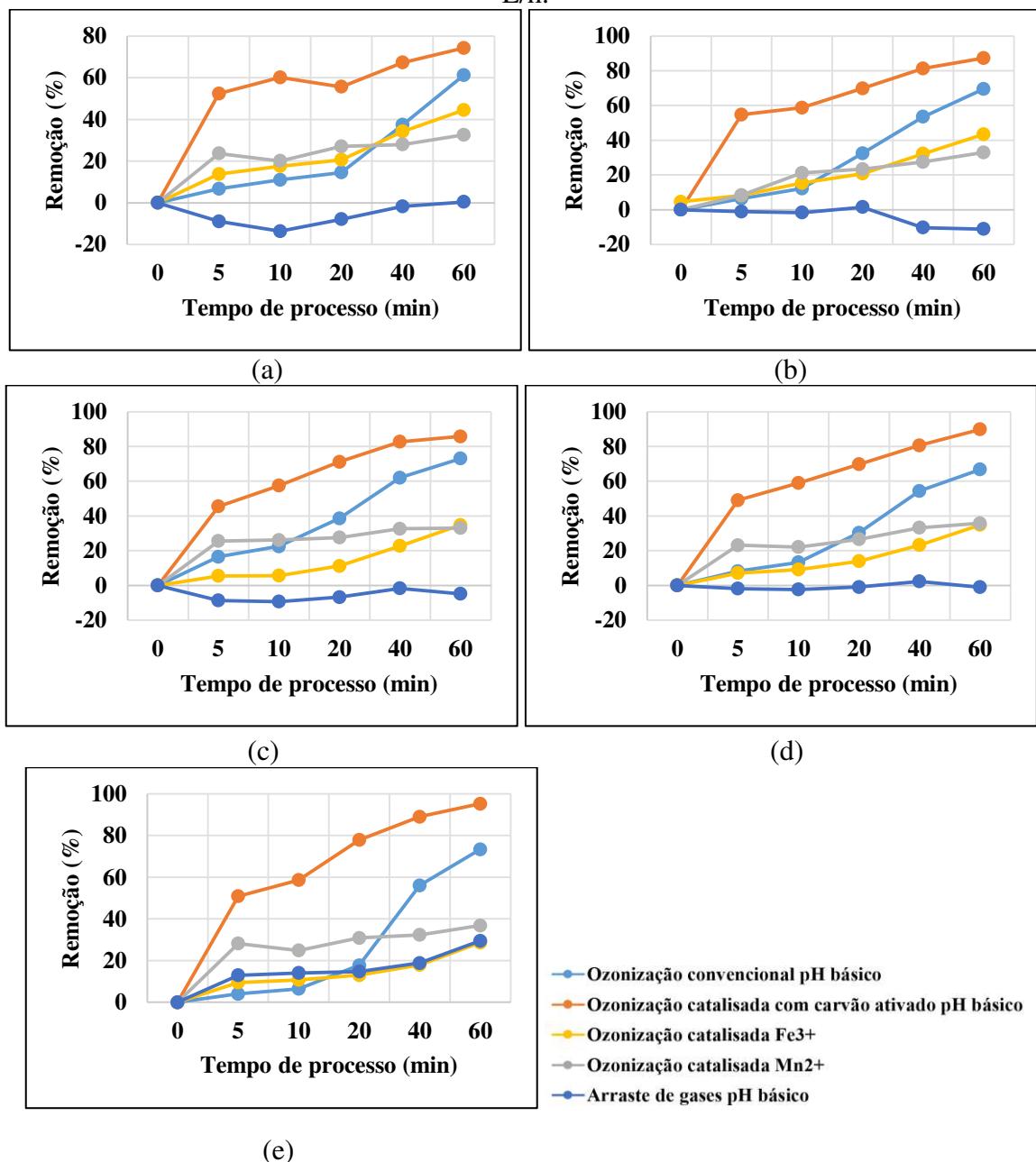
Supõe-se, então, que o tempo de processo usado não foi suficiente para promover um arraste de amônia e a temperatura do efluente também tenha dificultado a obtenção de remoções expressivas.

#### **4.7 COMPARAÇÃO DO PODER DE REMOÇÃO DA MELHOR CONFIGURAÇÃO DE CADA TRATAMENTO EMPREGADO**

Neste item, buscou-se relacionar em um mesmo gráfico as remoções obtidas pela configuração mais eficiente dentre todas estudadas em cada tratamento aqui empregado. Na ozonização convencional, os melhores resultados para remoção de DQO e amônia foram no pH básico; para remoção de turbidez e cor foram no pH ácido. Na ozonização com carvão ativado as remoções de todos os parâmetros estudados foram superiores em pH básico. No arraste de gases, a acidificação do efluente promoveu maiores remoções de cor e turbidez; a variação na concentração de amônia comportou-se melhor no pH não corrigido e o efluente em pH básico aumentou a remoção de DQO. Como a ozonização catalisada com  $Fe^{3+}$  e  $Mn^{2+}$  foi estudada apenas em pH ácido, os gráficos trazem as curvas obtidas nestes tratamentos apenas em pH ácido para o efluente.

A Figura 37 coloca em um mesmo gráfico as remoções de DQO obtidas pelas melhores configurações dos tratamentos aqui estudados, são eles: ozonização convencional em pH básico, ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico, arraste de gases com nitrogênio em pH básico e ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , ambas aqui estudadas apenas em pH ácido.

Figura 37 – Remoção de DQO promovida por cada tipo de tratamento em sua melhor configuração empregada, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

Nna ozonização convencional e catalisada com carvão ativado, nas quais estudou-se a influência da variação de pH, a remoção de DQO foi maior em pH básico. Mahmoud (2006) também chegou a essa conclusão, a autora afirmou que o ozônio em meio ácido tende a reagir via o mecanismo direto. Já em meio básico, o gás reage com ânions hidroxila, formando espécies radicalares, principalmente o radical hidroxila. Devido ao caráter não seletivo dos radicais hidroxila, o mecanismo de reação indireto (em pH básico) é em geral mais eficiente para oxidar compostos orgânicos.

Ni e Chen (2003) também concluíram que a ozonização em pH básico produz maiores remoções de carga orgânica. Os autores ozonizaram uma solução de 2 clorofenol nos pH 3, 7 e 9. Os autores relataram um gradativo aumento na eficiência de remoção de COT em função do aumento do pH inicial da solução. Observou-se um aumento na remoção de COT de 15,4 para 39,0% para processos realizados em pH 3 e 9.

Assalin et al (2006) compararam a eficiência de remoção de COT durante a ozonização em pH 3 e 10 para o efluente. O processo realizado em pH alcalino resultou em 39% de remoção de COT, enquanto o processo realizado em pH 3 resultou em apenas 4% de remoção, para um mesmo período de tratamento.

Os trabalhos anteriormente citados comprovam a efetividade da reação de oxidação via radial hidroxila na degradação de matéria orgânica.

De acordo com os gráficos, para todas as vazões aplicadas, o tratamento mais eficiente para a remoção de DQO é a ozonização catalisada com carvão ativado, que chegou a remoções em torno de 90%. Souza também chegou a essa conclusão, ao perceber que a adição de carvão ativado aumenta significativamente as remoções de cor obtidas apenas com a ozonização convencional, a autora afirma que o aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica deve-se ao fato de o carvão ativado atuar não só como adsorvente mas também como catalisador do processo.

O segundo tratamento mais eficiente foi a ozonização convencional em pH ácido, que alcançou remoções em torno de 70%. As remoções obtidas com a ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  foram bastante semelhantes, consistiram no terceiro melhor tratamento e chegaram a remover cerca de 30% de DQO. O tratamento menos eficiente para remoção deste parâmetro foi o arraste de gases, que mesmo em sua melhor configuração (pH ácido) chegou a remover apenas certa de 29% na maior vazão, visto que nas outras vazões não obtiveram remoções.

Cabe ressaltar a eficiência extremamente significativa da ozonização catalisada com carvão ativado na remoção de DQO, que chegou a 95,23%. Essa configuração foi muito satisfatória para um tratamento terciário que visa apenas dar polimento ao efluente; mas em contrapartida alcançou remoções coerentes a um tratamento completo de efluente.

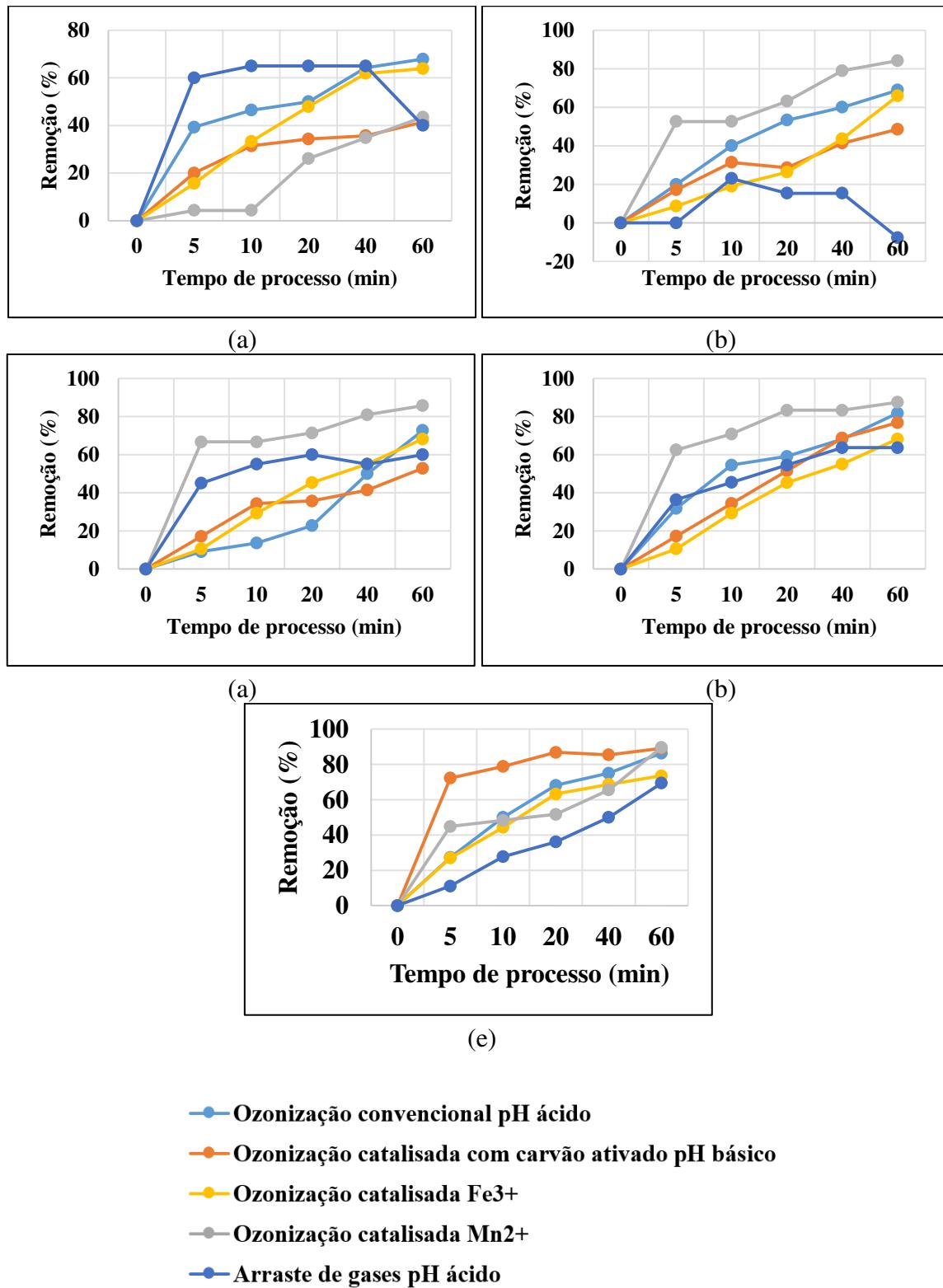
A superioridade do poder oxidativo do ozônio na presença de carvão ativado pode ser explicada pelo fato deste elemento ser capaz de catalisar a decomposição do ozônio molecular em espécies altamente reativas na fase aquosa, bem como atuar como adsorvente no processo (SOARES, 2006; BELTRÁN et al., 2002).

Faria et. Al (2006) comparou a ozonização convencional e catalisada com carvão ativado no tratamento de efluente têxtil. Os autores observaram que a adição do catalisador aumentou a remoção de COT de 8,9 para 20,7% com 60 minutos de tempo de processo. Apenas com 15 minutos de ozonização catalisada com carvão ativado os autores conseguiram 100% de remoção de cor. COT, assim como a DQO, é um indicador da quantidade de matéria orgânica presente em um substrato.

Chega-se à conclusão de que em termos de remoção de DQO, a ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico consiste na melhor configuração de tratamento. A ozonização convencional em pH básico também é uma alternativa interessante. As ozonizações catalisadas por  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  alcançaram remoções razoáveis. O arraste de gases com nitrogênio não promoveu remoção de DQO nas menores vazões, apenas na de 300 L/h e mesmo assim foi o tratamento de menor desempenho.

A Figura 38 dispõe em um mesmo gráfico as remoções de cor alcançadas pelas melhores configurações dos tratamentos aqui estudados, são elas: ozonização convencional em pH ácido, ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico, arraste de gases com nitrogênio em pH ácido e ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , ambas aqui estudadas apenas em pH ácido.

Figura 38 - Remoção de cor promovida por cada tipo de tratamento em sua melhor configuração empregada, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

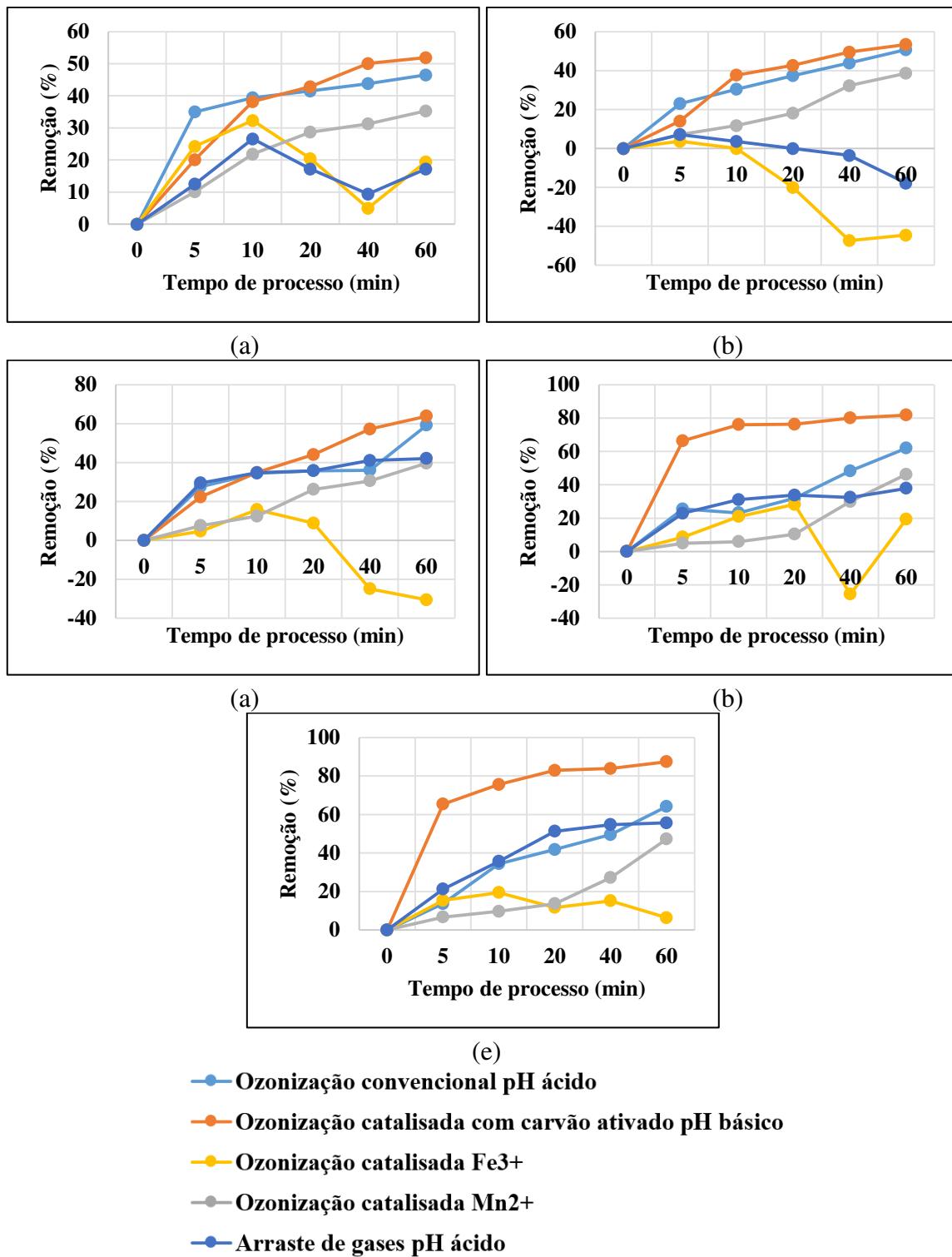
As curvas de remoção de cor não apresentaram um padrão de comportamento em todas as vazões. Nas vazões de 120, 180, 240 e 300 L/h a ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$  em pH ácido promoveu maiores remoções, em torno de 85%. A vazão de 300 L/h apresentou uma pequena diferença, visto que a ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$  não promoveu as maiores remoções inicialmente, sendo superada pela ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico e pela ozonização convencional em pH ácido, porém todas as três configurações resultaram em remoções finais iguais (90%). Para estas mesmas vazões, os outros tratamentos apesentaram remoções similares, com remoção de cor final entre 60 e 70%.

Na vazão de 60 L/h, o arraste de gases alcançou uma remoção de cor significativa nos primeiros 40 minutos, em seguida esta remoção caiu resultando em 40% e esta configuração de tratamento foi superada pela ozonização convencional e pela catalisada com  $Fe^{3+}$ , ambas em pH ácido, promoveram remoções em torno de 65%. Em seguida vieram as remoções promovidas pela ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico e com  $Mn^{2+}$  em pH ácido, que removeram cerca de 40% de cor. O comportamento singular desta vazão permite descarta-la das considerações finais.

Ao buscar a remoção de cor deve-se priorizar a ozonização catalisada, seja ela por carvão ativado em pH básico, ou por  $Fe^{3+}$  e  $Mn^{2+}$  em pH ácido. A ozonização convencional em pH ácido também é uma excelente alternativa, que conseguiu remoções quase tão expressivas quanto os tratamentos anteriormente citados. O arraste de gases em pH ácido foi a configuração que obteve a menor remoção de cor, mas mesmo assim a porcentagem foi bastante satisfatória. De forma geral, a remoção de cor foi muito boa em todas as configurações de tratamento aqui destacadas, visto que alcançaram mais de 50% de remoção deste parâmetro em todas as vazões estudadas.

As melhores configurações de tratamento aqui estudadas tiveram suas remoções de turbidez dispostas em um mesmo gráfico, na Figura 39: ozonização convencional em pH ácido, ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico, arraste de gases com nitrogênio em pH ácido e ozonização catalisada com  $Fe^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ , ambas aqui estudadas apenas em pH ácido.

Figura 39 - Remoção de turbidez promovida por cada tipo de tratamento em sua melhor configuração empregada, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

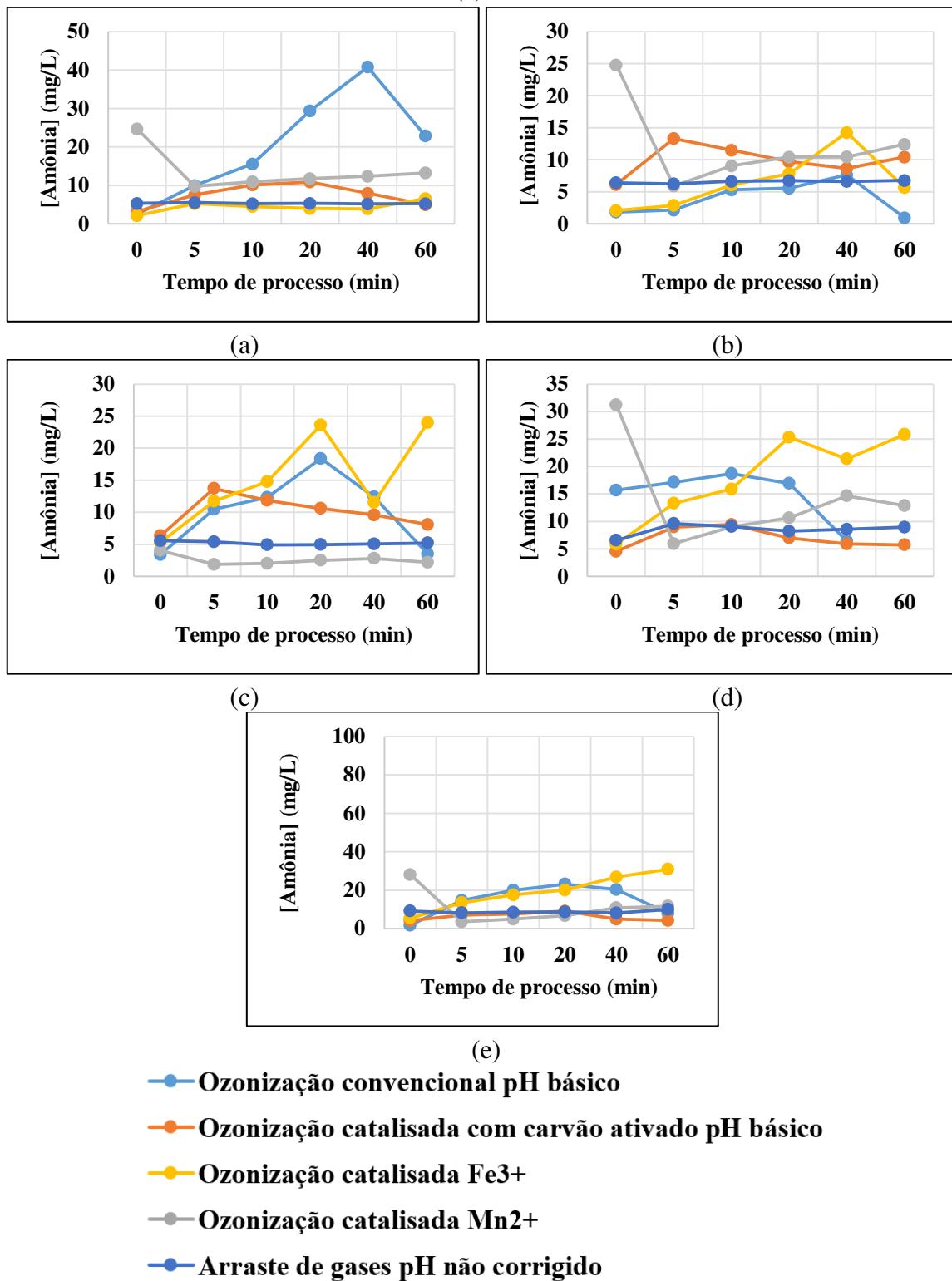
Os gráficos da Figura 39 evidenciam a superioridade das porcentagens de remoção obtidas pela ozonização catalisada com carvão ativado, que chegaram a quase 90%; também fica nítido que com o aumento da vazão de injeção de ar, esta configuração de tratamento aumentava a sua remoção de turbidez final. Em segundo lugar está as porcentagens alcançadas pela ozonização convencional em pH ácido, que foram em torno de 60%. Em terceiro lugar, encontra-se a ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$ , que atingiu remoções de 50%. O arraste de gases com nitrogênio está em quarto lugar, com porcentagens de 50%. Por fim, encontra-se a ozonização catalisada com  $Fe^{3+}$  em pH ácido, com as menores remoções, em torno de 19%.

Intervém-se que os tratamentos ozonização catalisada com carvão ativado, ozonização convencional em pH ácido, ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$ , arraste de gases com nitrogênio e ozonização catalisada com  $Fe^{3+}$  devam ser priorizados nesta ordem quando se objetiva a remoção de turbidez.

Mais uma vez, ressaltando as expressivas remoções promovidas pela ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico. Este tratamento, apesar de considerado terciário, conseguiria ser o único tratamento destinado a efluentes domésticos em termos de remoção de turbidez. A superioridade do poder oxidativo do ozônio na presença de carvão ativado pode ser explicada pelo fato deste elemento ser capaz de catalisar a decomposição do ozônio molecular em espécies altamente reativas na fase aquosa, bem como atuar como adsorvente no processo (SOARES, 2006; BELTRÁN et al., 2002).

A Figura 40 reúne, em um mesmo gráfico, as curvas de variação da concentração de amônia promovidas pelas melhores configurações dos tratamentos empregados neste estudo.

Figura 40 – Variação da concentração de amônia promovida por cada tipo de tratamento em sua melhor configuração empregada, para: (a) 60 L/h, (b) 120 L/h, (c) 180 L/h, (d) 240 L/h e (e) 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

Nenhum dos tratamentos chegou a promover uma remoção deste parâmetro. Porém, pode-se perceber que a ozonização convencional em pH básico foi o tratamento que mais se aproximou de proporcionar uma remoção, mesmo aumentando a concentração de amônia nos primeiros minutos. Talvez se minutos posteriores fossem estudados, fosse possível encontrar uma remoção deste parâmetro. Outro ponto que pode ser observado é que a ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  tendeu a aumentar a concentração de amônia no efluente durante o tempo de processo. Os outros tratamentos mantiveram este parâmetro praticamente constante ao longo do tempo.

Nesse sentido, ao se buscar a remoção de amônia, é interessante aplicar a ozonização convencional em pH básico para o efluente durante tempos de contato longos. O pior tratamento a se empregar seria a ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### **4.8 Ozônio consumido pelo meio líquido em cada tipo de tratamento**

Neste item, será relacionado o consumo de ozônio promovido por cada tratamento aplicado em um mesmo pH. As Tabelas 21, 22 e 23 relacionam para os pH não corrigido, ácido e básico, respectivamente, qual foi a quantidade de ozônio que reagiu com o meio líquido durante cada tratamento em cada vazão estudada.

A quantidade de gás produzida foi calculada durante a calibração do gerador de ozônio. A quantidade de gás que reagiu com o meio líquido foi calculada subtraindo a quantidade de gás captada nos frascos lavadores pela quantidade produzida pelo ozonizador. A metodologia de quantificação de gás nos frascos lavadores está explicitada no ANEXO A.

As Tabelas apontam que a adição de catalisador provocou um aumento na quantidade de ozônio que reagiu com a massa líquida em todos os pH estudados e na maioria das vazões abordadas. Em pH ácido, o íon Fe (III) foi o que mais permitiu que o ozônio produzido reagisse com o efluente, em seguida foi o Mn (II) e por fim o carvão ativado.

O aumento da reatividade do gás ozônio com a adição de catalisadores ao processo evidenciam o que Soares (2006) e Beltrán (2002) concluíram em seus estudos, que esses elementos são capazes de catalisar a decomposição do ozônio molecular em espécies altamente reativas na fase aquosa.

Tabela 21 – Comparaçāo da quantidade de ozônio consumida entre os tratamentos de ozonização em pH não corrigido.

<b>Vazão (L/h)</b>	<b>Gás produzido (g/h)</b>	<b>Gás que reagiu com meio líquido (g/h)</b>	
		<b>Ozonização convencional pH não corrigido</b>	<b>Ozonização catalisada CA pH não corrigido</b>
60	2,08	0,03	1,54
120	4,29	1,81	3,28
180	5,39	0,99	3,77
240	6,16	1,34	4,62
300	7,15	1,76	5,38

Fonte: Autora (2018)

Tabela 22 - Comparaçāo da quantidade de ozônio consumida entre os tratamentos de ozonização em pH ácido.

<b>Vazão (L/h)</b>	<b>Gás produzido (g/h)</b>	<b>Gás que reagiu com meio líquido (g/h)</b>	
		<b>Ozonização convencional pH ácido</b>	<b>Ozonização catalisada CA pH ácido</b>
60	2,08	0,03	0,29
120	4,29	1,81	1,12
180	5,39	0,99	1,38
240	6,16	1,34	1,57
300	7,15	1,76	0,74
<b>Vazão (L/h)</b>	<b>Gás produzido (g/h)</b>	<b>Ozonização catalisada Fe<sup>3+</sup> pH ácido</b>	<b>Ozonização catalisada Mn<sup>2+</sup> pH ácido</b>
60	2,08	1	0,42
120	4,29	2,27	2,09
180	5,39	2,29	2,33
240	6,16	2,79	2,75
300	7,15	2,16	3,51

Fonte: Autora (2018)

Tabela 23 - Comparaçāo da quantidade de ozônio consumida entre os tratamentos de ozonização em pH básico.

<b>Vazão (L/h)</b>	<b>Gás produzido (g/h)</b>	<b>Gás que reagiu com meio líquido (g/h)</b>	
		<b>Ozonização convencional pH básico</b>	<b>Ozonização catalisada CA pH básico</b>
60	2,08	0,34	1,74
120	4,29	2,31	3,09
180	5,39	2,87	2,17
240	6,16	3,17	3,62
300	7,15	3,87	4,13

Fonte: Autora (2018)

#### **4.9 QUANTIFICAÇÃO DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO ARRASTE DE GASES**

Neste item, objetivou-se quantificar a quantidade de matéria orgânica arrastada durante o processo de ozonização. Neste sentido, foram dispostos em tabela as seguintes remoções:

- as obtidas pela ozonização convencional, nas quais está contabilizado os efeitos promovidos pelo ozônio por meio do arraste de matéria orgânica e por meio oxidação destes compostos;
- as obtidas pelo arraste de gases com gás inerte nitrogênio;
- as obtidas apenas pela real capacidade oxidativa do ozônio, que foram calculadas diminuindo-se as remoções obtidas na ozonização convencional pelas obtidas no arraste com nitrogênio.

A partir desses dados, calculou-se, qual a porcentagem de poluentes foi removida apenas pelo arraste com relação ao total removido no processo de ozonização convencional.

Cabe ressaltar que as remoções negativas consideradas como zero, objetivando evitar cálculos com porcentagens negativas.

Neste item as remoções obtidas pela ozonização catalisada não foram levadas em conta. Acredita-se que a remoção de matéria orgânica promovida pelo arraste do ozônio seja a mesma com ou sem catalisador. A adição deste tipo de componente aumenta a capacidade oxidativa do ozônio e não a capacidade deste gás em arrastar matéria orgânica. O aumento da capacidade oxidativa do ozônio pela adição de catalisadores já foi discutida anteriormente, ficando assim, reservado para este item, a comparação entre a quantidade de poluentes que o ozônio oxida e a quantidade que ele apenas arrasta e não degrada.

A Tabela 24 relaciona os resultados obtidos na ozonização convencional e no arraste de gases com nitrogênio, quantificando a real capacidade oxidativa do ozônio em pH não corrigido para o efluente.

Tabela 24 - Resultados obtidos na ozonização convencional e no arraste em pH não corrigido. Onde: Q é a vazão, T é o tempo de processo e PA é a porcentagem de remoção obtida apenas pelo arraste de gases com relação ao total de remoção obtido na ozonização convencional.

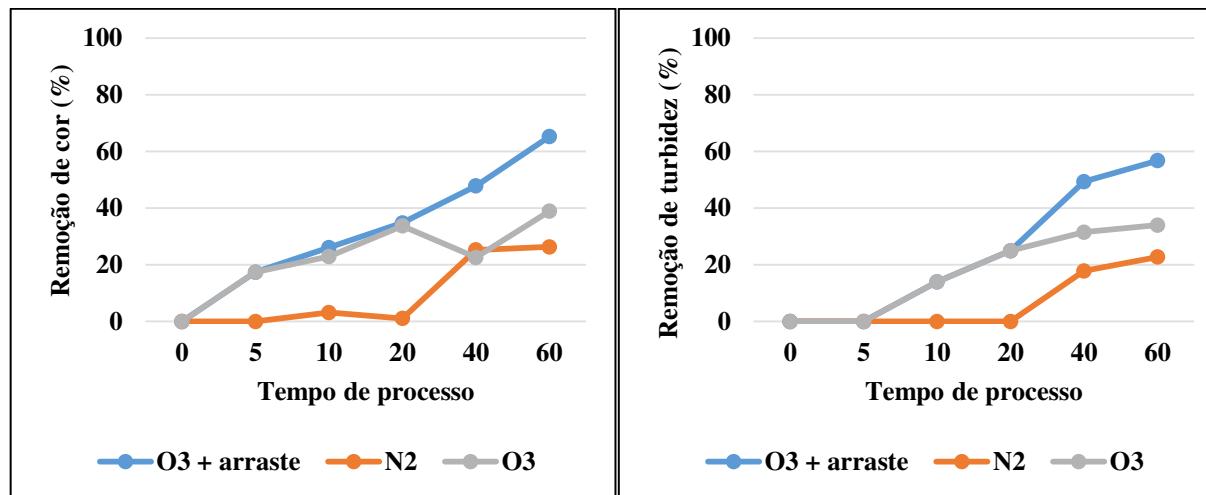
Q (L/h)	T	Remoção de cor (%)			PA (%)	Remoção de turbidez (%)			PA (%)	Remoção de DQO (%)			PA (%)
		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	
60	0	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>
	5	17,39	0,59	16,8	<b>3,39</b>	3,26	0,23	3,03	<b>7,06</b>	4,54	0	4,54	<b>0,00</b>
	10	30,43	0,93	29,5	<b>3,06</b>	10,16	1,36	8,8	<b>13,39</b>	12,11	0,00	12,11	<b>0,00</b>
	20	43,48	1,44	42,04	<b>3,31</b>	28,77	2,71	26,06	<b>9,42</b>	18,29	0,00	18,29	<b>0,00</b>
	40	52,17	2,11	50,06	<b>4,04</b>	32,94	3,85	29,09	<b>11,69</b>	30,37	0,00	30,37	<b>0,00</b>
	60	56,52	2,28	54,24	<b>4,03</b>	23,74	4,98	18,76	<b>20,98</b>	39,86	0,00	39,86	<b>0,00</b>
120	0	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>
	5	13,79	1,23	12,56	<b>8,92</b>	20,42	1,55	18,87	<b>7,59</b>	4,62	0,31	4,31	<b>6,71</b>
	10	41,38	2,36	39,02	<b>5,70</b>	25,52	2,87	22,65	<b>11,25</b>	6,05	0,51	5,54	<b>8,43</b>
	20	48,28	6,23	42,05	<b>12,90</b>	32,60	3,53	29,07	<b>10,83</b>	27,93	0,00	27,93	<b>0,00</b>
	40	50,00	4,06	45,94	<b>8,12</b>	37,82	5,30	32,52	<b>14,01</b>	36,09	0,00	36,09	<b>0,00</b>
	60	56,90	4,44	52,46	<b>7,80</b>	30,74	5,52	25,22	<b>17,96</b>	47,69	1,02	46,67	<b>2,14</b>
180	0	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>
	5	10,34	0,00	10,34	<b>0,00</b>	18,20	1,15	17,05	<b>6,32</b>	7,76	0,00	7,76	<b>0,00</b>
	10	31,03	14,71	16,32	<b>47,41</b>	24,46	1,38	23,08	<b>5,64</b>	11,07	0,00	11,07	<b>0,00</b>
	20	37,93	18,63	19,3	<b>49,12</b>	39,82	3,21	36,61	<b>8,06</b>	12,65	0,00	12,65	<b>0,00</b>
	40	41,38	18,63	22,75	<b>45,02</b>	43,84	4,59	39,25	<b>10,47</b>	44,69	5,65	39,04	<b>12,64</b>
	60	58,62	13,92	44,7	<b>23,75</b>	35,13	8,49	26,64	<b>24,17</b>	47,96	0,00	47,96	<b>0,00</b>
240	0	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>
	5	6,67	1,67	5	<b>25,04</b>	40,96	1,81	39,15	<b>4,42</b>	8,68	0,00	8,68	<b>0,00</b>
	10	28,89	5,83	23,06	<b>20,18</b>	48,25	3,39	44,86	<b>7,03</b>	10,46	0,00	10,46	<b>0,00</b>
	20	33,33	9,17	24,16	<b>27,51</b>	58,45	7,92	50,53	<b>13,55</b>	32,96	0,00	32,96	<b>0,00</b>
	40	46,67	10,83	35,84	<b>23,21</b>	55,39	11,31	44,08	<b>20,42</b>	43,79	0,00	43,79	<b>0,00</b>
	60	60,00	15,00	45	<b>25,00</b>	43,29	10,41	32,88	<b>24,05</b>	51,82	0,00	51,82	<b>0,00</b>
300	0	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0	<b>0,00</b>
	5	17,39	0,00	17,39	<b>0,00</b>	14,00	0,00	14	<b>0,00</b>	6,07	0,22	5,85	<b>3,62</b>
	10	26,09	3,16	22,93	<b>12,11</b>	24,94	0,00	24,94	<b>0,00</b>	16,32	0,00	16,32	<b>0,00</b>
	20	34,78	1,05	33,73	<b>3,02</b>	49,32	17,82	31,5	<b>36,13</b>	30,39	0,88	29,51	<b>2,90</b>
	40	47,83	25,26	22,57	<b>52,81</b>	56,77	22,76	34,01	<b>40,09</b>	47,28	0,00	47,28	<b>0,00</b>
	60	65,22	26,32	38,9	<b>40,36</b>	44,81	22,59	22,22	<b>50,41</b>	52,75	0,00	52,75	<b>0,00</b>

Fonte: Autora (2018)

Analisando os dados da Tabela 24 percebe-se que a quantidade de matéria orgânica arrastada é menor nas menores vazões e vai aumentando com o aumento da injeção de ar no sistema. Em pH não corrigido, o maior arraste de cor ocorreu a vazão de 300 L/h, no tempo de 40 minutos, onde 52,81% de toda a cor removida no processo de ozonização ocorreu por arraste de gases e o restante foi oxidado pelo gás ozônio. A maior porcentagem de turbidez arrastada ocorre na vazão de 300 L/h e no tempo de processo de 60 minutos, nesta etapa, 50,41% de toda a turbidez removida foi somente arrastada pelo ozônio e não oxidada por este gás. O arraste de DQO não ocorreu ou ocorreu em baixíssimas proporções durante os processos estudados em pH não corrigido.

De acordo com a Figura 41, a relação entre a remoção total de cor e turbidez obtida durante a ozonização convencional em pH não corrigido, a remoção obtida em função da oxidação promovida pelo ozônio e a remoção obtida apenas pelo arraste destes poluentes. Os dados referentes à remoção de DQO não foram colocados em gráficos pois não houve arraste deste parâmetro em pH não corrigido. A Figura retrata os comportamentos obtidos apenas na vazão de 300 L/h, onde houveram as maiores proporções de arraste. Até o minuto 2 do tempo de processo a remoção de cor e turbidez se dá unicamente por oxidação desses compostos, em seguida o arraste começa a ocorrer e se torna responsável por cerca da metade das remoções alcançadas.

Figura 41 – Porcentagens de remoção de cor e turbidez na ozonização convencional e no arraste de gases em pH não corrigido para a vazão de 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

A Tabela 25 traz as mesmas comparações para o pH ácido.

Tabela 25 - Resultados obtidos na ozonização convencional e no arraste em pH ácido. Onde: Q é a vazão, T é o tempo de processo e PA é a porcentagem de remoção obtida apenas pelo arraste de gases com relação ao total de remoção obtido na ozonização convencional.

Q (L/h)	T	Remoção de cor (%)			PA (%)	Remoção de turbidez (%)			PA (%)	Remoção de DQO (%)			PA (%)
		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	
60	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	39,29	60,00	0,00	<b>100</b>	35,00	12,50	22,50	<b>35,71</b>	9,43	2,46	6,97	<b>26,09</b>
	10	46,43	65,00	0,00	<b>100</b>	39,40	26,56	12,84	<b>67,41</b>	12,66	1,29	11,37	<b>10,19</b>
	20	50,00	65,00	0,00	<b>100</b>	41,50	17,19	24,31	<b>41,42</b>	16,95	0,70	16,25	<b>4,13</b>
	40	64,29	65,00	0,00	<b>100</b>	43,80	9,37	34,43	<b>21,39</b>	18,18	0,00	18,18	<b>0,00</b>
	60	67,86	40,00	27,86	<b>58,94</b>	46,50	17,19	29,31	<b>36,97</b>	19,23	2,46	16,77	<b>12,79</b>

Q (L/h)	T	Remoção de cor (%)			PA (%)	Remoção de turbidez (%)			PA (%)	Remoção de DQO (%)			PA (%)
		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	
120	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	20,00	0,00	20,00	<b>0,00</b>	23,00	7,14	15,86	<b>31,04</b>	0,52	0,00	0,52	<b>0,00</b>
	10	40,00	23,08	16,92	<b>57,7</b>	30,44	3,57	26,87	<b>11,73</b>	1,25	0,00	1,25	<b>0,00</b>
	20	53,33	15,38	37,95	<b>28,84</b>	37,38	0,00	37,38	<b>0,00</b>	1,87	0,00	1,87	<b>0,00</b>
	40	60,00	15,38	44,62	<b>25,63</b>	43,88	0,00	43,88	<b>0,00</b>	4,98	1,83	3,15	<b>36,75</b>
	60	68,89	0,00	68,89	<b>0,00</b>	50,75	0,00	50,75	<b>0,00</b>	19,94	0,00	19,94	<b>0,00</b>
180	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>100</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	9,09	45,00	0,00	<b>100</b>	27,54	29,47	0,00	<b>100</b>	12,09	0,33	11,76	<b>2,73</b>
	10	13,64	55,00	0,00	<b>100</b>	34,46	34,74	0,00	<b>100</b>	15,97	0,00	15,97	<b>0,00</b>
	20	22,73	60,00	0,00	<b>100</b>	35,75	35,79	0,00	<b>100</b>	17,16	0,33	16,83	<b>1,92</b>
	40	50,00	55,00	0,00	<b>100</b>	36,07	41,05	0,00	<b>100</b>	18,66	0,00	18,66	<b>0,00</b>
	60	72,73	60,00	12,73	<b>82,5</b>	59,18	42,11	17,07	<b>71,16</b>	21,34	0,00	21,34	<b>0,00</b>
240	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	31,82	36,36	0,00	<b>100</b>	25,46	22,97	2,49	<b>90,22</b>	2,48	0,00	2,48	<b>0,00</b>
	10	54,55	45,45	9,10	<b>83,32</b>	23,18	31,08	0,00	<b>100</b>	4,06	0,00	4,06	<b>0,00</b>
	20	59,09	54,55	4,54	<b>92,32</b>	31,90	33,78	0,00	<b>100</b>	4,40	0,00	4,40	<b>0,00</b>
	40	68,18	63,64	4,54	<b>93,34</b>	48,35	32,43	15,92	<b>67,07</b>	6,31	4,30	2,01	<b>68,15</b>
	60	81,82	63,64	18,18	<b>77,78</b>	61,95	37,84	24,11	<b>61,08</b>	22,10	3,07	19,03	<b>13,89</b>
300	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	27,27	11,11	16,16	<b>40,74</b>	13,65	21,23	0,00	<b>100</b>	9,91	6,02	3,89	<b>60,75</b>
	10	50,00	27,78	22,22	<b>55,56</b>	34,40	35,64	0,00	<b>100</b>	10,14	6,02	4,12	<b>59,37</b>
	20	68,18	36,11	32,07	<b>52,96</b>	41,77	51,28	0,00	<b>100</b>	15,78	4,91	10,87	<b>31,12</b>
	40	75,00	50,00	25,00	<b>66,67</b>	49,53	54,69	0,00	<b>100</b>	22,06	6,72	15,34	<b>30,46</b>
	60	86,36	69,44	16,92	<b>80,41</b>	64,12	55,64	8,48	<b>86,77</b>	22,81	7,42	15,39	<b>32,53</b>

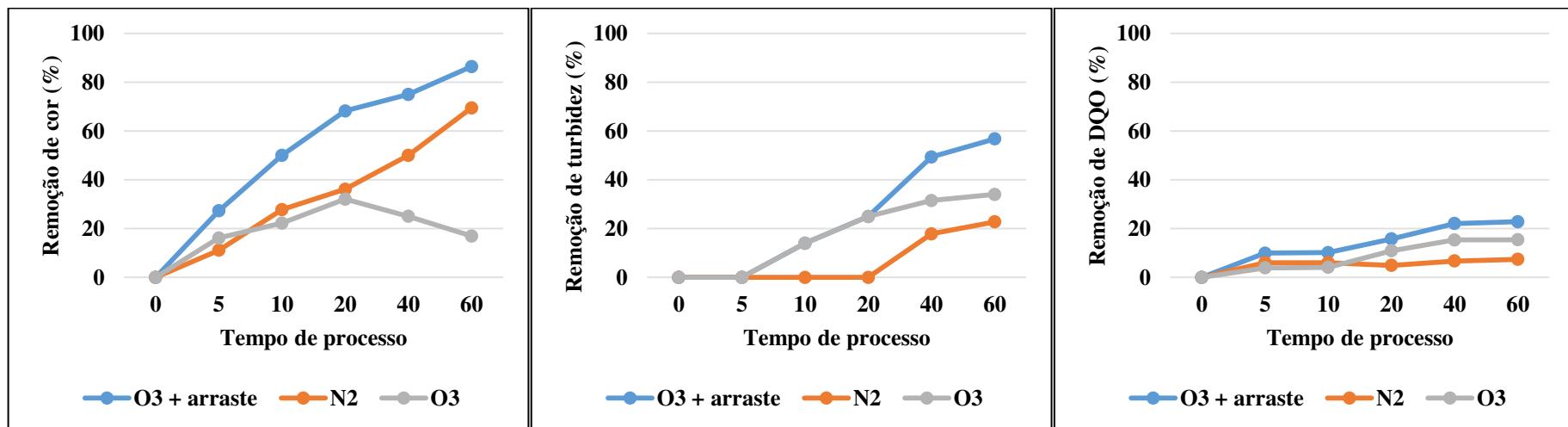
Fonte: Autora (2018)

Analisando a Tabela 25, a capacidade de arraste de matéria orgânica é maior em pH ácido. Em muitas das configurações estudadas o arraste chegou a ser responsável por 100% da remoção de cor e de turbidez. Este pH favoreceu de forma bastante expressiva o arraste de DQO, remoção essa que, em pH não corrigido para o efluente, praticamente não ocorreu. Na vazão de 240 L/h, aos 40 minutos do tempo de processo, houve a maior porcentagem de arraste de DQO, que foi de 68,15.

A Figura 42 retrata as remoções de cor, turbidez e DQO obtidas durante a ozonização convencional em pH ácido, bem como a relação entre a quantidade de poluente removido apenas por oxidação e àquela removida apenas por arraste.

A remoção de cor até o tempo 20 ocorreu de forma bem dividida entre o arraste deste composto e a sua oxidação. Após esse período a quantidade de cor arrastada passou a ser maior do que a quantidade oxidada. Com relação a turbidez, este parâmetro foi removido unicamente por oxidação até o tempo de 20 minutos, sem seguida o arraste passou a ser responsável por cerca de metade da turbidez removida durante o processo. Em se tratando de DQO, o comportamento se inverteu: nos primeiros 10 minutos de processo observa-se uma remoção deste parâmetro maior devido ao arraste, sem seguida, a oxidação deste parâmetro passa a ser o maior responsável por sua remoção.

Figura 42 - Porcentagens de remoção de cor e turbidez na ozonização convencional e no arraste de gases em pH ácido para a vazão de 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

A Tabela 26 traz as mesmas comparações para o pH básico.

Tabela 26 - Resultados obtidos na ozonização convencional e no arraste em pH básico. Onde: Q é a vazão, T é o tempo de processo e PA é a porcentagem de remoção obtida apenas pelo arraste de gases com relação ao total de remoção obtido na ozonização convencional.

Q (L/h)	T	Remoção de cor (%)			PA (%)	Remoção de turbidez (%)			PA (%)	Remoção de DQO (%)			PA (%)
		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	
60	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	16,11	0,00	16,11	<b>0,00</b>	6,71	0,00	6,71	<b>0,00</b>
	10	15,79	0,00	15,79	<b>0,00</b>	26,95	0,00	26,95	<b>0,00</b>	10,95	0,00	10,95	<b>0,00</b>
	20	28,95	0,00	28,95	<b>0,00</b>	42,62	0,00	42,62	<b>0,00</b>	14,50	0,00	14,50	<b>0,00</b>
	40	15,79	0,00	15,79	<b>0,00</b>	28,58	0,00	28,58	<b>0,00</b>	37,38	0,00	37,38	<b>0,00</b>
	60	15,79	0,00	15,79	<b>0,00</b>	25,04	0,00	25,04	<b>0,00</b>	61,24	0,42	61,24	<b>0,00</b>
120	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	36,84	0,00	36,84	<b>0,00</b>	5,65	0,00	5,65	<b>0,00</b>	6,37	0,00	6,37	<b>0,00</b>
	10	26,32	0,00	26,32	<b>0,00</b>	8,56	0,00	8,56	<b>0,00</b>	12,22	0,00	12,22	<b>0,00</b>
	20	21,05	0,00	21,05	<b>0,00</b>	0,62	0,00	0,62	<b>0,00</b>	32,44	1,50	32,44	<b>0,00</b>
	40	34,21	0,00	34,21	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	53,49	0,00	53,49	<b>0,00</b>
	60	39,47	0,00	39,47	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	69,51	0,00	69,51	<b>0,00</b>
180	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	17,95	0,00	17,95	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	16,52	0,00	16,52	<b>0,00</b>
	10	15,38	0,00	15,38	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	22,48	0,00	22,48	<b>0,00</b>
	20	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	38,60	0,00	38,60	<b>0,00</b>
	40	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	62,02	0,00	62,02	<b>0,00</b>
	60	17,95	0,00	17,95	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	73,09	0,00	73,09	<b>0,00</b>
240	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	41,49	0,00	41,49	<b>0,00</b>	8,20	0,00	8,20	<b>0,00</b>
	10	21,43	0,00	21,43	<b>0,00</b>	50,05	0,00	50,05	<b>0,00</b>	13,30	0,00	13,30	<b>0,00</b>
	20	52,38	0,00	52,38	<b>0,00</b>	55,79	0,00	55,79	<b>0,00</b>	30,30	0,00	30,30	<b>0,00</b>
	40	50,00	0,00	50,00	<b>0,00</b>	56,96	0,00	56,96	<b>0,00</b>	54,40	2,34	52,06	<b>4,30</b>
	60	40,48	0,00	40,48	<b>0,00</b>	53,62	0,00	53,62	<b>0,00</b>	66,80	0,00	66,80	<b>0,00</b>
300	0	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
	5	6,67	10,17	0,00	<b>100,00</b>	40,44	14,57	25,87	<b>36,03</b>	3,97	12,88	0,00	<b>100,00</b>
	10	23,33	16,95	6,38	<b>72,65</b>	51,14	15,35	35,79	<b>30,02</b>	6,37	14,03	0,00	<b>100,00</b>
	20	53,33	23,73	29,60	<b>44,50</b>	60,81	32,28	28,53	<b>53,08</b>	17,66	14,74	2,92	<b>83,47</b>

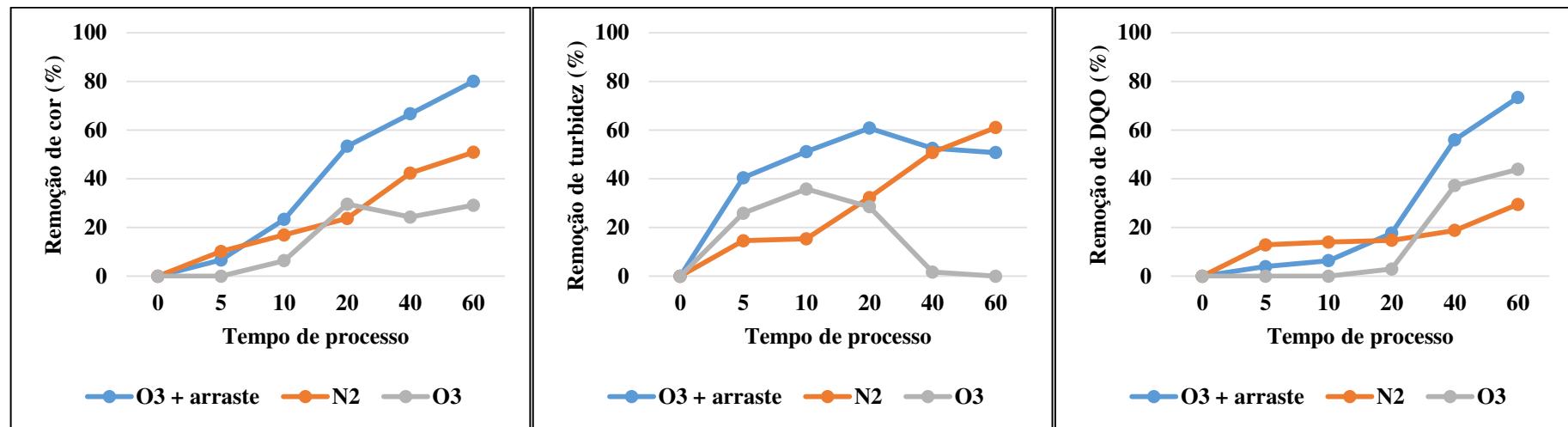
Q (L/h)	T	Remoção de cor (%)			PA (%)	Remoção de turbidez (%)			PA (%)	Remoção de DQO (%)			PA (%)	
		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		O <sub>3</sub> + arraste	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>		
		40	66,67	42,37	24,30	63,55	52,49	50,79	1,70	96,76	56,01	18,78	37,23	33,53
		60	80,00	50,85	29,15	63,56	50,73	61,02	0,00	100,00	73,35	29,48	43,87	40,19

Fonte: Autora (2018)

A partir de análises da Tabela 26, infere-se que não houve arraste de matéria orgânica sob a forma de cor, turbidez ou DQO nas vazões de 60, 120, 180 e 240 L/h. Na maior vazão estudada, de 300 L/h as remoções desses parâmetros foram totalmente ocasionadas pelo arraste no primeiro tempo de processo, em contrapartida, essa porcentagem foi caindo com o passar do tempo. Cabe ressaltar, que a quantidade de cor, turbidez e DQO removidas por arraste nesta vazão aumentaram com o tempo, mas a remoção promovida pela oxidação destes compostos aumentou em proporções maiores, ocasionando esta queda na porcentagem de remoção obtida pelo arraste com relação a remoção total.

A Figura 43 apresenta como os parâmetros cor, turbidez e DQO foram removidos durante a ozonização convencional em pH básico na vazão de 300 L/h.

Figura 43 - Porcentagens de remoção de cor e turbidez na ozonização convencional e no arraste de gases em pH básico para a vazão de 300 L/h.



Fonte: Autora (2018)

A tendência da remoção de cor e turbidez ocorrer por arraste nos primeiros 20 minutos de processo se matem e até se torna mais acentuada no caso da turbidez. O padrão de remoção de DQO observado em pH ácido se matem no pH básico: inicialmente a maior parte de DQO removida ocorre por arraste, a partir do decido minuto essa remoção passa a ser em maior parte devido a capacidade oxidativa do ozônio.

## 5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A fim de se avaliar a existência ou não de diferenças significativas nos valores de remoção alcançados pelas diferentes vazões aplicadas em cada configuração experimental deste trabalho, bem como nos diferentes tipos de tratamentos aplicados, utilizou-se o método estatístico de comparação de média de duas amostras conforme Silva (2001).

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 20):

$$t_{calculado} = |x_1 - x_2| / (S_1^2 / n_1 + S_2^2 / n_2)^{0.5}$$

$$g = \{(S_1^2 / n_1 + S_2^2 / n_2) / ((S_1^2 / n_1)^2 / (n_1+1) + (S_2^2 / n_2)^2 / (n_2+1))\}$$

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 (0, 5, 10, 40 ou 60 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. Foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 27 - Diferença estatística entre remoções obtidas por cada tratamento na vazão de 300 L/h e 60 minutos de tempo de operação.

Métodos comparados	Houve diferença estatística?		
	Cor	Turbidez	DQO
Ozonização convencional pH real X pH ácido	SIM	SIM	SIM
Ozonização convencional pH real X pH básico	NÃO	SIM	SIM
Ozonização convencional pH real x ozonização catalisada por carvão ativado em pH real	NÃO	SIM	SIM
Ozonização convencional pH ácido x ozonização catalisada por carvão ativado em pH ácido	SIM	SIM	SIM
Ozonização convencional pH básico x ozonização catalisada por carvão ativado em pH básico	NÃO	SIM	NÃO
Ozonização catalisada por carvão ativado em pH real x ozonização catalisada por carvão ativado em pH ácido	NÃO	SIM	SIM
Ozonização catalisada por carvão ativado em pH real x ozonização catalisada por carvão ativado em pH básico	SIM	SIM	SIM
Ozonização convencional pH ácido x ozonização catalisada por Mn <sup>2+</sup>	SIM	SIM	SIM
Ozonização convencional pH ácido x ozonização catalisada por Fe <sup>3+</sup>	SIM	SIM	SIM

Fonte: Autora (2018)

As análises estatísticas dos diversos tipos de tratamento mostram que acidificar o pH durante a ozonização convencional realmente promoveu diferentes remoções de cor, turbidez e DQO obtidas. Tornar o pH básico na ozonização convencional não promoveu diferenças nas remoções para a cor, mas alterou as remoções de turbidez e DQO. Adicionar carvão ativado na ozonização em pH real não promoveu, estatisticamente falando, diferentes resultados nas remoções de cor; em contrapartida, as remoções de turbidez e DQO foram diferenciadas. As remoções obtidas para cor, turbidez e DQO na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido e básico foram estatisticamente diferentes das obtidas na ozonização convencional em pH ácido e básico respectivamente. As remoções obtidas pelos catalisadores Ferro (III) e MN (II) foram estatisticamente diferentes das obtidas na ozonização convencional em pH ácido.

As Tabelas 28 a 35 trazem a comparação das diferentes vazões aplicadas em cada tipo de configuração de tratamento aplicada e evidencia se estas apresentam diferenças estatísticas entre si.

Tabela 28 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização convencional em pH não alterado e tempo de operação de 60 minutos.

Métodos comparados	Houve diferença estatística?		
	Cor	Turbidez	DQO
60 X 300 L/h	NAO	SIM	SIM
60 X 240 L/h	NAO	SIM	NÃO
60 X 180 L/h	NAO	SIM	NÃO
60 X 120 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
120 X 180 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
180 X 240 L/h	NAO	NÃO	NÃO
240 X 300 L/h	NAO	NAO	NÃO

Fonte: Autora (2018)

Conforme tabela 28, mudar a vazão de ozônio durante a ozonização convencional em pH não corrigido não promoveu mudanças na remoção de cor. Para a DQO apenas a menor e a maior vazão aplicadas, 60 e 300 L/h, promoveram remoções estatisticamente diferentes. Para a turbidez, a remoção só passou a ser estatisticamente diferente após a vazão 180 L/h e os pares vazões consecutivas não apresentaram remoções estatisticamente distintas.

Tabela 29 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização convencional em pH ácido e tempo de operação de 60 minutos.

<b>Métodos comparados</b>	<b>Houve diferença estatística?</b>		
	<b>Cor</b>	<b>Turbidez</b>	<b>DQO</b>
60 X 300 L/h	SIM	SIM	NÃO
60 X 240 L/h	SIM	NÃO	NÃO
60 X 180 L/h	NAO	SIM	NÃO
60 X 120 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
120 X 180 L/h	NÃO	SIM	NÃO
180 X 240 L/h	SIM	NÃO	NÃO
240 X 300 L/h	NAO	NAO	NÃO

Fonte: Autora (2018)

Aumentar a vazão de gás injetado não alterou estatisticamente as remoções de DQO durante a ozonização convencional em pH básico. Para cor e turbidez, a mudança nas vazões de gás ozônio promoveram dizentes remoções destes parâmetros, com exceção de algumas vazões pontuais.

Tabela 30- Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização convencional em pH básico e tempo de operação de 60 minutos.

<b>Métodos comparados</b>	<b>Houve diferença estatística?</b>		
	<b>Cor</b>	<b>Turbidez</b>	<b>DQO</b>
60 X 300 L/h	SIM	SIM	SIM
60 X 240 L/h	SIM	SIM	NÃO
60 X 180 L/h	SIM	SIM	SIM
60 X 120 L/h	SIM	SIM	SIM
120 X 180 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
180 X 240 L/h	SIM	SIM	SIM
240 X 300 L/h	SIM	NÃO	SIM

Fonte: Autora (2018)

Na ozonização convencional em pH básico, de forma geral, as mudanças nas vazões promoveram remoções estatisticamente diferentes para cor, turbidez e DQO, com exceção de algumas situações pontuais. A vazão de 120 e 180 L/h promoveram a mesma remoção, em termos estatísticos, para cor, turbidez e DQO.

Tabela 31 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com carvão ativado em pH não corrigido e tempo de operação de 60 minutos.

<b>Métodos comparados</b>	<b>Houve diferença estatística?</b>		
	<b>Cor</b>	<b>Turbidez</b>	<b>DQO</b>
60 X 300 L/h	SIM	SIM	SIM
60 X 240 L/h	SIM	SIM	SIM
60 X 180 L/h	NÃO	SIM	SIM
60 X 120 L/h	NÃO	SIM	NÃO
120 X 180 L/h	NÃO	NÃO	SIM
180 X 240 L/h	NÃO	NÃO	SIM
240 X 300 L/h	NÃO	SIM	SIM

Fonte: Autora (2018)

Na ozonização catalisada com carvão ativado em pH não corrigido, a remoção de cor só passou a ser estatisticamente diferente após a vazão 240 L/h e os pares vazões consecutivas não apresentaram remoções estatisticamente distintas para cor. De forma geral, as mudanças nas vazões promoveram remoções estatisticamente diferentes para turbidez e DQO, com exceção de algumas situações pontuais.

Tabela 32 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido e tempo de operação de 60 minutos.

<b>Métodos comparados</b>	<b>Houve diferença estatística?</b>		
	<b>Cor</b>	<b>Turbidez</b>	<b>DQO</b>
60 X 300 L/h	SIM	SIM	SIM
60 X 240 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
60 X 180 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
60 X 120 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
120 X 180 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
180 X 240 L/h	NÃO	NÃO	SIM
240 X 300 L/h	SIM	SIM	SIM

Fonte: Autora (2018)

Na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido, as remoções de cor, turbidez e DQO foram estatisticamente diferentes apenas na vazão 300 L/h. Todos os pares de vazões consecutivas não apresentaram diferenças estatísticas nas suas porcentagens de remoção, com exceção do par 240 e 300 L/h.

Tabela 33- Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico e tempo de operação de 60 minutos.

<b>Métodos comparados</b>	<b>Houve diferença estatística?</b>		
	<b>Cor</b>	<b>Turbidez</b>	<b>DQO</b>
60 X 300 L/h	SIM	SIM	SIM
60 X 240 L/h	SIM	SIM	SIM
60 X 180 L/h	SIM	SIM	SIM
60 X 120 L/h	NÃO	NÃO	SIM
120 X 180 L/h	NÃO	SIM	NÃO
180 X 240 L/h	SIM	SIM	SIM
240 X 300 L/h	SIM	SIM	SIM

Fonte: Autora (2018)

Na ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico, de forma geral, as mudanças nas vazões promoveram remoções estatisticamente diferentes para cor, turbidez e DQO, com exceção de algumas situações pontuais.

Tabela 34 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$  e tempo de operação de 60 minutos.

Métodos comparados	Houve diferença estatística?		
	Cor	Turbidez	DQO
60 X 300 L/h	SIM	SIM	NÃO
60 X 240 L/h	SIM	SIM	NÃO
60 X 180 L/h	SIM	NÃO	NÃO
60 X 120 L/h	SIM	NÃO	NÃO
120 X 180 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
180 X 240 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
240 X 300 L/h	NÃO	NÃO	NÃO

Fonte: Autora (2018)

Na ozonização catalisada com  $Mn^{2+}$ , as remoções de DQO obtidas em todas as vazões estudadas foram estatisticamente iguais. A remoção de turbidez só sofreu mudanças em suas porcentagens nas vazões de 240 e 300 L/h e as duas vazões não promoveram resultados diferentes entre si. A remoção de cor obtida por pelas vazões de 120, 180, 240 e 300L/h foram estatisticamente diferentes da remoção obtida na vazão de 60 L/h, mas não foram diferentes entre si.

Tabela 35 - Diferença estatística entre as diferentes vazões aplicadas na ozonização catalisada com  $Fe^{3+}$  e tempo de operação de 60 minutos.

Métodos comparados	Houve diferença estatística?		
	Cor	Turbidez	DQO
60 X 300 L/h	SIM	NÃO	SIM
60 X 240 L/h	SIM	NÃO	NÃO
60 X 180 L/h	SIM	NÃO	SIM
60 X 120 L/h	SIM	NÃO	NÃO
120 X 180 L/h	NÃO	NÃO	NÃO
180 X 240 L/h	SIM	SIM	NÃO
240 X 300 L/h	NÃO	SIM	SIM

Fonte: Autora (2018)

Com relação a remoção de DQO na ozonização catalisada com Ferro (II), apenas as vazões de 300 e 180 L/h promoveram remoções diferentes da vazão de 60 L/h, mas elas não foram diferentes entre si. As diversas vazões aplicadas não alcançaram diferentes remoções de turbidez quando comparadas a menor vazão aplicada. A remoção de cor mudou estatisticamente com o aumento das vazões, mas as vazões 120 e 180 L/h não apresentaram diferenças estatísticas entre si, bem como o par de vazões 240 e 300 L/h.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

- Em termos de remoção de DQO a ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico consiste na melhor configuração de tratamento. A ozonização convencional em pH básico também é uma alternativa interessante, mas menos eficiente que o tratamento anteriormente citado. As ozonizações catalisadas por  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  alcançaram remoções razoáveis. O arraste de gases com nitrogênio não promoveu remoção de DQO nas menores vazões, apenas na de 300 L/h e mesmo assim foi o tratamento de menor desempenho.

- Ao buscar a remoção de cor deve-se priorizar a ozonização catalisada, seja ela por carvão ativado em pH básico, ou por  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em pH ácido. A ozonização convencional em pH ácido também é uma excelente alternativa, que conseguiu remoções quase tão expressivas quanto os tratamentos anteriormente citados. O arraste de gases em pH ácido foi a configuração que obteve a menor remoção de cor, mas mesmo assim a porcentagem foi bastante satisfatória. De forma geral, a remoção de cor foi muito boa em todas as configurações de tratamento aqui destacadas, visto que alcançaram mais de 50% de remoção deste parâmetro em todas as vazões estudadas.

- Objetivando remover turbidez, os tratamentos devem ser priorizados na seguinte ordem: ozonização catalisada com carvão ativado, ozonização convencional em pH ácido, ozonização catalisada com  $\text{Mn}^{2+}$ , arraste de gases com nitrogênio e ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$ .

- A ozonização catalítica com carvão ativado em pH básico apresentou, de forma geral, melhores resultados para remoção de DQO, cor e turbidez. Mais da metade da remoção de DQO foi alcançada apenas com a adição do catalisador, no tempo zero de borbulhamento com ozônio. Assim, acredita-se que o carvão ativado é capaz de catalisar a decomposição do ozônio molecular em espécies mais reativas na fase aquosa, assim como atuar como adsorvente no processo.

- Para a remoção de amônia é interessante aplicar a ozonização convencional em pH básico para o efluente durante tempos de contato longos. O pior tratamento a se empregar seria a ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$ .

- O arraste de gases não promove remoção significativa de DQO e amônia, porém grandes porcentagens de remoção de cor e turbidez foram encontradas. Em pH básico, na vazão de 300L/h e tempo de 60 minutos toda a turbidez removida ocorreu por arraste, e apenas 36,5% da cor e 59,81 da DQO foram removidas por oxidação do gás ozônio. Em pH ácido, na mesma vazão e tempo de processo, houve a maior porcentagem de cor promovida por arraste, que foi de 80%. Nesse sentido, acredita-se que a maior parte de cor e turbidez removidas durante a ozonização tenham ocorrido pelo arraste de poluentes e não pela oxidação destes.

Para trabalhos futuros recomenda-se:

- Estudar diferentes doses dos catalisadores aqui empregados e verificar se há alteração na remoção dos parâmetros em questão.
- Estudar a ozonização convencional aplicada a tempos maiores que 60 minutos e observar se a remoção de amônia ocorre após esse tempo, como indicou o presente estudo.
- Estudar o arraste de gases em pH básico em vazões maiores que 300 L/h, visto que este trabalho sugeriu que a partir desta vazão esta configuração de tratamento possa conseguir maiores remoções de cor, turbidez e DQO quando comparada as remoções obtidas nas vazões anteriores, que foram todas negativas.
- Estudar o arraste com ar de amônia em temperaturas superiores a 40°C e tempos de processo em termos de dias. Trabalhos anteriores que conseguiram boas porcentagens de remoção deste parâmetro trabalharam em temperaturas altas e tempos de processo grandes.
- Acoplar uma etapa de tratamento dos efluentes gerados pela ozonização catalisada ao final do trabalho, objetivando retirar os metais de transição que foram adicionados ao efluente. Determinados íons metálicos podem apresentar características tóxicas ou efeitos indesejáveis, como o aparecimento de manchas em roupas e sabor ou odor desagradáveis na água, restringindo a aplicação deste tipo de tratamento.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOOD, Alkhafaji R. et al. Pretreatment of nonbiodegradable landfill leachate by air stripping coupled with agitation as ammonia stripping and coagulation–flocculation processes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 15, n. 6, p. 1069-1076, 2013.

ALVES, José Eustáquio Diniz. População, desenvolvimento e sustentabilidade: perspectivas para a CIPD pós-2014. *Revista Brasileira de Estudos de População*, v. 31, n. 1, p. 219-230, 2014.  
<https://doi.org/10.1590/S0102-30982014000100013>

APHA, AWWA; WPCF. *Standards Methods For Examination Of Water And Wastewater* (2005). 21th ed. Amer. Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D. C. USA.

APHA, AWWA; WPCF . *Standards Methods For Examination Of Water And Wastewater* (1992.) 18th ed. Amer. Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D. C. USA.

ASSALIN, Márcia Regina; DA SILVA, Priscila Lima; DURÁN, Nelson. 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, 2006.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000100006>

ASSALIN, Márcia Regina; DURÁN, Nelson. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. *Embrapa Meio Ambiente-Artigo em periódico indexado (ALICE)*, 2006.

BALCIOĞLU, İşıl Akmehtem; ÖTKER, Merih. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Chemosphere*, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00534-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00534-9)

BASSANI, Leandro. Desinfecção de esfluente sanitário por ozônio: parâmetros operacionais e avaliação econômica. 2003. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Beltrán, F. J. et al. Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon. *Ozone: science & engineering*. v. 24, n. 4, p. 227-237, 2002.  
<https://doi.org/10.1080/01919510208901614>

BRASIL. Ministério do Meio ambiente, Conselho Nacional do Meio ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> Acesso em: 29 de abril de 2017.

BRASIL. Ministério do Meio ambiente, Conselho Nacional do Meio ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 29 de abril de 2017.

BRITO, Renata Alves de. Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP na presença de ferro em sistema contínuo. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo.

CANTON, Cristina; ESPLUGAS, Santiago; CASADO, Juan. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, n. 2, p. 139-149, 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00276-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00276-X)

CHERNICHARO, Carlos Augusto Lemos et al. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. PROSAB, 2001.

COLLIVIGNARELLI, Carlo et al. Ammonia stripping from MSW landfill leachate in bubble reactors: process modeling and optimization. *Waste management & research*, v. 16, n. 5, p. 455-466, 1998.

COPAM/CERH-MG - Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais e Conselho Estadual de Recursos Hídricos. Legislação do Meio Ambiente. Deliberação Normativa 01/2008. Belo Horizonte: 2008

COPASA. O Sistema de Esgoto, 2017. Disponível em:<<http://www.copasa.com.br/wps/portal/internet/esgotamento-sanitario/o-sistema-de-esgoto>>. Acesso em: 25 de abril de 2017.

COSTA, Herlane dos Santos. Estudo do comportamento do processo de ozonização como pós-tratamento de efluentes de sistema de tratamento anaeróbio de águas residuárias domiciliares. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo (USP). Escola de Engenharia de São Carlos.

COSTA, José Francisco Neves de Faria. Estudo da influência de partículas sólidas na transferência de massa gás-líquido em reactores multifásicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade do Porto. Porto, Portugal. 2008.

CURTI, Karla Carvalho Fernandes. Estudo comparativo da degradação do inseticida Endosulfan através de: ozônio, fotólise e ozonização fotolítica. 2011. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Da SILVA, Gustavo Henrique Ribeiro; DANIEL, Luiz Antonio. Desinfecção de efluente anaeróbio com o uso de ozônio/cloro. *Eng Sanit Ambient*, v. 20, n. 2, p. 279-288, 2015.  
<https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020000083662>

Di Bernardo, L; Paz, L. P S. Seleção de tecnologias de tratamento de água. São Carlos–SP: Ed. LDiBe, v. 1, p. 1016, 2008.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo. Métodos e técnicas de tratamento de água. Ed. RiMa, v.2, Ed.. 2, p. 1565, 2005.

DONAIRE, Patricia Pulcini Rosvald. Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatálise heterogênea. 2007. Tese de Doutorado. Universidade Estadual De Campinas, Campinas.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual , Office of Water, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1999. Disponível em:  
[nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=2000229L.TXT](http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=2000229L.TXT). Acesso em: 12 de maio de 2017.

Faria, P. C. C; Órfão, J. J. M; Pereira, M. F. R. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: influence of chemical and textural properties. Industrial & engineering chemistry research. v. 45, n. 8, p. 2715-2721, 2006.  
<https://doi.org/10.1021/ie060056n>

FERRAZ, Fernanda de Matos. Recuperação da amônia liberada no processo de air stripping aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo.

GAROMA, Temesgen et al. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. Chemosphere, v. 73, n. 5, p. 825-831, 2008.

GARRAFA, P. Avaliação da qualidade virológica do efluente doméstico tratado e disponibilizado para reuso na cidade de São Paulo. 2009.Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo.  
<https://doi.org/10.11606/T.42.2009.tde-29102009-101726>

HASAR, Halil et al. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate. Journal of Hazardous Materials, v. 171, n. 1, p. 309-317, 2009.

KARGI, Fikret; PAMUKOGLU, M. Yunus. Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. Enzyme and microbial technology, v. 33, n. 5, p. 588-595, 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(03\)00187-X](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(03)00187-X)

KORNMÜLLER, Anja; WIESMANN, Udo. Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics. Water Research, v. 37, n. 5, p. 1023-1032, 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00527-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00527-4)

Lage FILHO, Frederico de Almeida. Avaliação da filtração e ozonização de efluente sanitário primário: aspectos de inativação microbiana e variáveis de ozonização. Química Nova, v. 31, n. 2, p. 312-316, 2008.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000200023>

LAPOLLI, Flávio Rubens et al. Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro. Eng. sanit. ambient, v. 10, n. 3, p. 200-208, 2005.

LEGRINI, Oliveros; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. Chemical reviews, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.  
<https://doi.org/10.1021/cr00018a003>

LIMA, Lêda Maria Oliveira de. Utilização de uma coluna de flotação para remoção de compostos orgânicos da água de produção. 2010. 155 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal

MACEDO, V., Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

MAHMOUD, Amira. Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Remazol B. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Messias, R. A. Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo semi-batelada com reciclo. 2015. 219 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. 5. Ed. McGraw Hill Brasil, 2015. 2008 p.

MORAVIA, Wagner Guadagnin. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. 2010. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

MOURA, Denise Adelina Guimarães. Remoção de amônia por arraste com ar de lixiviados de aterros sanitários. 2008. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Ni, C.-H.; Chen, J.-N.; Yang, P.-Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions. Water science and Technology, v. 47, n. 1, p. 77-82, 2003.  
<https://doi.org/10.2166/wst.2003.0020>

OLIVEIRA, A. S. Tratamento de esgoto pelo sistema de lodos ativados no município de Ribeirão Preto, SP: avaliação da remoção de metais pesados. 2006. 172f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

- Oliveira, I. S. et al. Uso de processos oxidativos avançados (POA's) no tratamento dos resíduos orgânicos gerados nos laboratórios da FAENQUIL. XV COBEQ, 2004
- Paula, L. O. Tratamento de água residuária da atividade automotiva por ozonização convencional e catalítica. 2014. 117p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- 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.
- Polezi, M. Aplicação de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso. 2003. 97p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- RUBLESKE, M. B. et al. Tratamento de lixiviado de aterro de curtume através do processo de air stripping. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 3, p. 295-301, 2015. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2015-281-33142-252928>
- 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.
- Salla, M. R. 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.
- 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. 01-10, 2012.
- SANTOS, Ailton Dias dos. Estudo das possibilidades de reciclagem dos resíduos de tratamento de esgoto da Região Metropolitana de São Paulo. 2003.Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00030-X)
- Setti, A. A, Lima J. E. F. W., Chaves, A. G. M., Pereira I. C. Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 328 p., 2001.
- Silva, A. C.; Dezotti, M.; Sant'Anna, G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. Chemosphere, v. 55, n. 2, p. 207-214, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.013>
- SILVA, Alessandra C. Degradação de corantes em meio salino por ozonização.

- Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SILVA, G. H. R. Formação de aldeídos e trialometanos da desinfecção por ozonização cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário. 2008. 401 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Soares, L. V. Ozonização de esgoto sanitário: estudo da hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de microrganismos indicadores. 2007. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- SOARES, Olívia Salomé Gonçalves Pinto et al. Tratamento em contínuo de efluentes corados por ozonização catalítica. 2006. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- SOUTO, Gabriel D. Lixiviado de aterros sanitários brasileiros: estudo de remoção do nitrogênio amoniacial por processo de arraste com ar (stripping). 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Souza, F. B. Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção. 2009. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; PERALTA-ZAMORA, Patricio; LEAL, Elenise Sauer. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. Química Nova, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300014>
- TUCCI, Carlos EM; HESPAÑOL, Ivanildo; NETTO, Oscar de M. C. Gestão da água no Brasil. Brasília. UNESCO. 156 p., 2001.
- VICTORINO, Célia Jurema Aito. Planeta água morrendo de sede: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- Von Sperling, M. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Efluentes. 4. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Editora UFMG, 2014. 472 p. v.1.
- ZHOU, Hongde; SMITH, Daniel 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.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00196-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00196-7)

# ANEXO A

## METODOLOGIA APLICADA PARA CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO GERADOR DE OZÔNIO E QUANTIFICAÇÃO DE OZÔNIO RESIDUAL NOS FRASCOS LAVADORES

Este método parte do princípio de que o ozônio tem capacidade de liberar iodo em solução de iodeto de potássio (KI) a 2%. Nesse sentido, a solução de iodeto de potássio a 2% é ozonizada e, posteriormente, titulada com solução padrão de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,025 N e solução de amido como indicador.

A seguir, tem-se a explanação do procedimento geral para realização desse ensaio e as fórmulas necessárias para determinar a produção de ozônio.

### Preparo da solução KI (2%):

Esta solução foi feita com dissolução de 20 gramas de iodeto de potássio em um litro de água destilada.

### Preparo da solução de referência (Branco):

Em cada calibração, os dois frascos lavadores de gás eram preenchidos com um litro da solução KI (2%) e a coluna de ozonização com 2,5 litros.

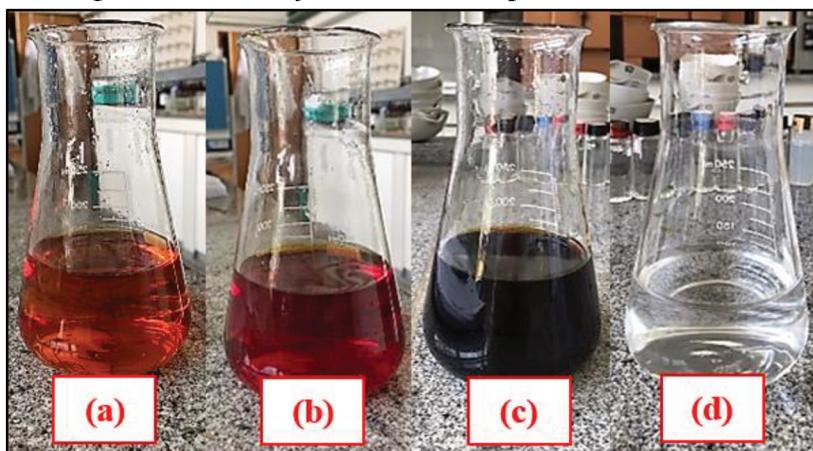
Por meio de 3 erlenmeyers de 250 mL, era coletado 150 mL de solução de cada frasco e da coluna. Cada erlenmeyer recebia um mL de ácido sulfúrico 1N e posteriormente tinha seu conteúdo dividido em três, resultando em três erlenmeyers contendo 50 mL de solução cada um. Havia três brancos para o frasco 1, três brancos para o frasco 2 e três brancos para a coluna, resultando em análises em triplicata. As triplicatas recebiam 5 gotas de solução de amido cada uma e em seguida eram tituladas com solução de tiosulfato de sódio 0,025N até ser observada que a coloração passou de azulada para transparente e era anotado volume gasto de tiosulfato de sódio (Vb).

### Procedimento geral:

Os volumes adotados de KI eram adicionados à coluna de ozonização e aos frascos lavadores. Esses volumes devem ser utilizados durante todo o ensaio. A primeira vazão de ozônio no rotâmetro era ajustada e a ozonização ocorria durante 5 minutos (t).

Após o tempo de contato finalizar, coletava-se 150 mL de amostra ( $V_{am}$ ) da coluna de ozonização e dos frascos lavadores de gás. As amostras eram fixadas com solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 1N, na proporção de 1 mL de  $H_2SO_4$  para cada 150 mL de amostra. Posteriormente, o conteúdo de cada frasco era dividido em três, resultando em três erlenmeyers contendo 50 mL de solução cada um. Havia três brancos para o frasco 1, três brancos para o frasco 2 e três brancos para a coluna, resultando em análises em triplicata. As triplicatas recebiam 5 gotas de solução de amido cada uma e em seguida eram tituladas com solução de tiosulfato de sódio 0,025N até ser observada que a coloração passou de azulada para transparente e era anotado volume gasto de tiosulfato de sódio ( $V_{tio}$ ), conforme ilustra a Figura 44.

Figura 44 - Titulação de iodeto de potássio ozonizado.



Na qual: (a) amostra ozonizada, (b) após adição de ácido sulfúrico, (c) após adição do indicador de amido e  
(d) após titulação .

Fonte: Autora (2018).

Dessa forma, foi possível determinar as produções de ozônio na coluna de ozonização e nos off-gás separadamente, por meio da equação (17).

Esta metodologia foi repetida para as demais vazões de ozônio.

$$P = \frac{N_{tio} \times (V_{tio} - V_b) \times V_{KI} \times 1440}{V_{am} \times t} \quad (17)$$

Na qual: P é a produção de ozônio (gO<sub>3</sub>/h); N é a normalidade do tiosulfato; V<sub>tio</sub> é o volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação da amostra (mL); V<sub>b</sub> é o volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação do branco (mL);

$V_{KI}$  é o volume da solução de iodeto de potássio a 2% adicionado na coluna de ozonização ou no frasco lavador de gás (L);  $V_{am}$  é o volume da amostra (mL); T é o tempo de ozonização (minutos); 1440 é o fator de conversão.

A produção total de ozônio, de acordo com determinada vazão de ozônio, foi calculada pela soma das produções individuais da coluna de ozonização ( $P_{coluna}$ ) e do *off-gas* ( $P_{off\ gas}$ ), por meio da equação (18).

$$P_{TOTAL}(\text{g O}_3/\text{h}) = P_{COLUNA} + P_{OFF-GAS} \quad (18)$$

A partir da produção total de ozônio, pôde-se obter a dosagem de ozônio aplicada em mg/L na coluna de ozonização por meio da equação (19). Cabe ressaltar que esta dosagem se trata de um valor médio da concentração de ozônio durante um certo tempo de contato. Nesse sentido, ensaios com a mesma vazão de ozônio (produção de ozônio), mesmo volume de efluente e tempos de contato diferentes podem ter dosagens de ozônio distintas.

$$D = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60} \quad (19)$$

Na qual: D é a dosagem de ozônio aplicado ou apenas dosagem ou dose (mg/L); P é a produção de ozônio relativa à determinada vazão de ozônio (g O<sub>3</sub>/h); t é o tempo de contato (minutos) e V é o volume ozonizado (L).

Em posse dos valores de produção de ozônio em função da vazão de ozônio aplicada, curvas de correlação foram construídas para essas variáveis. Com os valores do volume de efluente a ser ozonizado (V), da dose de ozônio aplicada (D) e do tempo de contato (t) adotados, determinou-se a produção de ozônio (P) e, por meio da curva de correlação, a vazão de ozônio a ser utilizada durante o ensaio.

#### Valores adotados para calibração do gerador de ozônio:

Os valores a seguir foram utilizados na calibração do gerador de ozônio:

- Volume de KI na coluna de ozonização: 2,5 L
- Volume de KI nos frascos lavadores de gás: 1 L
- Tempo de contato: 5 minutos
- Volume de amostra: 50 mL
- Normalidade do tiosulfato de sódio padronizado: 0,025
- Vazões de ozônio: 30, 60, 90, 120, 180, 210, 240, 270 e 300 L/h
- Chave seletora de tensão: 100% (capacidade máxima de produção de ozônio). O ozonizador operando em capacidade máxima produzirá maior quantidade de ozônio, aumentando a eficiência de remoção de poluentes nos ensaios. Neste trabalho, em função da utilização de um ozonizador com capacidade de produção de ozônio limitada, optou-se por selecionar a capacidade máxima de produção na chave seletora de tensão.

Método de seleção das vazões:

No início dos trabalhos experimentais estava sendo usado um rotâmetro cuja faixa de operação de 200 a 2000 L/h. O objetivo inicial foi encontrar a vazão máxima do gás (L/h) em que se poderia operar sem que houvesse desperdício de ozônio. Nesse sentido, a calibração foi iniciada com a vazão de 1000 L/h, objetivando aumentar a vazão até que fosse percebido a reação de ozônio na solução de KI nos frascos lavadores de gás, o que indicaria que uma parcela do ozônio produzido estaria passando da coluna para os frascos, ou seja, nem todo o ozônio produzido estaria reagindo dentro da coluna, indicando o desperdício.

As calibrações foram feitas aumentando-se a vazão, porém foi percebido que a produção de ozônio não crescia na medida que a vazão aumentava. Dessa forma, o manual do ozonizador foi estudado, chegando-se a conclusão que a pressão de gás oxigênio que entra no ozonizador deveria ser limitada a 1 kgf/cm<sup>2</sup>.

Após o ajuste da pressão de gás na entrada do ozonizador, deu-se continuidade as calibrações, porém foi notada a necessidade de um rotâmetro com maior precisão. Neste sentido, a pesquisadora Vicelma Luiz Cardoso, locada na Faculdade de Engenharia Química da UFU, emprestou um novo rotâmetro em material inoxidável, graduado de 60 a 300 L/h.

# ANEXO B

## RESULTADOS OBTIDOS EM TODOS OS TRATAMENTOS APLICADOS

Tabela 36 - Resultados obtidos na ozonização convencional em pH não corrigido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	$\bar{X}$		1	2	3	$\bar{X}$			1	2	3	$\bar{X}$		1	2	3	$\bar{X}$
60	2,08	0,03	<b>0</b>	8,00	8,00	7,00	7,67	0,00	3,03	3,43	2,89	3,12	0,00	7,95	317,84	320,00	310,00	315,95	0,00	11,30	11,90	12,30	11,83
			<b>5</b>	7,00	6,00	6,00	6,33	17,39	3,02		3,01	3,02	3,26	7,17	329,44	-	273,76	301,60	4,54	29,25	26,95	25,45	27,22
			<b>10</b>	5,00	5,00	6,00	5,33	30,43	2,90	2,80	2,70	2,80	10,16	6,87	260,00	276,08	296,96	277,68	12,11	38,80	44,25	54,12	45,72
			<b>20</b>	4,00	5,00	4,00	4,33	43,48	2,50	2,06	2,10	2,22	28,77	6,58	264,48	260,00	250,00	258,16	18,29	46,80	50,40	49,48	48,89
			<b>40</b>	4,00	4,00	3,00	3,67	52,17	2,09	2,09	2,09	2,09	32,94	5,65	230,00	220,00	210,00	220,00	30,37	47,12	47,16	47,12	47,13
			<b>60</b>	4,00	3,00	3,00	3,33	56,52	2,35	2,38	2,40	2,38	23,74	4,50	200,00	175,00	195,00	190,00	39,86	41,15	40,13	38,27	39,85
120	4,29	1,81	<b>0</b>	10,00	10,00	9,00	9,67	0,00	2,84	2,86	2,92	2,87	0,00	8,01	342,00	345,00	330,00	339,00	0,00	2,20	3,80	1,85	2,62
			<b>5</b>	8,00	8,00	9,00	8,33	13,79	2,24	2,17	2,45	2,29	20,42	7,20	313,00	314,00	343,00	323,33	4,62	17,30	20,70	19,45	19,15
			<b>10</b>	5,00	6,00	6,00	5,67	41,38	2,22	2,20	2,00	2,14	25,52	6,95	319,00	318,00	-	318,50	6,05	39,50	13,35	33,55	28,80
			<b>20</b>	5,00	5,00	5,00	5,00	48,28	1,95	1,94	1,92	1,94	32,60	6,63	245,00	244,00	244,00	244,33	27,93	42,20	42,00	28,75	37,65

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	X̄		1	2	3	X̄			1	2	3	X̄		1	2	3	X̄	
				40	5,00	5,00	4,50	4,83	50,00	1,90	1,71	1,75	1,79	37,82	5,20	225,00	215,00	210,00	216,67	36,09	41,30	-	42,45	41,88
				60	4,00	4,50	4,00	4,17	56,90	1,96	2,03	1,98	1,99	30,74	4,46	175,00	179,00	178,00	177,33	47,69	38,15	36,25	-	37,20
180	5,39	0,99	0	9,00	10,00	10,00	9,67	0,00	3,40	3,51	3,31	3,41	0,00	8,02	316,00	345,00	319,00	326,67	0,00	14,20	0,00	0,00	4,73	
			5	8,00	8,00	10,00	8,67	10,34	2,64	2,86	2,86	2,79	18,20	7,28	300,00	289,00	315,00	301,33	7,76	16,10	19,00	20,25	18,45	
			10	7,00	7,00	6,00	6,67	31,03	2,38	2,65	2,69	2,57	24,46	7,03	287,00	-	294,00	290,50	11,07	31,05	30,20	27,55	29,60	
			20	6,00	6,00	6,00	6,00	37,93	1,81	2,26	2,08	2,05	39,82	6,62	234,00	337,00	285,00	285,33	12,65	50,50	47,50	42,40	46,80	
			40	6,00	6,00	5,00	5,67	41,38	1,74	2,07	1,93	1,91	43,84	5,21	189,00	178,00	175,00	180,67	44,69	51,45	55,45	46,80	51,23	
			60	4,00	4,00	4,00	4,00	58,62	2,18	2,16	2,29	2,21	35,13	4,62	156,00	184,00	-	170,00	47,96	35,40	30,15	45,65	37,07	
240	6,16	1,34	0	8,00	7,00	-	7,50	0,00	2,28	2,23	2,35	2,29	0,00	8,02	346,00	325,00	400,00	357,00	0,00	4,95	0,00	0,65	1,87	
			5	7,00	7,00	-	7,00	6,67	1,31	1,35	1,39	1,35	40,96	7,36	312,00	315,00	351,00	326,00	8,68	9,05	19,10	6,85	11,67	
			10	6,00	5,00	5,00	5,33	28,89	1,13	1,17	1,25	1,18	48,25	7,06	375,00	298,00	286,00	319,67	10,46	23,80	31,25	21,00	25,35	
			20	5,00	5,00	5,00	5,00	33,33	1,01	0,99	0,85	0,95	58,45	6,65	228,00	235,00	255,00	239,33	32,96	37,55	34,65	43,45	38,55	
			40	2,00	5,00	5,00	4,00	46,67	0,94	0,92	1,20	1,02	55,39	5,16	183,00	240,00	179,00	200,67	43,79	26,95	39,20	44,40	36,85	
			60	3,00	3,00	3,00	3,00	60,00	1,22	1,07	1,60	1,30	43,29	4,70	176,00	167,00	173,00	172,00	51,82	26,20	27,90	26,30	26,80	
300	7,15	1,76	0	8,00	8,00	7,00	7,67	0,00	2,86	2,96	3,04	2,95	0,00	7,99	327,30	321,40	339,60	329,43	0,00	0,90	0,50	2,90	1,43	
			5	7,00	6,00	6,00	6,33	17,39	2,49	2,57	2,56	2,54	14,00	7,40	299,50	301,80	327,00	309,43	6,07	18,40	17,15	19,15	18,23	
			10	6,00	6,00	5,00	5,67	26,09	2,20	2,08	2,37	2,22	24,94	7,01	277,00	273,00	277,00	275,67	16,32	35,25	35,20	30,15	33,53	
			20	4,00	6,00	5,00	5,00	34,78	1,63	1,40	1,46	1,50	49,32	6,75	230,00	228,00	230,00	229,33	30,39	48,65	51,50	55,00	51,72	

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X	
				40	4,00	4,00	4,00	4,00	47,83	1,30	1,28	1,25	1,28	56,77	5,28	177,00	177,00	167,00	173,67	47,28	33,20	52,10	49,60	44,97
				60	3,00	3,00	2,00	2,67	65,22	1,65	1,63	1,61	1,63	44,81	4,69	157,00	152,00	158,00	155,67	52,75	38,35	39,10	18,75	32,07

Tabela 37 - Resultados obtidos na ozonização convencional em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
				0	9,00	9,00	10,00	9,33	0,00	3,31	3,32	3,37	3,33	0,00	3,03	325,70	469,00	348,00	380,90	0,00	1,15	1,90	3,35
60	2,08	0,03	5	6,00	5,00	6,00	5,67	39,29	2,23	2,11	2,16	2,17	35,00	3,10	333,00	338,00	364,00	345,00	9,43	4,85	1,30	2,50	2,88
			10	5,00	5,00	5,00	5,00	46,43	2,05	2,06	1,95	2,02	39,40	3,10	318,00	364,00	316,00	332,67	12,66	3,00	3,15	5,90	4,02
			20	4,00	5,00	5,00	4,67	50,00	2,04	1,89	1,92	1,95	41,50	3,05	316,00	313,00	320,00	316,33	16,95	4,40	6,30	12,20	7,63
			40	3,00	3,00	4,00	3,33	64,29	1,89	1,61	2,12	1,87	43,80	3,07	313,00	315,00	307,00	311,67	18,18	8,50	9,90	9,00	9,13
			60	3,00	3,00	3,00	3,00	67,86	1,93	1,87	1,55	1,78	46,50	3,03	315,00	291,00	317,00	307,67	19,23	17,65	17,65	10,85	15,38
			0	-	8,00	7,00	7,50	0,00	2,65	2,65	2,70	2,67	0,00	3,11	317,00	322,00	324,00	321,00	0,00	2,15	2,50	2,30	2,32
120	4,29	1,81	5	-	7,00	5,00	6,00	20,00	1,96	2,22	1,98	2,05	23,00	3,03	310,00	323,00	325,00	319,33	0,52	2,50	2,33	2,37	2,40
			10	-	5,00	4,00	4,50	40,00	-	1,85	1,86	1,86	30,44	2,96	313,00	323,00	315,00	317,00	1,25	3,20	3,50	3,68	3,46
			20	-	4,00	3,00	3,50	53,33	1,52	1,68	1,81	1,67	37,38	2,93	311,00	319,00	315,00	315,00	1,87	5,00	5,20	6,70	5,63
			40	-	3,00	3,00	3,00	60,00	1,44	1,62	1,43	1,50	43,88	2,91	297,00	309,00	309,00	305,00	4,98	7,80	8,20	8,10	8,03

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	X̄		1	2	3	X̄			1	2	3	X̄		1	2	3	X̄
				60	2,00	3,00	2,00	2,33	68,89	1,32	1,16	1,46	1,31	50,75	2,90	252,00	260,00	259,00	257,00	19,94	11,50	12,60	11,89
180	5,39	0,99	0	8,00	7,00	7,00	7,33	0,00	-	2,05	2,09	2,07	0,00	3,13	228,00	220,00	222,00	223,33	0,00	3,10	7,05	6,25	5,47
			5	7,00	6,00	7,00	6,67	9,09	1,46	1,39	1,65	1,50	27,54	3,04	210,00	187,00	192,00	196,33	12,09	11,25	11,30	-	11,28
			10	7,00	6,00	6,00	6,33	13,64	1,23	1,39	1,45	1,36	34,46	3,03	184,00	182,00	197,00	187,67	15,97	13,60	13,95	-	13,78
			20	6,00	5,00	6,00	5,67	22,73	1,26	1,24	1,49	1,33	35,75	3,01	170,00	197,00	188,00	185,00	17,16	14,55	14,45	-	14,50
			40	4,00	3,00	4,00	3,67	50,00	1,50	0,95	1,52	1,32	36,07	2,96	182,00	188,00	175,00	181,67	18,66	16,00	17,50	14,85	16,12
			60	2,00	2,00	2,00	2,00	72,73	0,92	0,77	-	0,85	59,18	2,92	173,00	174,00	180,00	175,67	21,34	19,65	21,40	20,25	20,43
240	6,16	1,34	0	7,00	8,00	7,00	7,33	0,00	2,31	2,13	2,55	2,33	0,00	3,09	302,00	291,00	294,00	295,67	0,00	2,00	2,50	1,65	2,05
			5	5,00	6,00	4,00	5,00	31,82	1,81	1,74	1,66	1,74	25,46	3,03	283,00	289,00	293,00	288,33	2,48	6,25	5,45	6,45	6,05
			10	3,00	3,00	4,00	3,33	54,55	1,95	1,69	1,73	1,79	23,18	2,99	285,00	287,00	279,00	283,67	4,06	5,75	9,30	6,45	7,17
			20	3,00	3,00	3,00	3,00	59,09	1,69	1,59	1,48	1,59	31,90	2,95	284,00	287,00	277,00	282,67	4,40	8,35	9,50	7,00	8,28
			40	2,00	2,00	3,00	2,33	68,18	1,07	1,35	1,19	1,20	48,35	2,92	280,00	274,00	-	277,00	6,31	12,70	12,00	10,75	11,82
			60	1,00	2,00	1,00	1,33	81,82	0,91	0,87	0,88	0,89	61,95	2,90	232,00	230,00	229,00	230,33	22,10	13,50	12,25	11,25	12,33
300	7,15	1,76	0	7,00	8,00	7,00	7,33	0,00	2,36	2,68	2,43	2,49	0,00	3,08	295,00	284,00	289,00	289,33	0,00	4,75	1,10	2,05	2,63
			5	6,00	5,00	5,00	5,33	27,27	2,20	2,15	2,10	2,15	13,65	3,04	273,00	251,00	258,00	260,67	9,91	5,10	3,60	4,90	4,53
			10	4,00	3,00	4,00	3,67	50,00	1,68	1,60	1,62	1,63	34,40	3,02	260,00	270,00	250,00	260,00	10,14	7,15	5,05	3,80	5,33
			20	3,00	2,00	2,00	2,33	68,18	1,40	1,45	1,50	1,45	41,77	2,99	250,00	240,00	241,00	243,67	15,78	6,65	4,15	6,00	5,60
			40	2,50	1,00	2,00	1,83	75,00	1,30	1,22	1,25	1,26	49,53	2,97	221,00	230,00	-	225,50	22,06	6,10	5,20	7,10	6,13

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
				60	1,00	1,00	1,00	1,00	86,36	0,88	0,91	0,89	0,89	64,12	2,95	222,00	225,00	223,00	223,33	22,81	9,10	6,10	10,10

Tabela 38 - Resultados obtidos na ozonização convencional em pH básico. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X	
60	2,08	0,34	0	13,00	13,00	12,00	12,67	0,00	3,66	3,72	3,68	3,69	0,00	9,95	310,00	333,00	371,00	338,00	0,00	3,00	2,25	2,35	2,53	
			5	13,00	14,00	14,00	13,67	-7,89	3,16	3,07	3,04	3,09	16,11	9,10	312,00	316,00	318,00	315,33	6,71	9,40	9,90	10,55	9,95	
			10	10,00	11,00	11,00	10,67	15,79	2,67	2,57	2,84	2,69	26,95	7,50	300,00	302,00	301,00	301,00	10,95	11,50	19,60	15,60	15,57	
			20	9,00	9,00	9,00	9,00	28,95	2,43	1,68	2,24	2,12	42,62	6,89	-	289,00	289,00	289,00	289,00	14,50	32,85	34,25	21,15	29,42
			40	10,00	11,00	11,00	10,67	15,79	2,48	3,04	2,37	2,63	28,58	6,32	201,00	196,00	238,00	211,67	37,38	34,10	40,75	47,50	40,78	
			60	10,00	11,00	11,00	10,67	15,79	2,55	2,78	2,97	2,76	25,04	5,93	129,00	133,00	131,00	131,00	61,24	22,25	24,45	21,90	22,87	
120	4,29	2,31	0	13,00	12,00	13,00	12,67	0,00	3,15	3,28	3,67	3,37	0,00	11,93	333,00	323,00	318,00	324,67	0,00	0,75	1,50	3,25	1,83	
			5	17,00	18,00	17,00	17,33	36,84	3,01	3,07	3,45	3,18	5,65	11,70	-	305,00	303,00	304,00	6,37	4,10	0,00	2,35	2,15	
			10	16,00	16,00	16,00	16,00	26,32	3,05	3,03	3,16	3,08	8,56	11,29	294,00	276,00	-	285,00	12,22	0,00	9,35	6,60	5,32	
			20	15,00	15,00	16,00	15,33	21,05	3,45	3,16	3,42	3,34	0,62	10,22	215,00	230,00	213,00	219,33	32,44	8,25	0,00	8,40	5,55	
			40	17,00	17,00	17,00	17,00	34,21	3,56	3,53	3,68	3,59	-6,60	7,98	162,00	150,00	141,00	151,00	53,49	0,00	16,00	6,90	7,63	
			60	17,00	18,00	18,00	17,67	39,47	3,88	4,03	4,32	4,08	-	21,21	7,83	109,00	94,00	94,00	99,00	69,51	0,30	1,60	0,95	0,95

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
180	5,39	2,87	0	13,00	13,00	13,00	13,00	0,00	2,24	2,21	2,29	2,25	0,00	11,64	348,93	338,20	337,03	341,39	0,00	2,65	4,15	-	3,40
			5	15,00	15,00	16,00	15,33	17,95	2,42	2,49	2,52	2,48	-10,09	11,08	284,00	-	285,96	284,98	16,52	9,60	11,55	10,20	10,45
			10	15,00	15,00	15,00	15,00	15,38	2,49	2,51	2,52	2,51	-11,39	10,39	267,46	264,20	262,30	264,65	22,48	9,40	10,95	16,60	12,32
			20	14,00	14,00	14,00	14,00	-7,69	2,80	2,75	2,72	2,76	-22,60	8,89	210,26	207,60	210,97	209,61	38,60	18,10	15,10	21,95	18,38
			40	16,00	16,00	15,00	15,67	-20,51	2,98	2,92	3,00	2,97	-31,88	7,63	130,42	131,51	127,00	129,64	62,02	8,55	18,90	9,70	12,38
			60	15,00	16,00	15,00	15,33	17,95	3,17	3,18	3,20	3,18	-41,41	7,71	88,42	90,60	96,57	91,86	73,09	3,30	3,40	3,85	3,52
240	6,16	3,17	0	14,00	13,00	15,00	14,00	0,00	3,48	3,50	3,65	3,54	0,00	11,94	325,00	334,00	341,00	333,33	0,00	3,05	2,65	1,40	2,37
			5	15,00	12,00	16,00	14,33	-2,38	1,99	2,06	2,17	2,07	41,49	11,69	299,00	304,00	315,00	306,00	8,20	22,30	13,25	11,50	15,68
			10	9,00	12,00	12,00	11,00	21,43	1,71	1,76	1,84	1,77	50,05	11,28	286,00	290,00	291,00	289,00	13,30	16,80	18,75	15,80	17,12
			20	9,00	6,00	5,00	6,67	52,38	1,53	1,59	1,58	1,57	55,79	10,34	230,00	235,00	232,00	232,33	30,30	16,75	21,80	17,60	18,72
			40	7,00	8,00	6,00	7,00	50,00	1,51	1,54	-	1,53	56,96	8,22	149,00	155,00	152,00	152,00	54,40	13,65	21,00	16,15	16,93
			60	8,00	8,00	9,00	8,33	40,48	1,76	1,57	1,60	1,64	53,62	8,06	105,00	103,00	124,00	110,67	66,80	6,80	4,80	7,70	6,43
300	7,15	3,87	0	10,00	9,00	11,00	10,00	0,00	3,11	3,27	3,24	3,21	0,00	11,85	321,00	317,00	319,00	319,00	0,00	1,50	2,10	-	1,80
			5	10,00	8,00	10,00	9,33	6,67	1,86	1,91	1,96	1,91	40,44	11,65	293,00	303,00	323,00	306,33	3,97	13,50	15,75	-	14,63
			10	6,00	9,00	8,00	7,67	23,33	1,59	1,52	1,59	1,57	51,14	11,22	297,00	311,00	288,00	298,67	6,37	17,75	22,25	-	20,00
			20	5,00	4,00	5,00	4,67	53,33	1,19	1,31	1,27	1,26	60,81	10,22	327,00	228,00	233,00	262,67	17,66	29,75	16,50	-	23,13
			40	3,00	3,00	4,00	3,33	66,67	1,55	1,50	1,52	1,52	52,49	8,20	141,00	136,00	144,00	140,33	56,01	25,45	15,20	-	20,33
			60	1,00	3,00	2,00	2,00	80,00	1,51	1,71	1,52	1,58	50,73	8,16	-	84,00	86,00	85,00	73,35	7,90	-	-	7,90

Tabela 39 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com carvão ativado em pH não corrigido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	$\bar{X}$		1	2	3	$\bar{X}$			1	2	3	$\bar{X}$		1	2	3	$\bar{X}$
60	2,08	1,54	0*	8,00	8,00	8,00	8,00	0,00	3,02	3,98	2,88	3,29	0,00	7,98	319,00	326,00	331,00	325,33	0,00	4,5	4,1	2,9	3,83
			0	56,00	57,00	57,00	56,67	0,00	10,30	10,30	10,01	10,20	0,00	8,63	184,00	178,00	211,00	191,00	41,29	3,15	3,85	3,25	3,42
			5	55,00	52,00	53,00	53,33	5,88	9,22	9,32	9,78	9,44	7,48	7,71	163,00	183,00	168,00	171,33	47,34	1,6	0,5	2,4	1,50
			10	45,00	44,00	43,00	44,00	22,35	9,31	9,24	9,35	9,30	8,85	7,35	127,00	126,00	137,00	130,00	60,04	2,25	4	2,1	2,78
			20	40,00	38,00	37,00	38,33	32,35	8,89	8,68	8,78	8,78	13,92	6,99	87,00	103,00	98,00	96,00	70,49	1,5	2,65	7,4	3,85
			40	31,00	33,00	34,00	32,67	42,35	7,56	6,51	7,89	7,32	28,26	6,96	64,00	67,00	77,00	69,33	78,69	0,65	1,55	2,75	1,65
			60	29,00	28,00	27,00	28,00	50,59	5,97	6,21	6,36	6,18	39,43	6,90	74,00	60,00	51,00	61,67	81,05	3,4	3,75	2,6	3,25
120	4,29	3,28	0*	9,00	8,00	7,00	8,00	0,00	2,58	2,57	2,57	2,57	0,00	7,96	338,00	344,00	339,00	340,33	0,00	2,5	0,45	1,3	1,42
			0	52,00	53,00	53,00	52,67	0,00	9,21	9,32	8,51	9,01	0,00	8,51	-	204,00	205,00	204,50	39,91	3	3,9	3,9	3,60
			5	49,00	48,00	47,00	48,00	8,86	8,78	8,59	8,62	8,66	3,88	7,84	176,00	179,00	175,00	176,67	48,09	12,5	11,35	8,5	10,78
			10	45,00	46,00	47,00	46,00	12,66	7,85	8,21	7,98	8,01	11,09	7,53	169,00	158,00	167,00	164,67	51,62	9,85	23	14,5	15,78
			20	42,00	43,00	40,00	41,67	20,89	7,21	6,89	7,56	7,22	19,90	7,35	122,00	136,00	121,00	126,33	62,88	24,5	28	24,55	25,68
			40	35,00	36,00	34,00	35,00	33,54	5,36	6,89	5,98	6,08	32,58	7,00	73,00	82,00	74,00	76,33	77,57	7,9	9	8,35	8,42
			60	28,00	25,00	23,00	25,33	51,90	4,96	4,87	5,15	4,99	44,60	6,95	71,00	61,00	61,00	64,33	81,10	5,5	5,5	5,5	5,50
180	5,39	3,77	0*	10,00	9,00	8,00	9,00	0,00	3,30	2,92	3,14	3,12	0,00	7,89	332,00	326,00	309,00	322,33	0,00	4,45	4,05	3,3	3,93
			0	57,00	56,00	57,00	56,67	0,00	10,50	10,60	10,60	10,57	0,00	8,50	178,00	191,00	190,00	186,33	42,19	2,75	2,75	3,9	3,13

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	X̄		1	2	3	X̄			1	2	3	X̄		1	2	3	X̄	
				5	55,00	54,00	56,00	55,00	2,94	9,32	8,25	9,35	8,97	15,08	7,59	147,00	139,00	157,00	147,67	54,19	0,7	9,3	4,15	4,72
				10	51,00	51,00	49,00	50,33	11,18	8,24	8,23	8,32	8,26	21,80	7,23	109,00	114,00	112,00	111,67	65,36	0,05	3,3	6,95	3,43
				20	42,00	43,00	45,00	43,33	23,53	7,56	6,89	7,41	7,29	31,04	7,12	66,00	77,00	68,00	70,33	78,18	0,5	1,25	3,3	1,68
				40	35,00	36,00	37,00	36,00	36,47	7,42	6,21	5,89	6,51	38,42	6,92	96,00	51,00	82,00	76,33	76,32	0,3	1,75	2,95	1,67
				60	25,00	22,00	26,00	24,33	57,06	4,59	5,36	5,84	5,26	50,19	7,35	-	-	51,00	51,00	84,18	1,9	0,4	0,9	1,07
				0*	8,00	8,00	7,00	7,67	0,00	2,99	2,96	3,45	3,13	0,00	7,87	334,00	335,00	330,00	333,00	0,00	2,6	2	0,05	1,55
				0	55,00	56,00	56,00	55,67	0,00	10,30	10,30	10,40	10,33	0,00	8,48	172,00	180,00	260,00	204,00	38,74	0,55	0,75	1,25	0,85
				5	50,00	49,00	48,00	49,00	11,98	9,89	9,51	8,65	9,35	9,52	7,59	148,00	150,00	160,00	152,67	54,15	3,7	8,85	5,5	6,02
				10	45,00	42,00	43,00	43,33	22,16	8,75	8,65	8,54	8,65	16,32	7,27	106,00	120,00	114,00	113,33	65,97	7,7	13,95	13,15	11,60
				20	38,00	37,00	39,00	38,00	31,74	7,63	6,25	7,69	7,19	30,42	7,03	70,00	67,00	65,00	67,33	79,78	3,7	2,2	2,35	2,75
				40	35,00	34,00	32,00	33,67	39,52	5,69	6,89	6,21	6,26	39,39	7,03	69,00	57,00	45,00	57,00	82,88	2,95	0,75	0,7	1,47
				60	25,00	23,00	21,00	23,00	58,68	4,63	5,15	4,89	4,89	52,68	7,21	-	-	46,00	46,00	86,19	0,75	3,1	2	1,95
				0*	9,00	8,00	6,00	7,67	0,00	2,33	2,32	2,50	2,38	0,00	8,06	333,00	326,00	323,00	327,33	0,00	2,25	1,2	1,1	1,52
				0	63,00	65,00	64,00	64,00	0,00	11,80	11,70	12,00	11,83	0,00	8,64	185,00	200,00	181,00	188,67	42,36	3,9	3,9	2,75	3,52
				5	57,00	55,00	59,00	57,00	10,94	10,59	9,65	10,26	10,17	14,08	7,66	122,00	119,00	121,00	120,67	63,14	22,45	21	20,8	21,42
				10	51,00	48,00	49,00	49,33	22,92	9,56	9,84	8,23	9,21	22,17	7,39	98,00	104,00	111,00	104,33	68,13	27,7	30,5	30,45	29,55
				20	42,00	41,00	45,00	42,67	33,33	7,45	7,01	6,89	7,12	39,86	7,11	80,00	78,00	88,00	82,00	74,95	11,8	11,1	11,05	11,32
				40	38,00	36,00	35,00	36,33	43,23	5,49	5,48	5,57	5,51	53,41	7,23	34,00	35,00	42,00	37,00	88,70	3,3	3,75	4,25	3,77

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
				60	22,00	20,00	25,00	22,33	65,10	4,56	4,32	4,68	4,52	61,80	7,36	33,00	34,00	31,00	32,67	90,02	5,05	4,2	3,6

Tabela 40 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
60	2,08	0,29	0*	7,00	6,00	6,00	6,33	0,00	1,79	1,75	1,60	1,71	0,00	3,07	304,00	370,00	310,00	328,00	0,00	2,8	2,65	1,2	2,22
			0	15,00	15,00	16,00	15,33	0,00	2,70	2,72	2,75	2,72	0,00	3,91	160,00	156,00	166,00	160,67	51,02	3	3	2,9	2,97
			5	13,00	15,00	15,00	14,33	6,52	0,79	2,51	2,63	1,98	27,42	3,95	136,00	135,00	131,00	134,00	59,15	5,3	4,8	4,8	4,97
			10	14,00	14,00	13,00	13,67	10,87	2,52	2,49	2,51	2,51	7,96	3,98	117,00	114,00	115,00	115,33	64,84	8,25	9,75	10,1	9,37
			20	12,00	12,00	11,00	11,67	23,91	2,35	2,35	2,39	2,36	13,22	3,88	102,00	98,00	91,00	97,00	70,43	12,2	19,25	13,4	14,95
			40	11,00	12,00	10,00	11,00	28,26	2,27	2,15	2,15	2,19	19,58	3,73	90,00	91,00	84,00	88,33	73,07	27,35	33,25	31,7	30,77
			60	9,00	8,00	7,00	8,00	47,83	2,01	2,10	2,08	2,06	24,24	3,56	82,00	80,00	78,00	80,00	75,61	41,15	41,35	39,55	40,68
120	4,29	1,12	0*	8,00	9,00	7,00	8,00	0,00	1,32	1,26	1,36	1,31	0,00	3,07	328,00	309,00	300,00	312,33	0,00	7,4	6,7	6,65	6,92
			0	16,00	16,00	17,00	16,33	0,00	2,81	2,91	2,87	2,86	0,00	5,80	153,00	164,00	153,00	156,67	49,84	7,5	7,2	7,1	7,27
			5	16,00	16,00	15,00	15,67	4,08	2,75	2,74	2,72	2,74	4,42	8,49	132,00	169,00	130,00	143,67	54,00	17,65	18,05	17,9	17,87
			10	15,00	14,00	14,00	14,33	12,24	2,61	2,62	2,68	2,64	7,92	4,84	131,00	121,00	118,00	123,33	60,51	36,8	38,8	36,75	37,45
			20	12,00	13,00	12,00	12,33	24,49	2,59	2,58	2,57	2,58	9,90	4,45	96,00	103,00	102,00	100,33	67,88	53,35	53	54,05	53,47

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	X̄		1	2	3	X̄			1	2	3	X̄		1	2	3	X̄	
				40	10,00	11,00	9,00	10,00	38,78	2,45	2,41	2,39	2,42	15,60	4,14	85,00	86,00	89,00	86,67	72,25	60,1	57,9	56,3	58,10
180	5,39	1,38		60	8,00	7,00	9,00	8,00	51,02	2,20	2,15	2,04	2,13	25,61	3,85	79,00	75,00	73,00	75,67	75,77	63,95	59,7	58,55	60,73
				0*	8,00	10,00	11,00	9,67	0,00	1,35	1,29	1,39	1,34	0,00	3,11	344,00	347,00	332,00	341,00	0,00	4,05	3,95	2,95	3,65
				0	16,00	15,00	17,00	16,00	0,00	2,95	2,97	2,93	2,95	0,00	6,04	173,00	152,00	139,00	154,67	54,64	3,75	1,6	1,85	2,40
				5	14,00	15,00	14,00	14,33	10,42	2,81	2,82	2,77	2,80	5,04	3,95	95,00	96,00	97,00	96,00	71,85	10,05	10,1	7,55	9,23
				10	12,00	12,00	11,00	11,67	27,08	2,95	2,67	2,73	2,79	5,53	3,54	95,00	98,00	94,00	95,67	71,95	29,8	26,9	27,8	28,17
				20	11,00	11,00	10,00	10,67	33,33	2,51	2,58	2,53	2,54	13,86	5,58	92,00	93,00	94,00	93,00	72,73	23,5	33,45	29	28,65
				40	10,00	9,00	8,00	9,00	43,75	2,50	2,46	2,36	2,44	17,28	4,48	91,00	89,00	88,00	89,33	73,80	30,25	31,6	31,05	30,97
240	6,16	1,57		60	8,00	8,00	7,00	7,67	52,08	2,10	2,16	2,05	2,10	28,67	4,37	81,00	82,00	83,00	82,00	75,95	25,35	30,2	25,2	26,92
				0*	11,00	15,00	13,00	13,00	0,00	1,39	1,32	1,43	1,38	0,00	2,99	335,00	342,00	-	338,50	0,00	5,85	5,5	6,85	6,07
				0	17,00	15,00	16,00	16,00	0,00	2,95	3,06	3,02	3,01	0,00	3,95	173,00	151,00	-	162,00	52,14	2,25	1,15	1,45	1,62
				5	14,00	15,00	14,00	14,33	10,42	2,89	2,88	2,86	2,88	4,42	4,01	131,00	134,00	-	132,50	60,86	13,75	11,1	9,05	11,30
				10	12,00	13,00	13,00	12,67	20,83	2,74	2,75	2,82	2,77	7,92	4,10	118,00	120,00	-	119,00	64,84	9	6,3	19,85	11,72
				20	12,00	12,00	12,00	12,00	25,00	2,58	2,61	2,56	2,58	14,27	4,10	104,00	113,00	-	108,50	67,95	9,15	33,8	18,25	20,40
				40	11,00	10,00	9,00	10,00	37,50	2,01	2,48	2,46	2,32	22,93	4,11	81,00	79,00	-	80,00	76,37	25,4	22,85	23,3	23,85
300	7,15	0,74		60	8,00	6,00	7,00	7,00	56,25	2,17	2,08	2,07	2,11	29,95	1,06	75,00	73,00	-	74,00	78,14	11,85	17,95	20,7	16,83
				0*	10,00	9,00	10,00	9,67	0,00	3,60	3,49	3,59	3,56	0,00	3,08	320,00	339,00	336,00	331,67	0,00	0,5	0,35	1,6	0,82
				0	13,00	14,00	15,00	14,00	0,00	3,97	4,10	3,97	4,01	0,00	3,85	170,00	168,00	167,00	168,33	49,25	2,5	4,3	4,5	3,77

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X	
				5	6,00	8,00	5,00	6,33	54,76	2,01	2,04	1,99	2,01	49,83	3,82	155,00	161,00	158,00	158,00	52,36	4	4,2	4,95	4,38
				10	5,00	6,00	4,00	5,00	64,29	1,35	1,47	1,50	1,44	64,12	3,87	152,00	143,00	153,00	149,33	54,97	4,45	4,7	4,9	4,68
				20	4,00	3,00	6,00	4,33	69,05	1,26	1,21	1,28	1,25	68,85	3,90	125,00	126,00	127,00	126,00	62,01	4,25	5	4,3	4,52
				40	4,00	5,00	4,00	4,33	69,05	1,22	1,23	1,25	1,23	69,27	3,85	110,00	118,00	109,00	112,33	66,13	4,5	2,7	4,6	3,93
				60	4,00	4,00	4,00	4,00	71,43	1,15	1,19	1,20	1,18	70,60	3,77	93,00	98,00	102,00	97,67	70,55	4,1	0,55	0,95	1,87

Tabela 41 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com carvão ativado em pH básico. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X	
60	2,08	1,74		0*	8,00	7,00	9,00	8,00	0,00	13,50	13,90	14,50	13,97	0,00	11,74	317,00	327,00	334,00	326,00	0,00	0,9	3,75	3,3	2,65
				0	23,00	24,00	23,00	23,33	0,00	6,07	6,01	6,40	6,16	0,00	11,54	188,00	186,00	190,00	188,00	42,33	1,25	5,15	3,15	3,18
				5	20,00	17,00	19,00	18,67	20,00	4,40	5,20	5,17	4,92	20,08	11,55	154,00	157,00	155,00	155,33	52,35	6,95	7,9	7,7	7,52
				10	16,00	17,00	15,00	16,00	31,43	3,59	3,84	3,99	3,81	38,20	11,45	120,00	137,00	133,00	130,00	60,12	7,65	11,25	11,45	10,12
				20	15,00	15,00	16,00	15,33	34,29	3,51	3,50	3,55	3,52	42,86	11,28	147,00	143,00	144,00	144,67	55,62	15,5	11,75	5,4	10,88
				40	16,00	15,00	14,00	15,00	35,71	3,05	3,03	3,15	3,08	50,05	10,77	121,00	98,00	101,00	106,67	67,28	8,1	11,45	4,3	7,95
				60	14,00	13,00	14,00	13,67	41,43	3,01	2,99	2,89	2,96	51,89	10,32	85,00	83,00	84,00	84,00	74,23	3,95	6,7	4,3	4,98
120	4,29	3,09	0*	8,00	8,00	10,00	8,67	0,00	13,64	14,04	14,65	14,11	0,00	11,96	324,00	339,00	293,00	318,67	0,00	4,55	11,4	11,25	9,07	

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	X̄		1	2	3	X̄			1	2	3	X̄		1	2	3	X̄	
				0	23,00	24,00	23,00	23,33	0,00	6,13	6,07	6,46	6,22	0,00	11,94	182,00	193,00	186,00	187,00	41,32	4,65	8	5,75	6,13
180	5,39	2,17	0*	5	21,00	18,00	19,00	19,33	17,14	5,56	5,25	5,22	5,34	14,10	11,86	142,00	148,00	143,00	144,33	54,71	13,65	13,75	12,5	13,30
				10	16,00	17,00	15,00	16,00	31,43	3,63	3,98	4,03	3,88	37,66	11,77	134,00	129,00	132,00	131,67	58,68	16,05	7,1	11,35	11,50
				20	15,00	18,00	17,00	16,67	28,57	3,55	3,54	3,62	3,57	42,67	11,50	-	101,00	91,00	96,00	69,87	4,3	15,6	9,2	9,70
				40	14,00	13,00	14,00	13,67	41,43	3,18	3,06	3,18	3,14	49,52	10,80	60,00	61,00	58,00	59,67	81,28	9,45	10,4	6,1	8,65
				60	11,00	13,00	12,00	12,00	48,57	2,95	2,78	2,97	2,90	53,39	10,14	39,00	47,00	36,00	40,67	87,24	10,6	7,7	12,95	10,42
				0	8,00	8,00	8,00	8,00	0,00	2,50	2,46	2,55	2,50	0,00	11,71	304,00	314,00	311,00	309,67	0,00	4,69	11,75	11,60	9,35
240	6,16	3,62	0*	0	23,00	24,00	23,00	23,33	0,00	8,18	8,29	8,54	8,34	0,00	11,68	187,00	250,00	196,00	211,00	31,86	4,79	8,25	5,93	6,32
				5	20,00	18,00	20,00	19,33	17,14	6,15	7,30	5,98	6,48	22,31	11,59	148,00	169,00	189,00	168,67	45,53	14,07	14,18	12,89	13,71
				10	14,00	17,00	15,00	15,33	34,29	5,52	5,45	5,31	5,43	34,91	11,46	127,00	133,00	135,00	131,67	57,48	16,55	7,32	11,70	11,86
				20	15,00	16,00	14,00	15,00	35,71	4,69	4,73	4,57	4,66	44,06	11,13	88,00	87,00	93,00	89,33	71,15	6,25	16,08	9,48	10,61
				40	14,00	13,00	14,00	13,67	41,43	3,25	3,59	3,87	3,57	57,18	10,39	52,00	59,00	50,00	53,67	82,67	9,74	10,72	8,29	9,58
				60	11,00	10,00	12,00	11,00	52,86	3,12	2,95	2,98	3,02	63,81	9,81	45,00	41,00	46,00	44,00	85,79	9,81	7,94	6,54	8,10
			0*	7,00	8,00	4,00	6,33	0,00	2,19	1,45	1,80	1,81	0,00	12,04	319,00	324,00	312,00	318,33	0,00	3,55	4,2	4,35	4,03	
				0	30,00	35,00	34,00	33,00	0,00	6,10	7,01	6,59	6,57	0,00	11,99	199,00	206,00	207,00	204,00	35,92	5,75	5,3	2,55	4,53
				5	29,00	28,00	25,00	27,33	17,17	2,18	2,24	2,21	2,21	66,35	11,87	152,00	156,00	178,00	162,00	49,11	10	5,9	11,05	8,98
				10	22,00	23,00	20,00	21,67	34,34	1,61	1,45	1,66	1,57	76,04	11,71	140,00	125,00	127,00	130,67	58,95	9	9,9	9,45	9,45
				20	16,00	15,00	17,00	16,00	51,52	1,54	1,56	1,58	1,56	76,24	11,39	100,00	84,00	105,00	96,33	69,74	6,65	7,1	7,2	6,98

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	X̄		1	2	3	X̄			1	2	3	X̄		1	2	3	X̄	
				40	12,00	11,00	8,00	10,33	68,69	1,32	1,25	1,36	1,31	80,05	10,68	61,00	70,00	54,00	61,67	80,63	5,9	5,75	6,05	5,90
300	7,15	4,13	0*	60	9,00	6,00	8,00	7,67	76,77	1,15	1,25	1,19	1,20	81,78	10,02	35,00	29,00	33,00	32,33	89,84	5,35	5,7	6,15	5,73
				0	44,00	48,00	45,00	45,67	0,00	8,85	9,00	8,97	8,94	0,00	12,07	183,00	188,00	186,00	185,67	36,78	3,95	4,45	3,9	4,10
				5	13,00	12,00	13,00	12,67	72,26	3,06	3,12	3,10	3,09	65,40	11,99	133,00	148,00	152,00	144,33	50,85	6	7,65	7,75	7,13
				10	9,00	11,00	9,00	9,67	78,83	2,19	2,17	2,19	2,18	75,58	11,89	120,00	134,00	111,00	121,67	58,57	5,75	8,2	8,75	7,57
				20	5,00	5,00	8,00	6,00	86,86	1,51	1,50	1,58	1,53	82,89	11,61	69,00	61,00	65,00	65,00	77,87	8,65	10	8,65	9,10
				40	6,00	7,00	7,00	6,67	85,40	1,35	1,51	1,47	1,44	83,86	10,90	30,00	36,00	31,00	32,33	88,99	4,5	5,5	4,95	4,98
				60	5,00	4,00	6,00	5,00	89,05	1,15	1,10	1,14	1,13	87,36	10,24	-	16,00	12,00	14,00	95,23	4,75	4	4	4,25

Tabela 42 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com  $\text{Fe}^{3+}$  em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	X̄		1	2	3	X̄			1	2	3	X̄		1	2	3	X̄	
60	2,08	1,00	0*	0*	7,00	6,00	7,00	6,67	0,00	1,89	1,95	1,83	1,89	0,00	2,42	330,00	340,00	378,00	349,33	0,00	2,15	2,01	2,05	2,07
				0	98,00	96,00	94,00	96,00	0,00	15,90	12,20	12,10	13,40	0,00	2,43	327,80	382,00	337,00	348,93	0,11	2,25	2,1	2,05	2,13
				5	81,00	81,00	81,00	81,00	15,63	10,50	10,00	9,96	10,15	24,23	2,42	305,00	300,00	298,00	301,00	13,84	8,55	4,95	2,2	5,23

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X	
				10	64,00	64,00	64,00	64,00	33,33	9,31	8,82	9,08	9,07	32,31	2,40	290,00	292,00	281,00	287,67	17,65	2,15	3,15	8,3	4,53
120	4,29	2,27	0*	20	51,00	51,00	48,00	50,00	47,92	10,50	11,00	10,50	10,67	20,40	2,36	298,00	274,00	259,00	277,00	20,71	2,25	1,45	8,35	4,02
				40	37,00	35,00	38,00	36,67	61,81	12,90	12,50	12,80	12,73	4,98	2,26	231,00	238,00	220,00	229,67	34,26	0,85	5,8	5,05	3,90
				60	35,00	34,00	35,00	34,67	63,89	10,70	10,80	10,90	10,80	19,40	2,16	187,00	197,00	197,00	193,67	44,56	1,75	5,05	12,9	6,57
			0	8,00	7,00	8,00	7,67	0,00	2,11	2,89	2,54	2,51	0,00	2,35	322,00	325,00	336,00	327,67	0,00	3,58	3,1	2,54	3,07	
				100,00	99,00	101,00	100,00	0,00	11,90	11,80	11,80	11,83	0,00	2,42	314,00	311,00	313,00	312,67	4,58	4,95	0,30	0,95	2,07	
				92,00	91,00	91,00	91,33	8,67	11,40	11,40	11,40	11,40	3,66	2,38	286,00	317,00	299,00	300,67	8,24	1,60	4,80	2,25	2,88	
				81,00	81,00	81,00	81,00	19,00	12,20	11,60	11,70	11,83	0,00	2,36	272,00	-	283,00	277,50	15,31	6,70	5,45	6,00	6,05	
				75,00	74,00	72,00	73,67	26,33	13,90	14,90	13,80	14,20	-20,00	2,65	252,00	259,00	268,00	259,67	20,75	8,05	11,20	4,20	7,82	
				52,00	59,00	58,00	56,33	43,67	17,80	17,60	16,90	17,43	-47,32	2,27	222,00	-	-	222,00	32,25	15,50	19,05	8,15	14,23	
				34,00	33,00	35,00	34,00	66,00	16,10	17,20	18,00	17,10	-44,51	2,19	175,00	184,00	197,00	185,33	43,44	5,95	5,15	5,95	5,68	
180	5,39	2,29	0*	6,00	7,00	8,00	7,00	0,00	3,81	3,25	3,67	3,58	0,00	2,51	302,00	307,00	318,00	309,00	0,00	2,78	4,89	3,56	3,74	
				78,00	79,00	79,00	78,67	0,00	9,45	9,60	8,98	9,34	0,00	2,50	300,00	304,00	315,00	306,33	0,86	5,05	5,85	5,00	5,30	
				70,00	70,00	71,00	70,33	10,59	9,62	8,77	8,32	8,90	4,71	2,46	272,00	303,00	294,00	289,67	6,26	11,35	11,85	11,95	11,72	
				58,00	57,00	52,00	55,67	29,24	7,87	7,84	7,89	7,87	15,80	2,45	298,00	290,00	279,00	289,00	6,47	13,10	15,85	15,35	14,77	
				41,00	45,00	43,00	43,00	45,34	7,77	7,91	9,86	8,51	8,88	2,42	275,00	269,00	272,00	272,00	11,97	25,70	23,70	21,45	23,62	
				32,00	35,00	39,00	35,33	55,08	11,80	11,60	11,60	11,67	-24,87	2,36	232,00	244,00	234,00	236,67	23,41	14,35	20,20	0,00	11,52	
				25,00	26,00	24,00	25,00	68,22	11,30	11,80	13,50	12,20	-30,57	2,26	205,00	199,00	195,00	199,67	35,38	22,85	25,30	23,75	23,97	

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
240	6,16	2,79	0*	8,00	8,00	7,00	7,67	0,00	2,38	2,89	2,73	2,67	0,00	2,51	316,00	360,00	340,00	338,67	0,00	4,45	5,58	6,12	5,38
			0	103,00	102,00	104,00	103,00	0,00	10,80	10,30	10,20	10,43	0,00	2,49	305,00	306,00	358,00	323,00	4,63	5,40	6,45	5,65	5,83
			5	87,00	84,00	83,00	84,67	17,80	8,94	9,05	10,60	9,53	8,66	2,45	287,00	302,00	311,00	300,00	11,42	12,15	15,25	12,45	13,28
			10	72,00	72,00	75,00	73,00	29,13	7,98	8,08	8,68	8,25	20,96	2,44	283,00	300,00	298,00	293,67	13,29	18,60	16,00	13,05	15,88
			20	59,00	63,00	63,00	61,67	40,13	7,80	7,13	7,55	7,49	28,18	2,39	279,00	277,00	-	278,00	17,91	23,35	20,50	32,15	25,33
			40	45,00	48,00	50,00	47,67	53,72	13,00	13,30	13,00	13,10	-25,56	2,34	253,00	-	243,00	248,00	26,77	22,20	16,00	25,95	21,38
			60	25,00	27,00	27,00	26,33	74,43	8,30	8,18	8,75	8,41	19,39	2,24	225,00	206,00	200,00	210,33	37,89	24,90	30,10	22,50	25,83
300	7,15	2,16	0*	8,00	7,00	9,00	8,00	0,00	2,35	2,69	2,87	2,64	0,00	3,10	322,00	330,00	335,00	329,00	0,00	4,31	4,22	2,56	3,70
			0	61,00	59,00	65,00	61,67	0,00	6,46	6,22	5,93	6,20	0,00	3,08	324,00	321,00	329,00	324,67	1,32	5,65	5,70	4,90	5,42
			5	44,00	45,00	46,00	45,00	27,03	5,16	5,19	5,41	5,25	15,31	3,04	296,00	-	292,00	294,00	10,64	12,15	14,10	14,25	13,50
			10	36,00	35,00	32,00	34,33	44,32	4,94	4,95	5,11	5,00	19,40	3,02	286,00	294,00	-	290,00	11,85	18,45	18,20	16,00	17,55
			20	21,00	22,00	25,00	22,67	63,24	5,41	5,40	5,63	5,48	11,66	2,99	290,00	-	275,00	282,50	14,13	22,00	17,00	21,05	20,02
			40	18,00	19,00	21,00	19,33	68,65	5,21	5,34	5,25	5,27	15,10	2,97	268,00	265,00	-	266,50	19,00	27,05	27,20	26,30	26,85
			60	15,00	16,00	18,00	16,33	73,51	5,69	5,50	6,24	5,81	6,34	2,95	244,00	232,00	219,00	231,67	29,58	31,05	33,10	28,50	30,88

Tabela 43 - Resultados obtidos na ozonização catalisada com Mn<sup>2+</sup> em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	$\bar{X}$		1	2	3	$\bar{X}$			1	2	3	$\bar{X}$		1	2	3	$\bar{X}$
'60	2,08	0,42	0*	5,00	5,00	5,00	5,00	0,00	2,16	2,04	2,98	2,39	0,00	3,14	344,00	345,00	362,00	350,33	0,00	2,3	2,22	1,89	2,14
				8,00	7,00	8,00	7,67	0,00	42,70	41,00	41,90	41,87	0,00	3,22	349,00	350,00	345,00	348,00	0,00	25,56	24,89	23,56	24,67
				8,00	8,00	6,00	7,33	4,35	39,20	38,52	35,23	37,65	10,07	2,58	279,00	246,00	272,00	265,67	23,66	9,45	9,95	9,85	9,75
				7,00	8,00	7,00	7,33	4,35	32,21	32,36	33,60	32,72	21,84	2,55	278,00	286,00	271,00	278,33	20,02	10,85	11,1	10,95	10,97
				5,00	6,00	6,00	5,67	26,09	30,10	29,90	29,57	29,86	28,69	2,51	251,00	252,00	259,00	254,00	27,01	11,6	11,45	12,25	11,77
				5,00	5,00	5,00	5,00	34,78	28,56	29,12	28,69	28,79	31,23	2,50	253,00	240,00	259,00	250,67	27,97	12,05	12,25	12,85	12,38
				4,00	4,00	5,00	4,33	43,48	27,80	26,80	26,70	27,10	35,27	2,49	233,00	227,00	244,00	234,67	32,57	12,8	13,35	13,55	13,23
120	4,29	2,09	0*	4,00	5,00	4,00	4,33	0,00	2,02	2,14	2,13	2,10	0,00	2,98	340,00	330,00	335,00	335,00	0,00	0,45	3,3	4,65	2,80
				8,00	4,00	7,00	6,33	0,00	1,98	1,95	1,87	1,93	0,00	3,13	350,00	342,00	371,00	354,33	0,00	27	22,9	24,45	24,78
				2,00	4,00	3,00	3,00	52,63	1,86	1,78	1,75	1,80	7,07	2,44	280,00	324,00	370,00	324,67	8,37	-	5,75	6,05	5,90
				3,00	3,00	3,00	3,00	52,63	1,78	1,69	1,65	1,71	11,72	2,40	266,00	281,00	291,00	279,33	21,17	-	9,05	-	9,05
				1,00	3,00	3,00	2,33	63,16	1,55	1,59	1,61	1,58	18,10	2,43	257,00	291,00	267,00	271,67	23,33	10,85	10	-	10,43
				2,00	1,00	1,00	1,33	78,95	1,42	1,30	1,21	1,31	32,24	2,43	245,00	241,00	285,00	257,00	27,47	10,1	9,1	12,1	10,43
				1,00	1,00	1,00	1,00	84,21	1,15	1,16	1,25	1,19	38,62	2,45	248,00	232,00	233,00	237,67	32,93	13,8	12,9	10,5	12,40
180	5,39	2,33	0*	5,00	4,00	5,00	4,67	0,00	2,18	2,28	2,35	2,27	0,00	3,07	322,00	330,00	333,00	328,33	0,00	2,52	2,9	2,15	2,52
				8,00	6,00	7,00	7,00	0,00	1,54	1,69	1,51	1,58	0,00	3,26	349,00	353,00	336,00	346,00	0,00	2,05	6,4	3,7	4,05

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X	
				5	4,00	1,00	2,00	2,33	66,67	1,48	1,50	1,40	1,46	7,59	2,48	260,00	249,00	264,00	257,67	25,53	0,6	3,1	1,85	1,85
240	6,16	2,75	0*	10	2,00	3,00	2,00	2,33	66,67	1,45	1,32	1,38	1,38	12,45	2,47	254,00	250,00	263,00	255,67	26,11	-	1,7	2,35	2,03
				20	2,00	2,00	2,00	2,00	71,43	1,19	1,15	1,16	1,17	26,16	2,47	239,00	277,00	236,00	250,67	27,55	2,6	2,4	-	2,50
				40	2,00	1,00	1,00	1,33	80,95	1,02	1,07	1,20	1,10	30,59	2,46	234,00	235,00	230,00	233,00	32,66	2,1	3,15	3,15	2,80
				60	1,00	1,00	1,00	1,00	85,71	1,01	0,98	0,87	0,95	39,66	2,45	231,00	233,00	231,00	231,67	33,04	1,65	2,3	2,65	2,20
				0	8,00	9,00	7,00	8,00	0,00	1,27	1,40	1,37	1,35	0,00	3,15	374,00	358,00	-	366,00	0,00	29,15	32,1	32,5	31,25
300	7,15	3,51	5	5	2,00	3,00	4,00	3,00	62,50	1,29	1,24	1,31	1,28	4,95	2,47	267,00	293,00	284,00	281,33	23,13	-	5,8	6,1	5,95
				10	3,00	2,00	2,00	2,33	70,83	1,21	1,28	1,31	1,27	5,94	2,45	312,00	278,00	266,00	285,33	22,04	8,9	9,95	8,2	9,02
				20	1,00	1,00	2,00	1,33	83,33	1,15	1,22	1,25	1,21	10,40	2,45	297,00	260,00	249,00	268,67	26,59	11,85	9,45	-	10,65
				40	1,00	2,00	1,00	1,33	83,33	0,87	0,89	1,07	0,94	29,95	2,44	255,00	242,00	236,00	244,33	33,24	-	-	14,65	14,65
				60	1,00	1,00	1,00	1,00	87,50	0,69	0,79	0,69	0,72	46,29	2,43	238,00	237,00	230,00	235,00	35,79	12	16,5	10,1	12,87
				0*	7,00	6,00	4,00	5,67	0,00	2,00	2,29	2,25	2,18	0,00	3,04	311,00	303,00	295,00	303,00	0,00	1	1,2	2,2	1,47
300	7,15	3,51	0	0	8,00	11,00	10,00	9,67	0,00	1,55	1,34	1,45	1,45	0,00	3,20	321,00	328,00	327,00	325,33	0,00	27,75	25	31,45	28,07
				5	4,00	5,00	7,00	5,33	44,83	1,35	1,27	1,43	1,35	6,68	2,49	224,00	243,00	234,00	233,67	28,18	2,75	3,5	4,5	3,58
				10	6,00	5,00	4,00	5,00	48,28	1,29	1,32	1,31	1,31	9,68	2,54	235,00	247,00	252,00	244,67	24,80	6,5	4	4,4	4,97
				20	4,00	6,00	4,00	4,67	51,72	1,15	1,28	1,32	1,25	13,59	2,50	227,00	233,00	215,00	225,00	30,84	8,5	8	3,85	6,78
				40	3,00	3,00	4,00	3,33	65,52	1,10	1,05	1,01	1,05	27,19	2,47	209,00	231,00	221,00	220,33	32,27	7,45	11,5	13,5	10,82

Q (L/h)	GP (g/h)	GR (g/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
				1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
				60	1,00	1,00	1,00	1,00	89,66	0,85	0,79	0,65	0,76	47,24	2,49	203,00	209,00	205,00	205,67	36,78	9	9,45	16,5

Tabela 44 - Resultados obtidos no arraste de gases com nitrogênio em pH não corrigido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L )				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
		1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
60	0	3,02	3,04	3,05	3,03	0,00	2,32	2,31	2,26	2,29	0,00	7,94	309,00	323,00	297,00	309,67	0,00	5,09	5,51	5,33	5,31
	5	3,01	3,02	3,02	3,02	0,59	2,32	2,31	2,24	2,29	0,23	8,23	327,00	357,00	312,00	332,00	-7,21	5,44	5,57	5,54	5,51
	10	3,00	3,01	3,01	3,01	0,93	2,24	2,26	2,29	2,26	1,36	8,39	305,00	304,00	341,00	316,67	-2,26	5,04	5,43	5,31	5,26
	20	2,99	2,98	2,99	2,99	1,44	2,21	2,23	2,26	2,23	2,71	8,58	302,00	359,00	318,00	326,33	-5,38	5,29	5,35	5,30	5,31
	40	2,97	2,96	2,98	2,97	2,11	2,18	2,21	2,23	2,21	3,85	8,78	315,00	303,00	314,00	310,67	-0,32	5,05	5,28	5,26	5,19
	60	2,96	2,96	2,97	2,96	2,28	2,17	2,18	2,20	2,18	4,98	8,91	316,00	317,00	316,00	316,33	-2,15	5,36	5,17	5,26	5,26
120	0	4,00	4,01	4,02	4,01	0,00	2,33	2,35	2,31	2,33	0,00	7,91	336,00	313,00	330,00	326,33	0,00	6,20	6,55	6,45	6,40
	5	3,97	3,95	3,97	3,96	1,23	2,30	2,28	2,30	2,29	1,55	8,39	320,00	324,00	332,00	325,33	0,31	6,55	5,50	6,70	6,25
	10	3,89	3,92	3,94	3,92	2,36	2,27	2,25	2,27	2,26	2,87	8,60	319,00	324,00	331,00	324,67	0,51	6,35	6,80	6,75	6,63
	20	3,55	3,88	3,86	3,76	6,23	2,25	2,25	2,24	2,25	3,53	8,79	318,00	335,00	333,00	328,67	-0,72	6,50	6,80	6,90	6,73
	40	3,85	3,84	3,85	3,85	4,06	2,22	2,19	2,21	2,21	5,30	9,08	327,00	332,00	325,00	328,00	-0,51	6,85	6,55	6,45	6,62

Q (L/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
		1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
		60	3,83	3,84	3,83	3,83	4,44	2,19	2,21	2,21	2,20	5,52	9,21	320,00	323,00	326,00	323,00	1,02	6,85	6,90	6,55
180	0	5,00	5,00	5,45	5,15	0,00	2,94	2,94	2,96	2,94	0,00	7,96	330,00	339,00	357,00	342,00	0,00	5,30	5,80	5,60	5,57
	5	5,45	5,00	5,00	5,15	0,00	2,91	2,89	2,91	2,91	1,15	8,50	338,00	345,00	348,00	343,67	-0,49	5,70	5,80	4,65	5,38
	10	4,55	4,55	4,09	4,39	14,71	2,87	2,89	2,94	2,90	1,38	8,69	346,00	356,00	356,00	352,67	-3,12	5,75	4,65	4,35	4,92
	20	5,00	2,58	5,00	4,19	18,63	2,83	2,85	2,85	2,85	3,21	8,90	357,00	352,00	354,00	354,33	-3,61	5,05	4,90	4,90	4,95
	40	4,39	4,39	3,79	4,19	18,63	2,81	2,79	2,81	2,81	4,59	9,17	325,00	322,00	321,00	322,67	5,65	4,65	5,80	4,75	5,07
	60	4,39	4,39	4,52	4,43	13,92	2,73	2,67	2,67	2,69	8,49	9,33	350,00	336,00	346,00	344,00	-0,58	4,60	6,00	5,00	5,20
240	0	5,00	5,00	5,38	5,13	0,00	2,84	2,84	2,86	2,85	0,00	7,96	299,00	321,00	309,00	309,67	0,00	6,30	5,70	7,65	6,55
	5	4,87	5,26	5,00	5,04	1,67	2,79	2,80	2,80	2,80	1,81	8,50	323,00	315,00	310,00	316,00	-2,05	6,60	9,80	12,40	9,60
	10	4,87	4,74	4,87	4,83	5,83	2,77	2,69	2,80	2,75	3,39	8,69	338,00	330,00	321,00	329,67	-6,46	7,35	12,10	7,75	9,07
	20	4,74	4,62	4,62	4,66	9,17	2,65	2,55	2,67	2,62	7,92	8,90	322,00	330,00	336,00	329,33	-6,35	9,60	7,70	7,40	8,23
	40	4,49	4,62	4,62	4,57	10,83	2,50	2,51	2,57	2,53	11,31	7,17	331,00	317,00	325,00	324,33	-4,74	8,90	9,15	7,65	8,57
	60	4,36	4,36	4,36	4,36	15,00	2,55	2,55	2,55	2,55	10,41	9,33	323,00	305,00	314,00	314,00	-1,40	7,65	11,15	8,05	8,95
300	0	4,48	4,63	5,07	4,73	0,00	2,48	2,48	2,65	2,53	0,00	7,04	302,00	311,00	301,00	304,67	0,00	8,40	8,55	10,50	9,15
	5	4,78	4,93	4,93	4,88	-3,16	2,73	2,78	2,75	2,75	-8,52	8,10	303,00	299,00	310,00	304,00	0,22	8,70	8,00	7,90	8,20
	10	4,63	4,63	4,48	4,58	3,16	2,49	2,55	2,70	2,58	-1,81	8,43	313,00	314,00	300,00	309,00	-1,42	8,15	9,00	8,45	8,53
	20	4,78	4,78	4,48	4,68	1,05	1,77	2,14	2,34	2,08	17,82	8,67	296,00	323,00	287,00	302,00	0,88	8,65	8,85	8,50	8,67
	40	3,58	3,43	3,58	3,53	25,26	1,85	2,05	1,98	1,96	22,76	9,09	298,00	311,00	321,00	310,00	-1,75	8,60	8,25	7,50	8,12

Q (L/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
		1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
		60	3,58	3,58	3,28	3,48	26,32	1,90	2,05	1,94	1,96	22,59	9,35	298,00	311,00	309,00	306,00	-0,44	9,05	10,50	10,50

Tabela 45 - Resultados obtidos no arraste de gases com nitrogênio em pH ácido. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  
 X̄ é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)				
		1	2	3	X̄		1	2	3	X̄			1	2	3	X̄		1	2	3	X̄	
		60	5,00	7,00	8,00	6,67	0,00	2,10	2,10	2,20	2,13	0,00	3,11	277,00	270,00	307,00	284,67	0,00	5,20	4,95	5,10	5,08
60	5	1,00	5,00	2,00	2,67	60,00	1,80	1,90	1,90	1,87	12,50	3,12	257,00	274,00	302,00	277,67	2,46	4,20	3,25	4,95	4,13	
	10	3,00	2,00	2,00	2,33	65,00	1,60	1,60	1,50	1,57	26,56	3,12	285,00	279,00	279,00	281,00	1,29	4,10	5,30	3,65	4,35	
	20	3,00	2,00	2,00	2,33	65,00	1,80	1,90	1,60	1,77	17,19	3,13	294,00	288,00	266,00	282,67	0,70	3,95	4,40	6,25	4,87	
	40	2,00	2,00	3,00	2,33	65,00	2,00	1,70	2,10	1,93	9,37	3,19	290,00	270,00	304,00	288,00	-1,17	0,59	5,40	5,85	3,95	
	60	4,00	4,00	4,00	4,00	40,00	1,80	1,80	1,70	1,77	17,19	3,21	290,00	266,00	277,00	277,67	2,46	5,60	6,20	5,30	5,70	
	120	0	4,00	5,00	4,00	4,33	0,00	2,00	1,80	1,80	1,87	0,00	3,14	307,00	311,00	312,00	310,00	0,00	4,05	4,00	2,95	3,67
		5	5,00	4,00	4,00	4,33	0,00	1,80	1,70	1,70	1,73	7,14	3,14	310,00	315,00	310,00	311,67	-0,54	2,95	2,15	2,95	2,68
		10	4,00	3,00	3,00	3,33	23,08	1,70	1,90	1,80	1,80	3,57	3,14	317,00	319,00	317,00	317,67	-2,47	3,35	3,40	3,70	3,48
		20	3,00	4,00	4,00	3,67	15,38	1,90	1,80	1,90	1,87	0,00	3,14	310,00	315,00	311,00	312,00	-0,65	3,90	3,55	4,05	3,83
		40	3,00	4,00	4,00	3,67	15,38	1,90	2,00	1,90	1,93	-3,57	3,17	303,00	297,00	313,00	304,33	1,83	4,50	3,50	4,00	4,00
		60	4,00	5,00	5,00	4,67	-7,69	2,00	2,50	2,10	2,20	-17,86	3,16	302,00	336,00	293,00	310,33	-0,11	4,15	4,80	4,10	4,35

Q (L/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
		1	2	3	̄X		1	2	3	̄X			1	2	3	̄X		1	2	3	̄X
180	0	6,00	7,00	7,00	6,67	0,00	3,30	3,00	3,20	3,17	0,00	3,20	305,00	304,00	302,00	303,67	0,00	5,30	5,25	6,05	5,53
	5	5,00	3,00	3,00	3,67	45,00	2,20	2,20	2,30	2,23	29,47	3,19	307,00	303,00	298,00	302,67	0,33	4,50	5,30	5,15	4,98
	10	4,00	3,00	2,00	3,00	55,00	2,00	2,00	2,20	2,07	34,74	3,20	313,00	311,00	318,00	314,00	-3,40	4,80	5,65	5,90	5,45
	20	2,00	3,00	3,00	2,67	60,00	1,90	2,20	2,00	2,03	35,79	3,20	300,00	314,00	294,00	302,67	0,33	5,40	5,75	5,60	5,58
	40	4,00	2,00	3,00	3,00	55,00	1,90	1,80	1,90	1,87	41,05	3,19	310,00	303,00	-	306,50	-0,93	5,60	9,00	5,40	6,67
	60	3,00	3,00	2,00	2,67	60,00	1,80	1,80	1,90	1,83	42,11	3,19	309,00	292,00	311,00	304,00	-0,11	6,35	6,10	6,65	6,37
240	0	3,00	4,00	4,00	3,67	0,00	2,50	2,30	2,60	2,47	0,00	3,20	226,00	220,00	205,00	217,00	0,00	4,40	4,55	7,25	5,40
	5	2,00	2,00	3,00	2,33	36,36	1,90	1,90	1,90	1,90	22,97	3,19	221,00	234,00	228,00	227,67	-4,92	5,30	7,50	7,60	6,80
	10	2,00	2,00	2,00	2,00	45,45	1,60	1,80	1,70	1,70	31,08	3,20	256,00	220,00	224,00	233,33	-7,53	6,80	8,30	7,70	7,60
	20	2,00	1,00	2,00	1,67	54,55	1,70	1,60	1,60	1,63	33,78	3,20	213,00	231,00	210,00	218,00	-0,46	8,50	7,45	6,55	7,50
	40	2,00	1,00	1,00	1,33	63,64	1,60	1,80	1,60	1,67	32,43	3,19	209,00	202,00	212,00	207,67	4,30	7,50	9,90	8,50	8,63
	60	1,00	2,00	1,00	1,33	63,64	1,60	1,50	1,50	1,53	37,84	3,19	195,00	220,00	216,00	210,33	3,07	8,35	8,00	6,60	7,65
300	0	10,00	13,00	13,00	12,00	0,00	3,28	3,64	3,63	3,52	0,00	3,16	313,00	349,00	335,00	332,33	0,00	3,95	5,10	7,25	5,43
	5	11,00	11,00	10,00	10,67	11,11	2,69	2,82	2,80	2,77	21,23	3,20	310,00	308,00	319,00	312,33	6,02	6,85	6,40	6,50	6,58
	10	8,00	10,00	8,00	8,67	27,78	2,16	2,31	2,32	2,26	35,64	3,17	308,00	312,00	317,00	312,33	6,02	6,45	4,80	6,40	5,88
	20	7,00	8,00	8,00	7,67	36,11	1,75	1,62	1,77	1,71	51,28	3,16	308,00	314,00	326,00	316,00	4,91	6,00	6,75	6,25	6,33
	40	6,00	5,00	7,00	6,00	50,00	1,62	1,62	1,54	1,59	54,69	3,18	317,00	313,00	300,00	310,00	6,72	6,75	6,65	6,60	6,67
	60	4,00	4,00	3,00	3,67	69,44	1,57	1,52	1,59	1,56	55,64	3,10	309,00	306,00	308,00	307,67	7,42	6,65	5,80	8,30	6,92

Tabela 46 - Resultados obtidos no arraste de gases com nitrogênio em pH básico. Onde: Q é a vazão, GP é a quantidade de gás produzida pelo ozonizador, GR é a quantidade de gás que reagiu com o efluente e R é a remoção obtida e  $\bar{X}$  é a média dos parâmetros.

Q (L/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
		1	2	3	$\bar{X}$		1	2	3	$\bar{X}$			1	2	3	$\bar{X}$		1	2	3	$\bar{X}$
60	0	4,00	4,00	3,00	3,67	0,00	2,90	2,90	2,90	2,90	0,00	12,24	319,00	320,00	312,00	317,00	0,00	5,00	5,30	5,10	5,13
	5	10,00	7,00	7,00	8,00	-118,18	4,10	4,50		4,30	-48,28	12,26	359,00	332,00	345,00	345,33	-8,94	4,35	5,10	5,45	4,97
	10	9,00	10,00	10,00	9,67	-163,64	4,90	4,50	5,10	4,83	-66,67	12,26	339,00	384,00	358,00	360,33	-13,67	4,35	3,60	5,65	4,53
	20	13,00	11,00	11,00	11,67	-218,18	5,10	5,60	5,70	5,47	-88,51	12,24	356,00	337,00	333,00	342,00	-7,89	0,52	4,50	6,00	3,67
	40	13,00	12,00	14,00	13,00	-254,55	5,50	5,40	5,40	5,43	-87,36	12,26	313,00	315,00	340,00	322,67	-1,79	4,65	4,75	4,65	4,68
	60	16,00	13,00	14,00	14,33	-290,91	5,20	5,30	5,10	5,20	-79,31	12,25	314,00	319,00	314,00	315,67	0,42	4,85	5,15	5,40	5,13
120	0	6,00	6,00	7,00	6,33	0,00	2,90	2,80	3,00	2,90	0,00	11,27	325,00	321,00	356,00	334,00	0,00	3,75	3,95	4,30	4,00
	5	13,00	12,00	12,00	12,33	-94,74	4,70	4,90	4,90	4,83	-66,67	11,28	335,00	342,00	336,00	337,67	-1,10	4,70	5,50	3,85	4,68
	10	11,00	11,00	11,00	11,00	-73,68	5,30	5,40	5,40	5,37	-85,06	11,27	336,00	344,00	339,00	339,67	-1,70	4,65	4,80	4,70	4,72
	20	14,00	15,00	14,00	14,33	-126,32	6,00	6,10	6,00	6,03	-108,05	11,24	338,00	328,00	321,00	329,00	1,50	4,70	4,60	5,10	4,80
	40	13,00	14,00	13,00	13,33	-110,53	6,00	5,80	6,10	5,97	-105,75	11,25	377,00	347,00	381,00	368,33	-10,28	4,65	4,85	4,35	4,62
	60	11,00	12,00	12,00	11,67	-84,21	5,60	5,60	5,70	5,63	-94,25	11,25	370,00	370,00	374,00	371,33	-11,18	4,65	5,00	4,50	4,72
180	0	9,00	10,00	10,00	9,67	0,00	3,50	3,50	3,40	3,47	0,00	11,07	325,00	326,00	317,00	322,67	0,00	4,10	4,70	4,75	4,52
	5	14,00	13,00	14,00	13,67	-41,38	5,50	5,00	5,20	5,23	-50,96	11,07	351,00	361,00	340,00	350,67	-8,68	4,35	5,00	4,70	4,68
	10	12,00	13,00	13,00	12,67	-31,03	5,20	5,70	5,30	5,40	-55,77	11,05	367,00	347,00	344,00	352,67	-9,30	4,75	4,50	4,65	4,63
	20	11,00	12,00	12,00	11,67	-20,69	5,20	5,10	5,20	5,17	-49,04	11,03	337,00	343,00	353,00	344,33	-6,71	4,85	4,50	4,45	4,60

Q (L/h)	T	Cor (mg Pt-Co/L)				R (%)	Turbidez (UNT)				R (%)	pH	DQO (mg/L)				R (%)	Amônia (mg/L)			
		1	2	3	X̄		1	2	3	X̄			1	2	3	X̄		1	2	3	X̄
		40	12,00	12,00	11,00	11,67	-20,69	4,60	4,70	4,70	4,67	-34,62	11,01	320,00	325,00	339,00	328,00	-1,65	3,95	3,95	4,40
240	60	10,00	11,00	10,00	10,33	-6,90	4,20	4,60	4,40	4,40	-26,92	11,00	322,00	366,00	327,00	338,33	-4,86	4,55	3,75	5,00	4,43
	0	5,00	7,00	7,00	6,33	0,00	3,30	3,20	3,60	3,37	0,00	11,04	323,00	324,00	338,00	328,33	0,00	4,70	5,05	4,60	4,78
	5	15,00	14,00	15,00	14,67	-131,58	5,20	5,30	5,10	5,20	-54,46	11,10	324,00	337,00	342,00	334,33	-1,83	5,30	5,25	5,00	5,18
	10	15,00	15,00	16,00	15,33	-142,11	5,50	5,60	5,10	5,40	-60,40	11,11	335,00	340,00	333,00	336,00	-2,34	4,80	5,25	4,90	4,98
	20	17,00	16,00	16,00	16,33	-157,89	6,40	6,40	6,40	6,40	-90,10	11,10	327,00	334,00	333,00	331,33	-0,91	4,80	5,15	4,90	4,95
	40	14,00	14,00	14,00	14,00	-121,05	5,80	5,90	5,90	5,87	-74,26	11,10	323,00	327,00	312,00	320,67	2,34	5,10	5,10	5,25	5,15
300	60	12,00	12,00	12,00	12,00	-89,47	6,30	6,30	6,10	6,23	-85,15	11,06	328,00	330,00	337,00	331,67	-1,02	5,25	3,95	4,85	4,68
	0	8,00	7,60	8,00	7,87	0,00	3,31	3,16	3,08	3,18	0,00	11,72	268,00	348,00	300,00	305,33	0,00	3,20	3,40	3,40	3,33
	5	7,20	7,20	6,80	7,07	10,17	2,74	2,67	2,74	2,72	14,57	11,75	270,00	268,00	260,00	266,00	12,88	3,75	2,05	2,85	2,88
	10	6,80	6,40	6,40	6,53	16,95	2,67	2,71	2,71	2,69	15,35	11,77	250,00	-	275,00	262,50	14,03	3,95	3,70	2,90	3,52
	20	6,40	5,60	6,00	6,00	23,73	2,22	2,11	2,14	2,16	32,28	11,78	250,00	290,00	241,00	260,33	14,74	4,05	3,60	4,00	3,88
	40	4,40	4,40	4,80	4,53	42,37	1,58	1,58	1,54	1,57	50,79	11,78	299,00	222,00	223,00	248,00	18,78	2,60	3,80	3,55	3,32
	60	4,00	3,60	4,00	3,87	50,85	1,28	1,24	1,20	1,24	61,02	11,79	215,00	219,00	212,00	215,33	29,48	2,55	2,80	4,30	3,22