

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA - UFU
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS - ICIAG
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

**TRATAMENTO DE EFLUENTE SANITÁRIO SINTÉTICO POR MEIO DA
OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA**

Camila Marques Alves Aguiar

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

Camila Marques Alves Aguiar

**TRATAMENTO DE EFLUENTE SANITÁRIO SINTÉTICO POR MEIO DA
OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Uberlândia, como parte das
exigências da graduação em Engenharia Ambiental,
para obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientador

Prof. Dr. Marcio Ricardo Salla

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

Camila Marques Alves Aguiar

**TRATAMENTO DE EFLUENTE SANITÁRIO SINTÉTICO POR MEIO DA
OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Uberlândia, como parte das
exigências da graduação em Engenharia Ambiental,
para obtenção do título de Engenheira Ambiental.

APROVADO em _____ de _____ de 2019.

Marcio Ricardo Salla – Docente FECIV

UFU

André Luiz de Oliveira – Docente FECIV

UFU

Ismarley Lage Horta Moraes– Docente FECIV

UFU

Prof. Dr. Marcio Ricardo Salla
FECIV-UFU
(Orientador)

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

TRATAMENTO DE EFLUENTE SANITÁRIO SINTÉTICO POR MEIO DA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

CAMILA MARQUES ALVES AGUIAR¹, ANDRESSA DE MOURA SILVA¹;
MARIA ZIZI MARTINS MENDONÇA²; MARCIO RICARDO SALLA³

¹Graduanda em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Uberlândia

²Mestre PPGEC Universidade Federal de Uberlândia

³Prof. Dr. na Universidade Federal de Uberlândia

RESUMO

O trabalho apresenta a aplicação de processos oxidativos avançados envolvendo o ozônio por meio da ozonização catalítica heterogênea com carvão ativado e catalítica homogênea com Fe^{3+} e Mn^{2+} na porcentagem de remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO), cor verdadeira, turbidez, concentração de amônia e variação do pH do efluente sanitário sintético. Os ensaios foram realizados em pH real do efluente, em pH ácido e em pH básico, para o catalisador carvão ativado e pH ácido para os catalisadores Fe^{3+} e Mn^{2+} . Os parâmetros analisados foram DQO, cor, turbidez, variação de pH e concentração de amônia para as vazões de gás ozônio de 60, 120, 180, 240 e 300 L/h nos tempos de contato de 0, 5, 10, 20, 40 e 60 minutos. As melhores remoções ocorreram utilizando o catalisador carvão ativado em pH básico na vazão de 300L/h e tempo de contato do processo de 60 minutos na remoção de cor, turbidez e DQO do efluente sintético apresentando remoções da ordem de 89%, 87% e 95% respectivamente, mostrando-se bastante satisfatório. Considerando os catalisadores em pH ácidos, a melhor remoção de cor foi do Mn^{2+} , atingindo eficiência de 89%, seguido Fe^{3+} com 74% e carvão ativado com 71%. A melhor remoção de turbidez foi do carvão ativado com 70% de eficiência, seguido pelo Mn^{2+} com 47%. Observou-se que a ozonização promoveu a redução do pH durante os ensaios realizados e também foi possível constatar a variação da amônia ao longo do tempo de contato.

Palavras chaves: Ozonização catalítica, carvão ativado, efluente sanitário sintético, ozônio.

1. INTRODUÇÃO

Devido à rápida urbanização, as atividades antrópicas tiveram impacto significativo sobre o meio ambiente (WANG et al, 2008). A enorme descarga de águas residuais municipais e a drenagem urbana dos rios, tem resultado em efeitos mais pronunciados na qualidade da água nessas áreas. Isso, por sua vez, afeta o ambiente aquático e a agricultura e, portanto, os seres humanos que residem nestes locais (SABRY et al., 2015).

As águas residuárias domésticas tem origem principalmente de residências, edifícios comerciais e instituições que possuam instalações que contenham banheiros, cozinha ou lavanderia. Sua composição é essencialmente água de banho, urina, fezes, papel, restos de comida, produtos de limpeza e águas de lavagem (JORDÃO & PESSÔA, 2011). De maneira geral a água constitui 99,9% do esgoto bruto, a parcela restante é composta por sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, além de microrganismos remanescentes (VON SPERLING, 2005).

Diante da pequena quantidade de água superficial facilmente disponível para uso, os tratamentos do esgoto bruto que possibilitem 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).

De acordo com Glaze et al. (1987), muitos estudos têm focado em melhorar a eficiência de conhecidas tecnologias de tratamento do esgoto ou reduzir custos, fundindo-as com métodos mais sustentáveis e ecológicos. A aplicação de diferentes tecnologias com o título geral de Processos de Oxidação Avançada (POAs) é um destes métodos .

Segundo Beltran et al.(2007) e Herrera et al. (2014), ao contrário da aplicação de tecnologias de descontaminação, tais como: adsorção, coagulação, floculação, sedimentação, biofiltração e *gas stripping*, que muitas vezes deslocam a poluição da água para outro meio, a utilização de POA leva à decomposição e mineralização de contaminantes em água por geração *in situ* de reagentes oxidantes ativos, tais como radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), superóxido (O_2) e ozônio (O_3). Essas espécies oxidativas atacam os poluentes existentes na água e os oxidam gradualmente.

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 (SALLA, 2012; SOARES, 2007).

Em uma tentativa de aumentar a eficiência do processo de ozonização utilizando ozônio, principalmente quanto à mineralização da carga orgânica, a ozonização catalítica (homogênea ou heterogênea) tem sido apontada na literatura especializada, como a atual tendência de aplicação do processo de ozonização (PARK, 2004).

Dentre os tipos de ozonização catalítica que têm sido aplicados à catálise homogênea, Fe^{3+} e Mn^{2+} ganharam atenção significativa devido ao seu bom desempenho catalítico, tendo muitos estudos voltados para os efeitos de degradação de poluentes orgânicos (LAN et al., 2013; HOU et al., 2013; MARTINS e QUINTA FERREIRA, 2009; XIAO et al., 2008).

Entre os catalisadores mais amplamente utilizados na ozonização catalítica heterogênea está o carvão ativado (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010). Segundo Faria *et al.* (2006), o carvão ativado atua como catalisador na decomposição do ozônio em espécies radicalares, acelerando significativamente este processo. Atualmente, os processos de ozonização e tratamento biológico em carvão ativado já são aplicados no tratamento de água de vários municípios com resultados satisfatórios (MOCHIDZUKI & TAKEUCHI, 1999).

Portanto, o presente trabalho visou quantificar a eficiência na utilização ozonização catalítica utilizando Carvão Ativado, Fe^{3+} e Mn^{2+} . Nesse contexto, foi avaliada a capacidade oxidativa da ozonização na presença dos catalisadores Carvão Ativado (CA), Ferro (Fe^{3+}) e Manganês (Mn^{2+}) para diferentes valores de pH, utilizando cor verdadeira, turbidez, pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Amônia como parâmetros de análise.

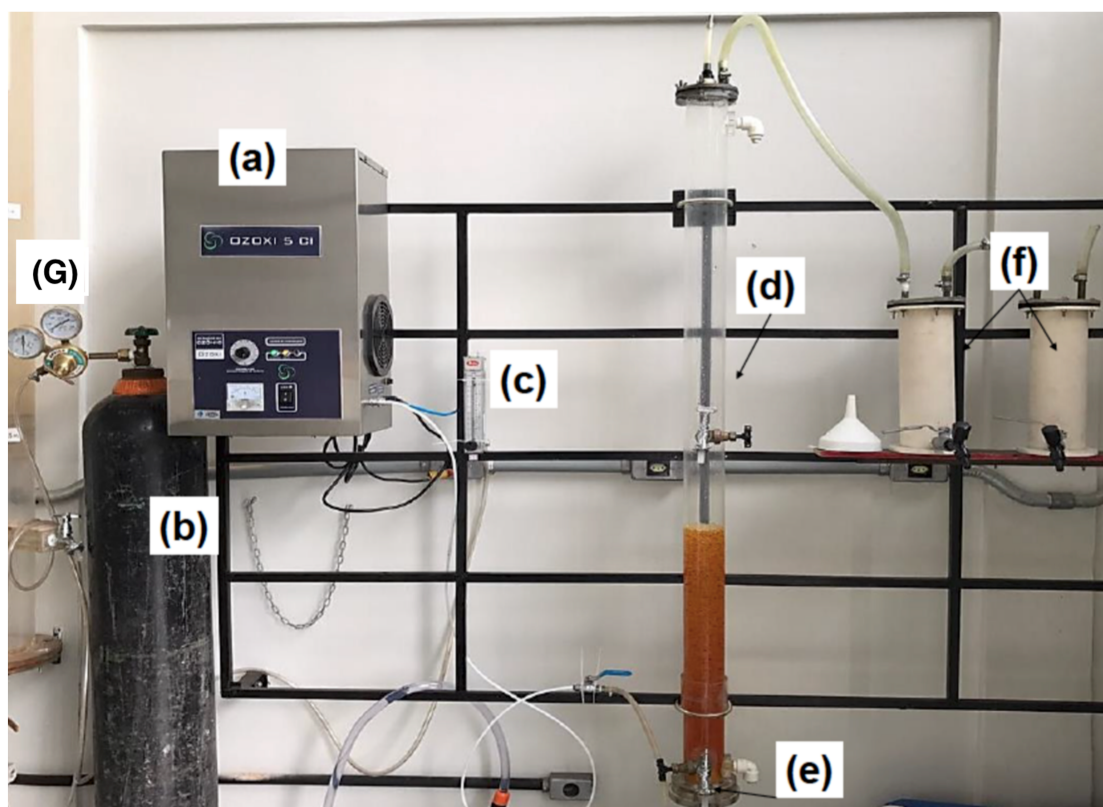
2. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido na Faculdade de Engenharia Civil (FECIV) da Universidade Federal de Uberlândia – UFU, no Laboratório de Saneamento (LABSAN), que conta com um equipamento gerador de ozônio alimentado por um cilindro de oxigênio.

2.1 Aparato Experimental

O aparato experimental utilizado evidenciado na Figura 1 é composto por um equipamento ozonizador (a), cilindro de gás (b), rotâmetro (c), coluna de ozonização (d), difusor microporoso (e), dois frascos lavadores de gás (*off-gas*) (f) e um manômetro (G).

Figura 1: Aparato experimental utilizado.



Fonte: Autora 2019.

O gerador de ozônio (a) utilizado neste trabalho, é fabricado pela empresa nacional OZOXI®. O gerador de ozônio era 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 vai de 0 a 1 Ampere. O ozonizador era abastecido por um cilindro (b) com oxigênio 99% puro. De acordo com as calibrações, a produção máxima foi de 7,15 g O₃/h, segundo o fabricante este equipamento pode chegar a produzir até 10 g O₃/h. A pressão do gás oxigênio que entrada do ozonizador foi limitada a 1 kgf/cm² pelo manômetro (g).

O rotâmetro inoxidável (c), graduado de 60 L/h até 300 L/h, tinha como objetivo fixar a vazão de entrada de gás ozônio desejada. Este rotâmetro é da marca DWYNER, modelo RMB-50D-SSV.

A coluna de ozonização (d), foi construída em acrílico transparente a partir de um tubo de 1,5 m de altura, 100 mm de diâmetro interno e 5mm de espessura. Esta coluna apresentava 2 pontos intermediários de coleta de amostras intermediários. A base da coluna de ozonização possuía uma tampa em acrílico flagelada e era presa por parafusos em aço-inox de 1/4”.

Na base da coluna havia uma entrada de ar e um difusor de ar (e), confeccionado em plástico microporoso, que possui poros de 20µm, para vazão de ar de até 3m³/h, 75mm de diâmetro em sua base e 70mm de altura. Este difusor de ar promovia a geração de bolhas ascensionais de ozônio.

Os frascos lavadores de gás (f) submergiam o ozônio que saía da coluna de ozonização em uma solução de iodeto de potássio a 2%. Na reação química que ocorre entre a solução de iodeto de potássio e o gás ozônio a molécula de ozônio é quebrada em oxigênio puro e um átomo de oxigênio.

2.2 Metodologia para determinação da produção de ozônio

Para determinar a produção do gerador de ozônio em gO₃/h foi utilizado o método iodométrico, elucidado no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

2.3 Caracterizando o Efluente Sanitário Sintético

O substrato sintético com composição similar à do esgoto sanitário foi preparado de acordo com os procedimentos descritos por Torres (1992) apud Oliveira (2001). Cada constituinte teve sua concentração de massa calculada estequiometricamente, para uma DQO em torno de 580 mg/L. Além desses compostos, também foi adicionado ao efluente sintético, 25mg/L de ureia para o

aumento da concentração de nitrogênio e 200 mg/L de bicarbonato de sódio para a correção do pH. A Tabela 1 apresenta a concentração dos constituintes do efluente sintético.

Tabela 1: Concentração dos constituintes do substrato sintético.

Constituinte	Concentração (mg/L)	Observações
Extrato de Carne	208	-
Glicose	36	-
Amido Comercial	112	Dissolvido em fervura por 5 min
Óleo de Soja	0,055	Emulsionado com 3 gotas de detergente
Soluções de Sais	5	-

Fonte: Autora (2019).

O efluente sintético foi produzido logo antes de cada ensaio, em baldes plásticos, na temperatura ambiente, sendo utilizado água do sistema de abastecimento.

As características do efluente sintético variaram de ensaio para ensaio, afetadas por condições como: temperatura, umidade e pequenas alterações durante as pesagens dos componentes.

2.4 Ozonização Catalítica Heterogênea e Homogênea

Os ensaios para o estudo da ozonização catalítica heterogênea com carvão ativado do efluente sintético foram realizados para efluentes com pH ácido, básico e neutro, para vazões de gás 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. Devido às características físicas do carvão ativado em pó que confere cor aparente e turbidez ao efluente, o tempo de contato zero foi analisado sem a adição do catalisador (tempo 0*) e após a adição do mesmo (tempo 0). As amostras contendo carvão ativado passaram por um processo de filtração, ao final da ozonização, para remover o catalisador para que não houvesse interferências nas análises.

Com o objetivo de contemplar a ozonização catalítica heterogênea estudou-se os efeitos da adição de carvão ativado em pó ao esgoto sintético, na proporção 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.

Na ozonização catalítica homogênea houve adição dos catalisadores Fe^{3+} e Mn^{2+} . Nesta etapa, 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. No estudo da ozonização catalítica pela adição do íon metálico Mn^{2+} , foi adicionado ao efluente sintético sob a forma de sal solúvel, a quantidade de 50 mg/L do sal $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, não sendo necessário a purificação do composto para sua utilização. Esta concentração refere-se ao íon metálico livre, após cálculos estequiométricos, foi aplicado ao efluente 153,82 mg/L de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

No estudo da ozonização catalítica pela adição do íon metálico Fe^{3+} , foi adicionado ao efluente sintético sob a forma de sal solúvel, a quantidade de 50 mg/L do sal FeCl_3 , não sendo necessário a purificação do composto para sua utilização. Esta concentração refere-se ao íon metálico livre, sendo assim, após cálculos estequiométricos, foi aplicado ao efluente 145,2 mg/L de FeCl_3 .

Neste estudo, aplicou-se o pH ácido para averiguar o comportamento deste catalizador no meio. Após as amostras serem coletadas, elas foram filtradas em papel de filtro qualitativo para remoção do catalisador. O pH do efluente foi acidificado adicionando H_2SO_4 aos poucos, fazendo a medição com o pHmetro, até atingir o pH desejado. A alcalinização da solução é feita adicionando NaOH , seguindo os mesmos passos da acidificação.

2.5 Parâmetros Monitorados

Os parâmetros monitorados foram cor, turbidez, pH, DQO e amônia. Todos os ensaios físico-químicos de qualidade foram executados no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, da Universidade Federal de Uberlândia, de acordo com a NBR 9898 de 1987, conforme Tabela 2. As amostras foram coletadas na quantidade de 200 mL de acordo com o tempo de contato e analisadas em triplicata.

Tabela 2 - Parâmetros, metodologia e equipamentos utilizados para execução dos ensaios físico-químicos nas amostras.

Parâmetros	Unidade	Método de Análise	Equipamentos
pH	-	Potenciométrico 4500-H ⁺ (APHA, 2012)	Phmetro digital microprocessado
DQO	mg O ₂ /L	Colorimétrico por refluxo fechado 5220 D (APHA, 2012)	Bloco digestor de DQO espectrofotômetro UV-VIS
Turbidez	UNT	Nefelométrico 2130 B (APHA, 2012)	Turbidímetro digital
Cor Verdadeira	uC	Espectrofotométrico 2120 C (APHA, 2012)	Espectrofotômetro UV-VIS
Amônia	mg N/L	Colorimétrico 4500 - NH ₃ C (APHA, 2012)	Espectrofotômetro UV VIS

Fonte: Autora (2019).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ozonização Catalisada heterogênea com Carvão Ativado

Devido às características físicas do carvão ativado que confere cor aparente e turbidez ao efluente, o tempo de contato zero foi analisado sem a adição do catalisador (tempo 0*) e após a adição de 2g/L do mesmo (tempo 0).

A porcentagem de remoção dos parâmetros de cor e turbidez foram calculadas em 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 catalítica nos três pH estudados são mostradas nas Tabela 3, 4 e 5 cujos dados correspondem aos valores médios obtidos das análises em triplicata.

Tabela 3 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização catalisada com carvão ativado em pH não corrigido (valores médios).

Vazão (L/h)	Cor verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (NTU)	pH	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
60	8,00	3,29	7,98	325,33	3,83
120	8,00	2,57	7,96	340,33	1,42
180	9,00	3,12	7,89	322,33	3,93
240	7,67	3,13	7,87	333,00	1,55
300	7,67	2,38	8,06	327,33	1,52
Média	8,00	3,12	7,96	327,33	2,45
Desvio Padrão	0,55	0,40	0,08	7,12	1,31

Fonte: Autora (2019).

Tabela 4 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido (valores médios).

Vazão (L/h)	Cor verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (NTU)	pH	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
60	6,33	1,71	3,07	328	2,22
120	8,00	1,31	3,07	312,33	6,92
180	9,67	1,34	3,11	341,00	3,65
240	13,00	1,38	2,99	338,50	6,07
300	9,67	3,56	3,08	331,67	0,82
Média	9,67	1,38	3,07	331,67	3,93
Desvio Padrão	2,47	0,96	0,04	11,31	2,56

Fonte: Autora (2019).

Tabela 5 - Características físico-químicas do efluente bruto utilizado na ozonização convencional catalisada com carvão ativado em pH básico (valores médios).

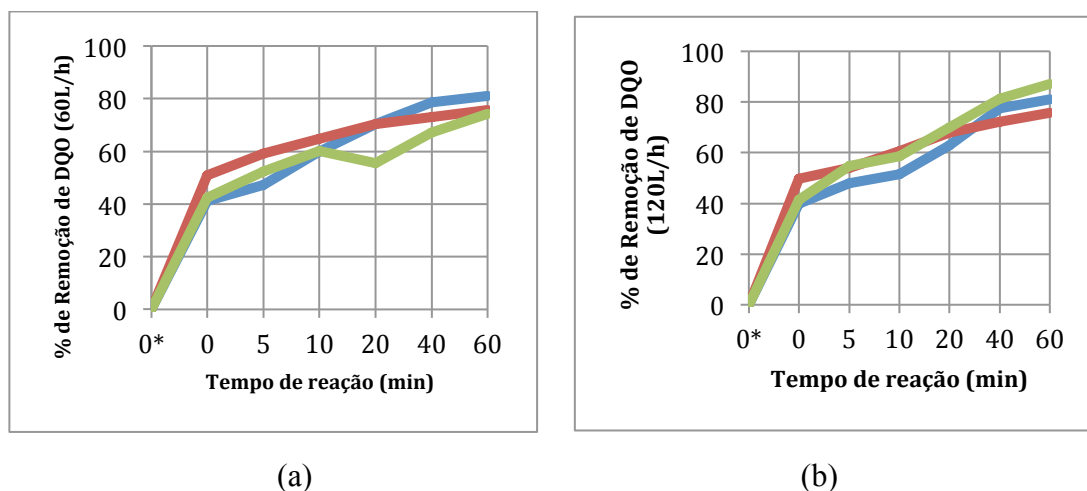
Vazão (L/h)	Cor verdadeira (mg Pt-Co/L)	Turbidez (NTU)	pH	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)
60	8,00	13,97	11,74	326	2,65
120	8,67	14,11	11,96	318,67	9,07
180	8,00	2,50	11,71	309,67	9,35
240	6,33	1,81	12,04	318,33	4,03
300	6,33	2,49	12,10	293,67	3,90
Média	8,00	2,5	11,96	318,33	5,80
Desvio Padrão	1,07	6,45	0,18	12,39	3,16

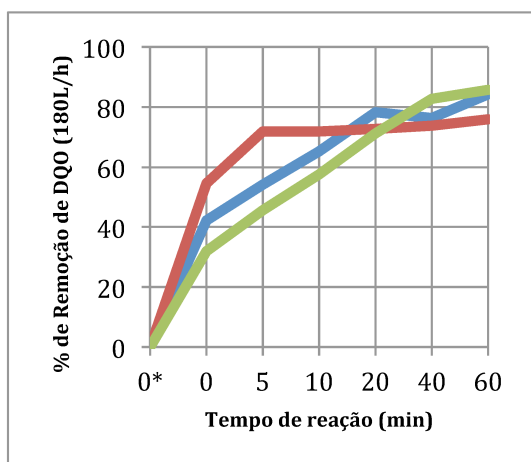
Fonte: Autora (2019).

3.1.1. DQO

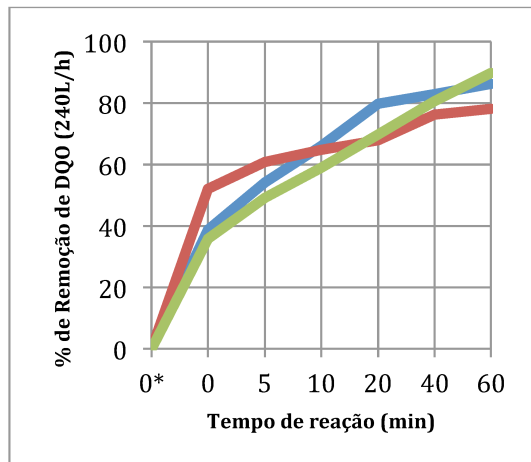
A Figura 2 relaciona as remoções de DQO obtidas na ozonização catalisada com carvão ativado, durante os tempos de processo avaliado, para cada uma das vazões empregadas e para os três pH estudados.

Figura 2 - Eficiência de remoção de DQO 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.

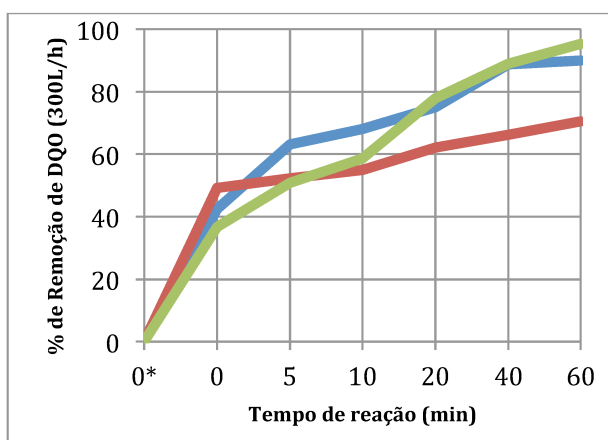




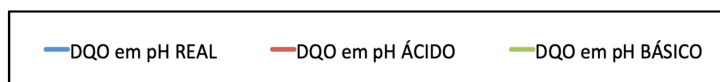
(c)



(d)



(e)



Fonte: Autora (2019).

O aumento da vazão promoveu uma maior 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. Maiores vazões obtiveram maiores remoções finais de DQO.

A maior remoção obtida na ozonização catalítica ocorreu na vazão 300L/h. Em pH básico a remoção foi de 95,23%. Em pH não corrigido a maior remoção foi de 90,2% e em pH ácido de 70,5%. De acordo com Béltran et al. (2002), a presença de carvão ativado no meio reacional acelera a decomposição do ozônio em radical hidroxila, para valores maiores que 6.

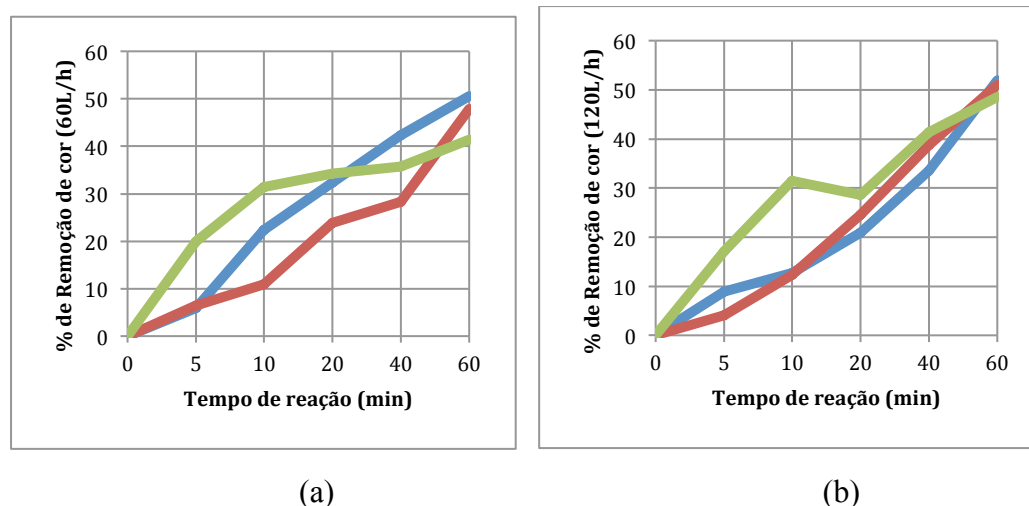
Cerca de metade da remoção de DQO alcançada em cada vazão deve-se apenas a adição de carvão ativado ao efluente, com tempo de processo de ozonização igual a zero. Isso se deve ao fato de o carvão ativado ter um alto poder de adsorção. Pinheiro (2014) constatou a alta capacidade adsortiva do carvão ativado.

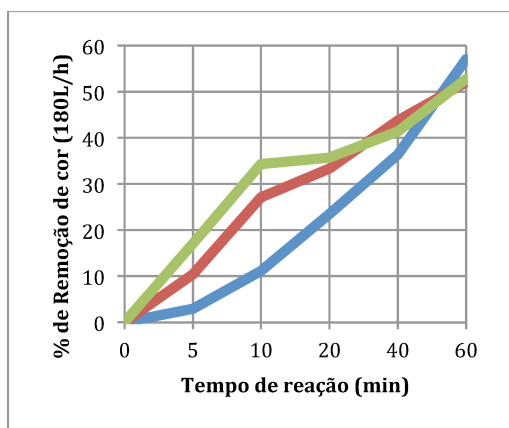
Souza (2009) classifica a adsorção em carvão ativado como um processo bastante comum na eliminação de poluentes orgânicos de efluentes líquidos. De acordo com a autora as propriedades de adsorção do carvão ativado tem origem em sua estrutura e composição, com alta superfície interna porosa.

3.1.2 Cor

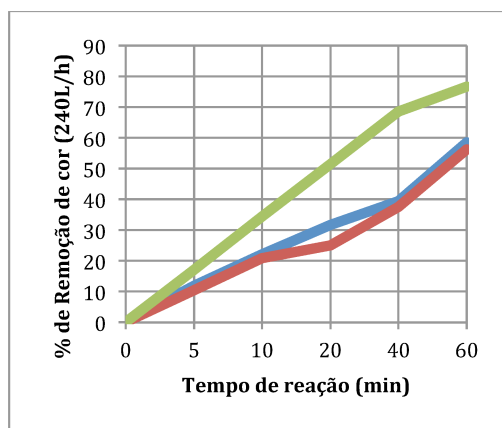
A Figura 3 relaciona as remoções de cor obtidas na ozonização catalisada com carvão ativado, durante o tempo de processo avaliado, para cada uma das vazões empregadas e para os três pH estudados.

Figura 3 - 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.

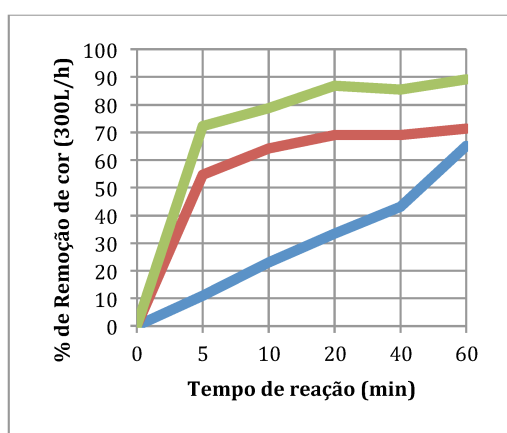




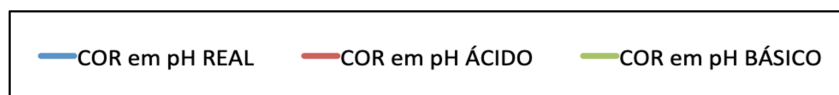
(c)



(d)



(e)



Fonte: Autora (2019).

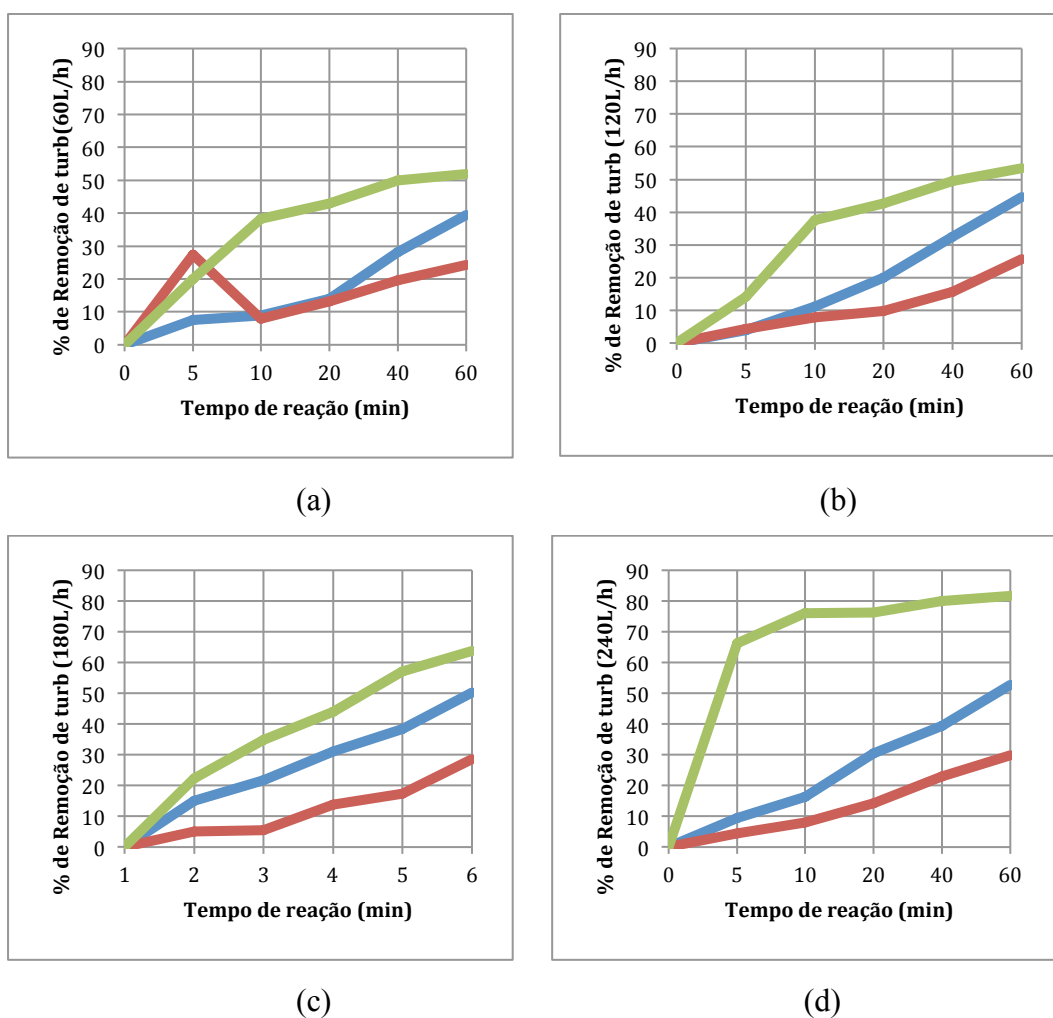
As vazões de 60, 120 e 180 L/h tiveram remoção final semelhante nos três pH. Em contrapartida, as vazões de 240 e 300 L/h, houve maior remoção de cor em pH básico, tendo os pH ácido e não corrigido com remoções semelhantes. A ozonização catalisada em pH básico com carvão ativado apresentou uma maior eficiência tendo remoção máxima de cor equivalente a 89%.

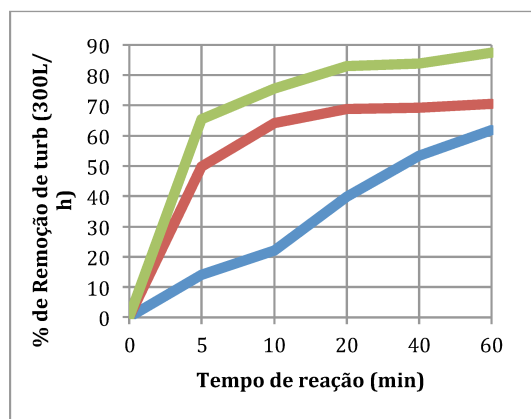
A adição de carvão ativado em pH ácido e não corrigido não aumentam a eficiência de remoção deste parâmetro, visto que esses meios não são os que favorecem a reação deste catalisador, conforme Beltran (2002), a decomposição do ozônio em radical hidroxila devido a presença de carvão ativado ocorre em maior velocidade em pH básicos.

3.1.3 Turbidez

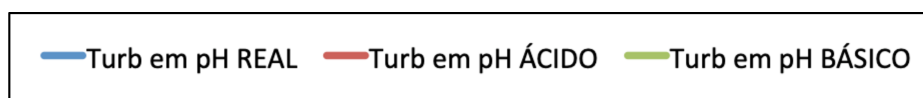
A Figura 4 relaciona as remoções de Turbidez obtidas na ozonização catalisada com carvão ativado, durante o tempo de processo avaliado, para cada uma das vazões empregadas e para os três pH estudados.

Figura 4 - 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.





(e)



Fonte: Autora (2019).

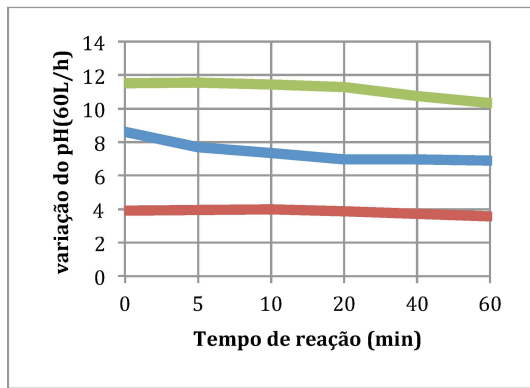
O aumento da vazão promoveu um aumento de remoção de turbidez em todos os pH estudados. As remoções se comportaram de forma bastante semelhante em todas as vazões e nos três pH aplicados. A remoção de turbidez na ozonização catalisada com carvão ativado ocorreu de forma mais expressiva em pH básico e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

A maior remoção obtida na ozonização catalítica ocorreu na vazão 300L/h. Em pH básico a remoção foi de 87,36%. Em pH não corrigido a maior remoção foi de 61,8% e em pH ácido de 70,6%.

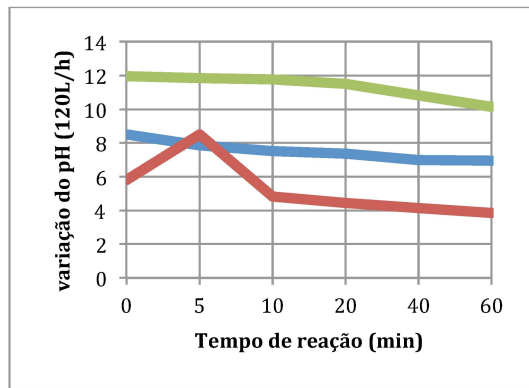
3.1.4 pH

A Figura 5 apresenta o comportamento do pH durante ozonização catalisada com carvão ativado, para cada uma das vazões empregadas e para os três pH estudados.

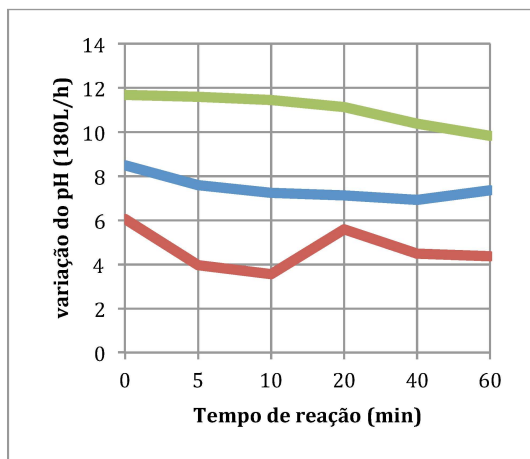
Figura 5 - Variação do pH na ozonização catalisada com carvão ativado nos três pH aplicados.



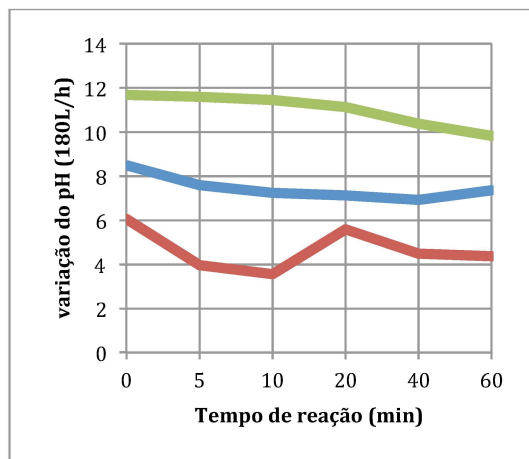
(a)



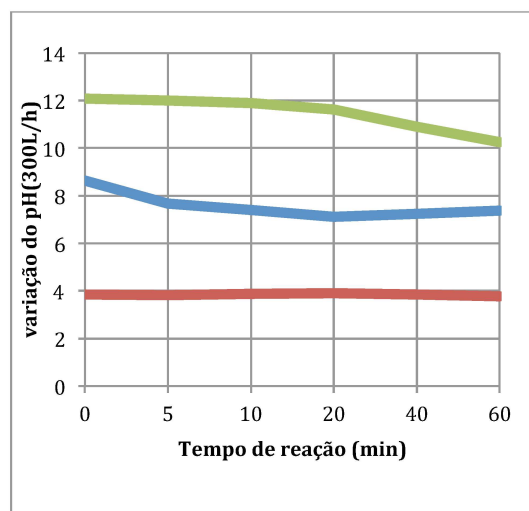
(b)



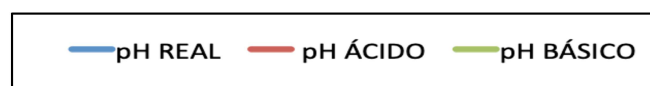
(c)



(d)



(e)



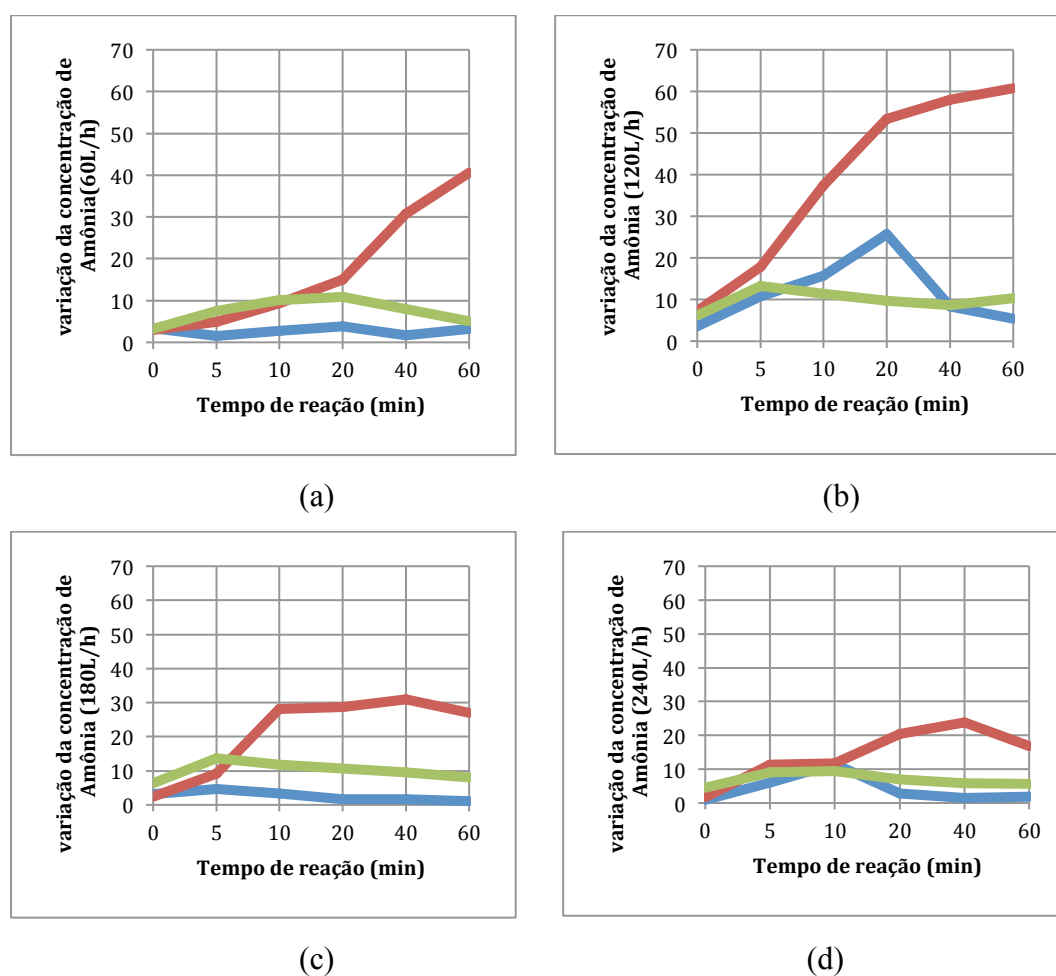
Fonte: Autora (2019).

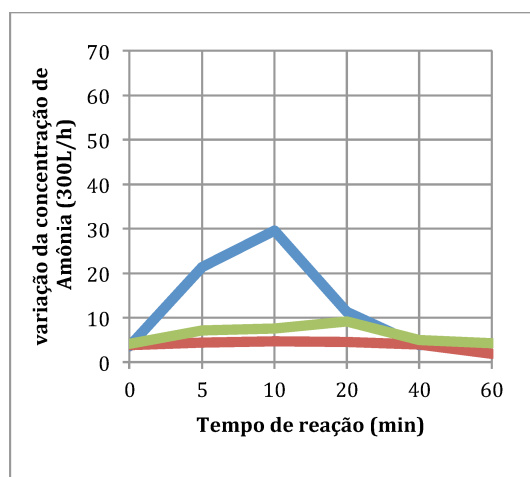
A ozonização catalisada promove a diminuição do pH, independente do pH inicial ser corrigido para ácido, básico ou não corrigido. De acordo com Curti (2011) e Pinheiro (2014), essa redução ocorre devido a formação de subprodutos de origem ácida durante a oxidação da matéria orgânica do efluente sintético por meio de radicais hidroxila.

3.1.5 Amônia

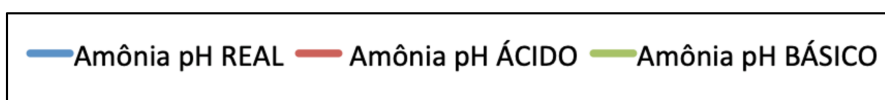
As concentrações de amônia são apresentadas da Figura 6, durante o tempo de processo avaliado, para cada uma das vazões empregadas e para os três pH estudados.

Figura 6 – 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.





(e)



Fonte: Autora (2019).

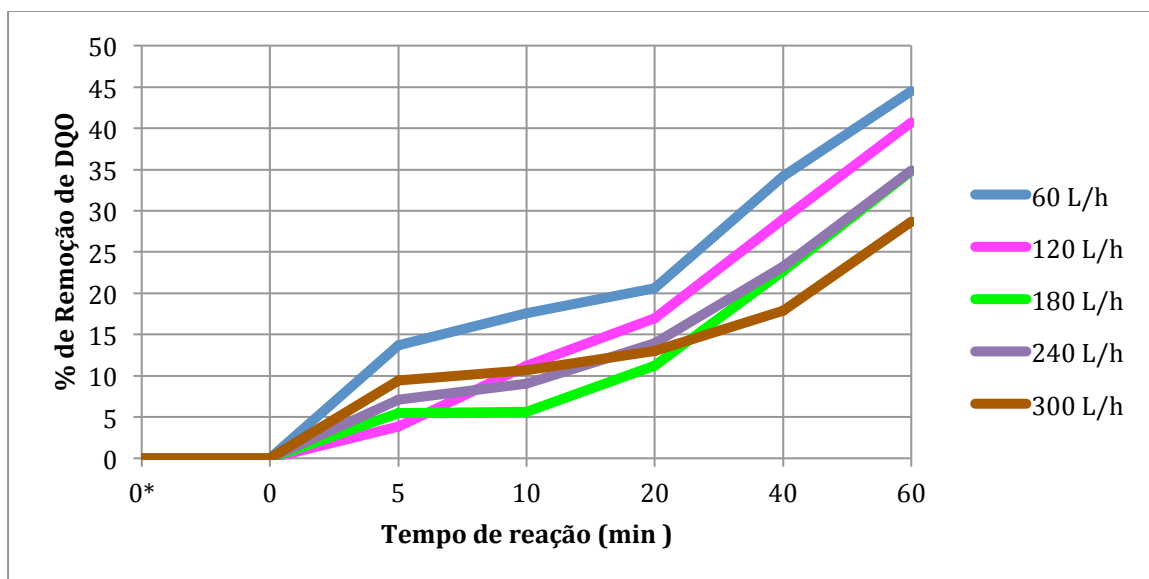
Não é possível falar em termos de remoção de amônia, visto que nenhuma vazão, em nenhum pH, promoveu uma remoção de amônia quando comparado ao efluente bruto. O pH ácido não é o melhor meio quando se deseja uma remoção de amônia. Os pH básico e não corrigido se comportaram de forma similar em um contexto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

3.2 Ozonização Catalítica Homogênea com Fe^{3+}

3.2.1. DQO

A Figura 7 ilustra, em um mesmo gráfico, a remoção de DQO obtidas na ozonização catalisada, para cada uma das vazões estudadas. É perceptível o padrão de comportamento semelhante entre as curvas e a queda na remoção final com o aumento da vazão.

Figura 7 - Eficiência de remoção de DQO na ozonização catalisada com Fe^{3+} no pH ácido para: 60 L/h, 120 L/h, 180 L/h, 240 L/h e 300 L/h.



Fonte: Autora (2019).

A remoção de DQO aumentou com o aumento do tempo de reação e diminuiu com o aumento da vazão. As remoções de DQO nesta etapa, foram menores do que as catalisadas 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%, sendo menos eficiente na remoção de DQO que o carvão ativado que em sua melhor configuração obteve remoção de 75,7% em pH ácido.

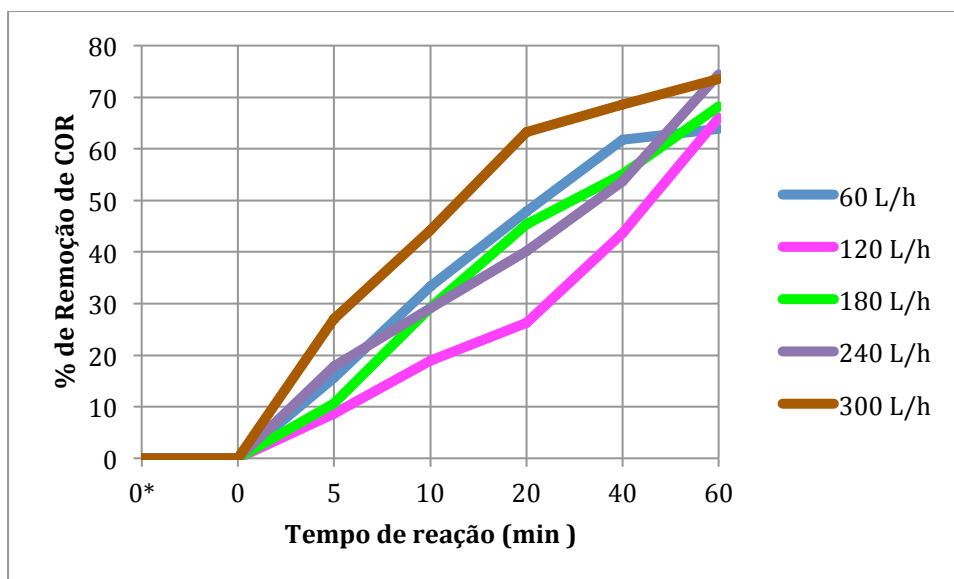
Zhu e Xu (2004), estudaram as concentrações do íon Fe^{3+} na ozonização catalítica de phenol e concluíram que eficiência de remoção da DQO em pH ácido alcançou remoção máxima de 55,36%.

Peixoto (2008), estudou a ozonização catalítica homogênea com íons metálicos em amostra de chorume e concluiu que a interação entre o ozônio e o Fe^{3+} teve expressiva influencia na redução de DQO, tendo portanto, influencia no processo de geração de radicais livres hidroxilas a partir do ozônio.

3.2.2 Cor

A Figura 8 ilustra, em um mesmo gráfico, a porcentagem de remoção de cor obtidas na ozonização catalisada, para cada uma das vazões estudadas.

Figura 8 - Eficiências de remoção de cor na ozonização catalisada com Fe^{3+} do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2019).

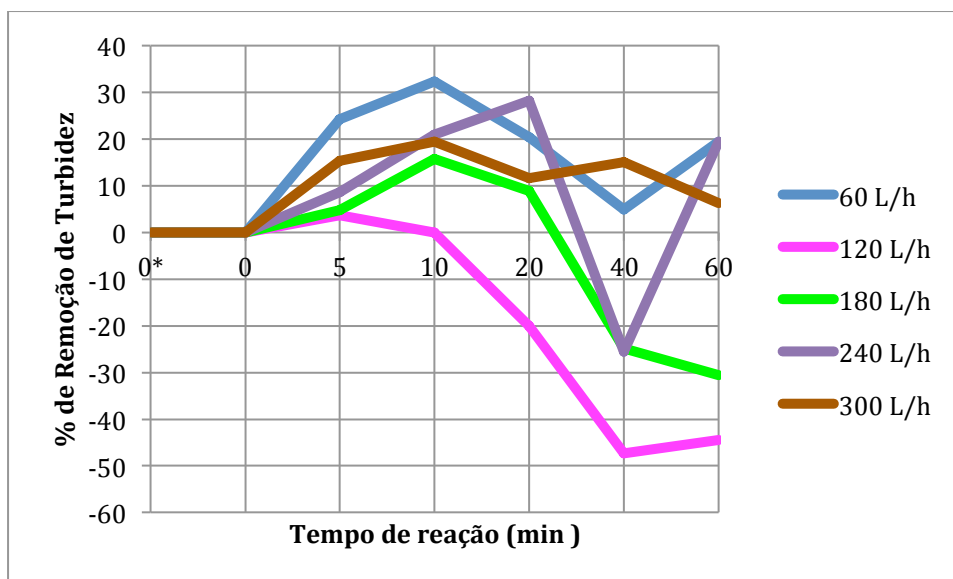
A remoção de cor aumentou com o passar do tempo de processo para todas as vazões. A maior remoção alcançada nesta etapa, promovida pela vazão de 240 L/h, foi de 74,4%, seguida pela vazão de 300, 180, 120 e 60 L/h, nesta ordem.

A porcentagem de remoção de cor utilizando Fe^{3+} em sua melhor configuração (74,4%), teve eficiência superior a do carvão ativado que obteve remoção de 71,43% em pH ácido.

3.2.3 Turbidez

A Figura 9 ilustra, em um mesmo gráfico, a porcentagem de remoção de turbidez obtidas na ozonização catalisada com Fe^{3+} para pH do efluente ácido, para cada uma das vazões estudadas.

Figura 9 - Eficiências de remoção de turbidez na ozonização catalisada com Fe^{3+} do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2019).

A remoção de turbidez não apresentou padrão de comportamento na curva, tendo remoção negativa em alguns pontos, evidenciando aumento da turbidez. A melhor remoção ocorreu no tempo de 10 minutos, na vazão de 60 L/h e foi de 32,31%. Este resultado é bastante inferior às maiores remoções de turbidez obtidas na ozonização catalisada com carvão ativado em pH ácido (70,6%).

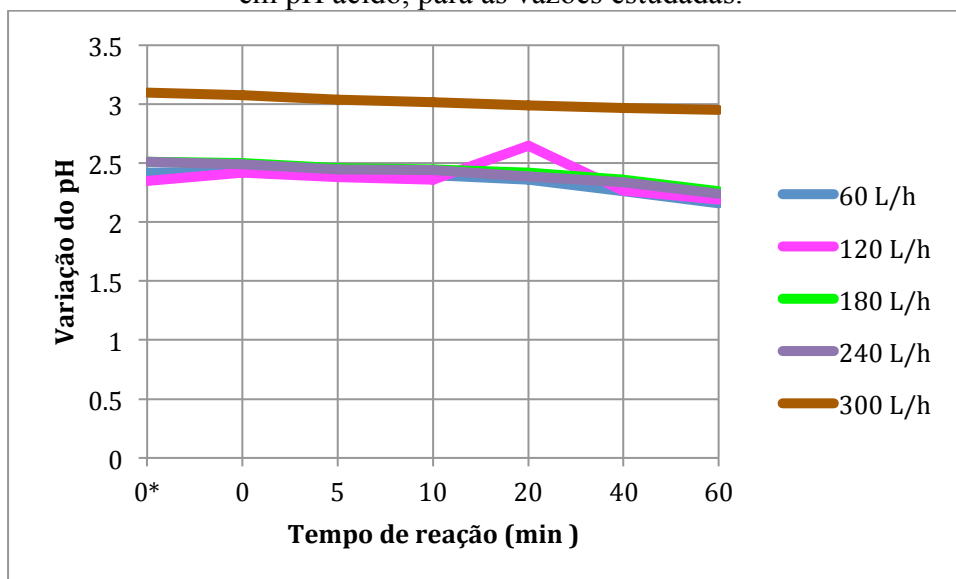
A porcentagem de remoção de turbidez utilizando Fe^{3+} em sua melhor configuração teve eficiência inferior ao do carvão ativado que obteve remoção de 70,60% em pH ácido.

O catalisador aumentou a turbidez no efluente, uma das possibilidades que justificariam este comportamento seria que o Fe^{3+} tenha se comportado como um sólido suspenso no meio. De acordo com Pinheiro (2014), os materiais coloidais e sólidos suspensos possuem uma maior tendência de aderir à espuma formada pelo borbulhamento de ozônio, que por vezes fica na parte superior do líquido (indicando uma diminuição na turbidez nas amostras coletadas) e por vezes retorna à massa líquida (indicando um aumento na turbidez nas amostras coletadas).

3.2.4 pH

A Figura 10 ilustra, em um mesmo gráfico, como o pH do efluente variou durante a ozonização catalisada com Fe^{3+} .

Figura 10 - Valores médios de pH na ozonização catalisada com Fe^{3+} do efluente em pH ácido, para as vazões estudadas.



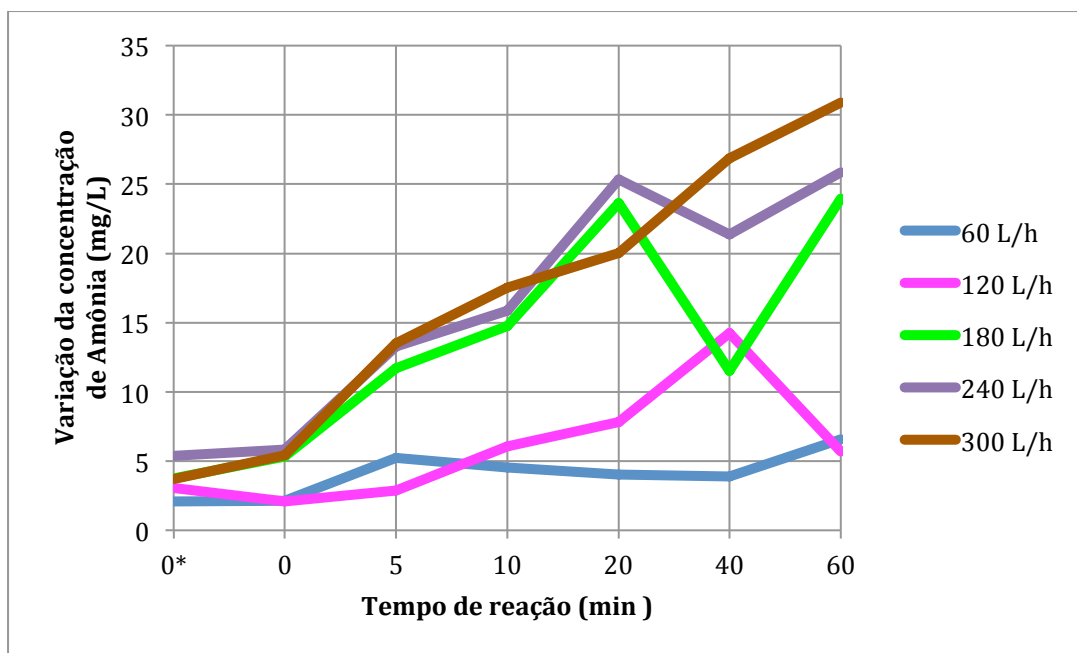
Fonte: Autora (2019).

O pH sofreu acidificação com o passar do tempo, obedecendo mesmo padrão que a ozonização catalisada por carvão ativado. A variação deste parâmetro é a mesma em todos os tipos de tratamento, ele se acidifica com o passar do tempo.

3.2.5 Amônia

A Figura 11 ilustra, em um mesmo gráfico, a variação da concentração de amônia ao longo do tempo de processo na ozonização catalisada com Fe^{3+} para pH do efluente ácido, para cada uma das vazões estudadas.

Figura 11 – Variação da concentração de amônia na ozonização catalisada com Fe^{3+} do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2019).

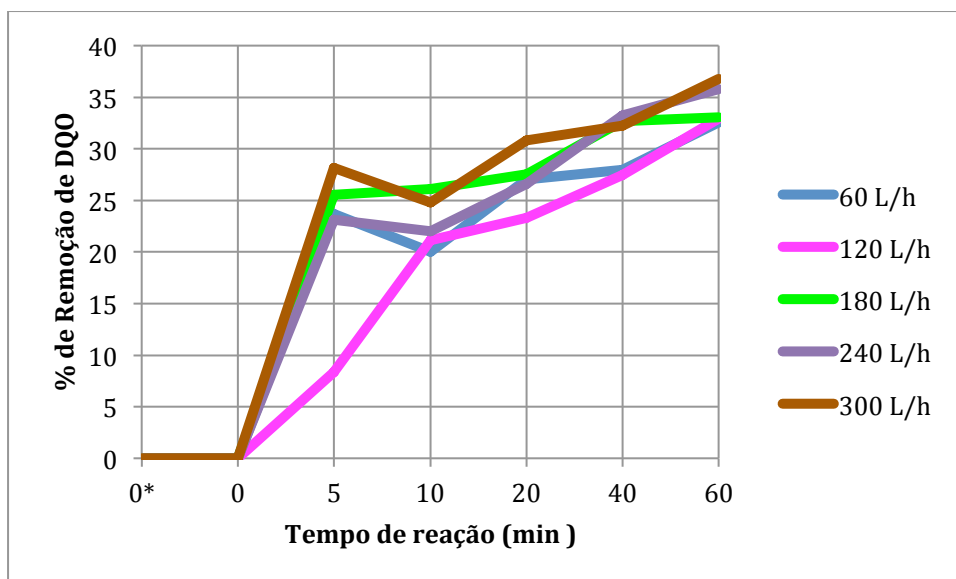
A concentração de amônia não apresentou padrão de comportamento na curva, evidenciando aumento em sua concentração com o aumento da vazão e tempo de reação.

3.3 Ozonização Catalítica Homogênea com Mn^{2+}

3.3.1 DQO

A Figura 12 dispõe, em um mesmo gráfico, as curvas das porcentagens de remoção de DQO promovidas ao longo do tempo de processo na ozonização catalisada com Mn^{2+} para pH do efluente ácido, para cada uma das vazões estudadas.

Figura 12 - Eficiências de remoção de DQO na ozonização catalisada com Mn^{2+} do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas



Fonte: Autora (2019).

A remoção de DQO aumentou com o aumento do tempo de reação e aumentou com o aumento da vazão. As porcentagens de remoção nesta etapa, foram menores do que as catalisadas com carvão ativado em todos os pH aplicados.

A melhor porcentagem de remoção foi para a vazão de 300L/h com remoção de 36,78%. Esta remoção foi menor do que a remoção promovida pela ozonização catalisada com Fe^{3+} equivalente a 44,6% e do que a promovida pela adição de carvão ativado de 70,55%, em pH ácido.

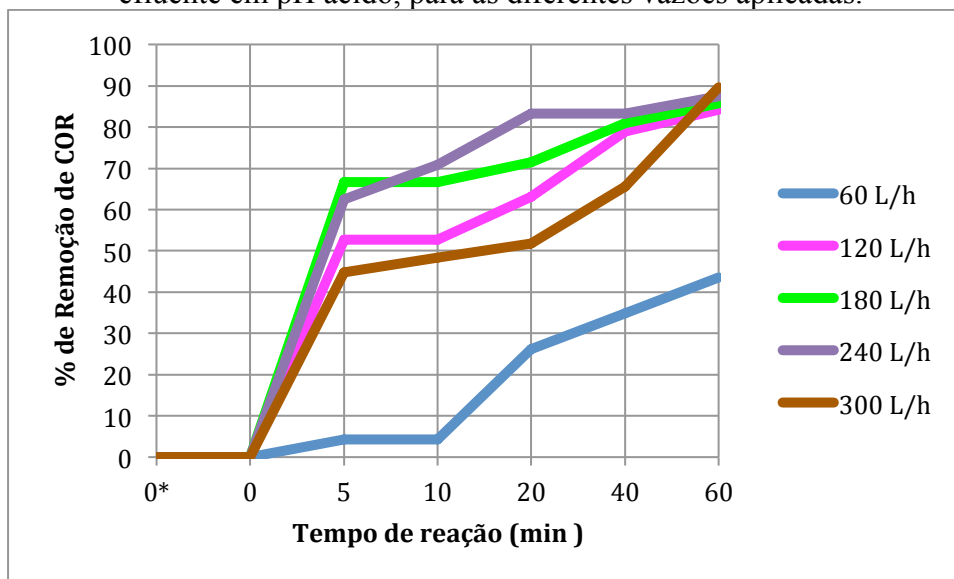
Assalin et al. (2006), e Mahmoud e Freire (2007), comprovaram que a adição de Mn^{2+} como catalisador na ozonização de efluentes foi mais eficiente na remoção do carbono orgânico total (TOC) em comparação aos processos convencionais de ozonização.

Borges, Carvalho e Pereira (2018), estudou o processo ozonização catalisada por Mn^{2+} , obtendo eficiência máxima de remoção de DQO de 73,90% em solução ácida (pH 3,6).

3.3.2 Cor

A Figura 13 dispõe, em um mesmo gráfico, as curvas das porcentagens de remoção de cor promovidas ao longo do tempo de processo na ozonização catalisada com Mn^{2+} para pH do efluente ácido, para cada uma das vazões estudadas.

Figura 13 - Eficiências de remoção de cor na ozonização catalisada com Mn^{2+} do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2019).

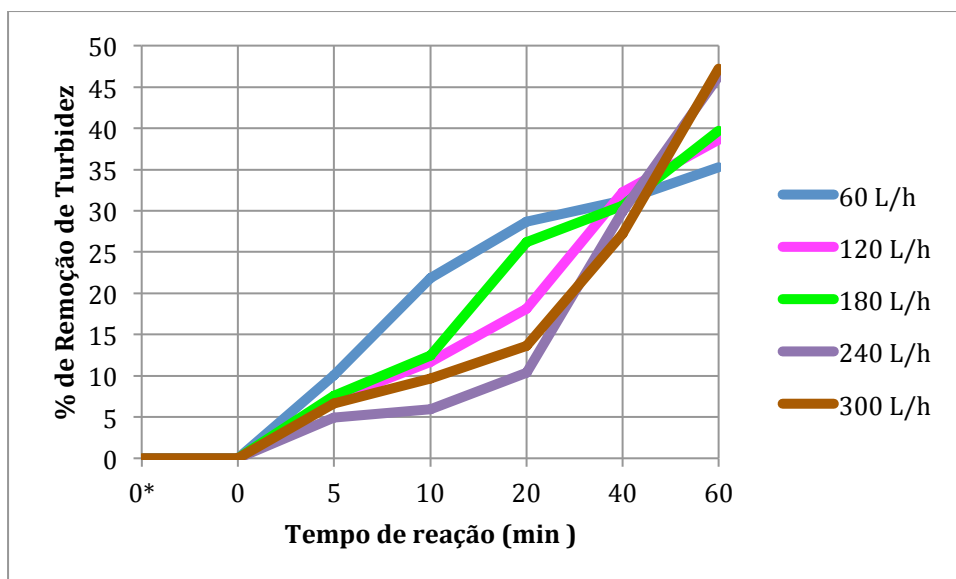
A porcentagem de remoção de cor foi maior com o aumento da vazão e tempo de reação do processo. As remoções de cor foram significativas neste processo e a maior remoção foi de 89,66%, na vazão de 300 L/h, valor superior à maior remoção na ozonização catalisada com carvão ativado (78,13%) e na ozonização catalisada com Fe^{3+} (74,4%), todas em pH ácido.

A partir do comportamento do gráfico pode-se inferir que catalisador Mn^{2+} promoveu um aumento na remoção de cor com relação a ozonização com carvão ativado e Fe^{3+} para pH ácido.

3.3.3 Turbidez

A Figura 14 dispõe, em um mesmo gráfico, as curvas das porcentagens de remoção de turbidez promovidas ao longo do tempo de processo na ozonização catalisada com Mn^{2+} para pH do efluente ácido, para cada uma das vazões estudadas.

Figura 14 - Eficiências de remoção de turbidez na ozonização catalisada com Mn^{2+} do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2019).

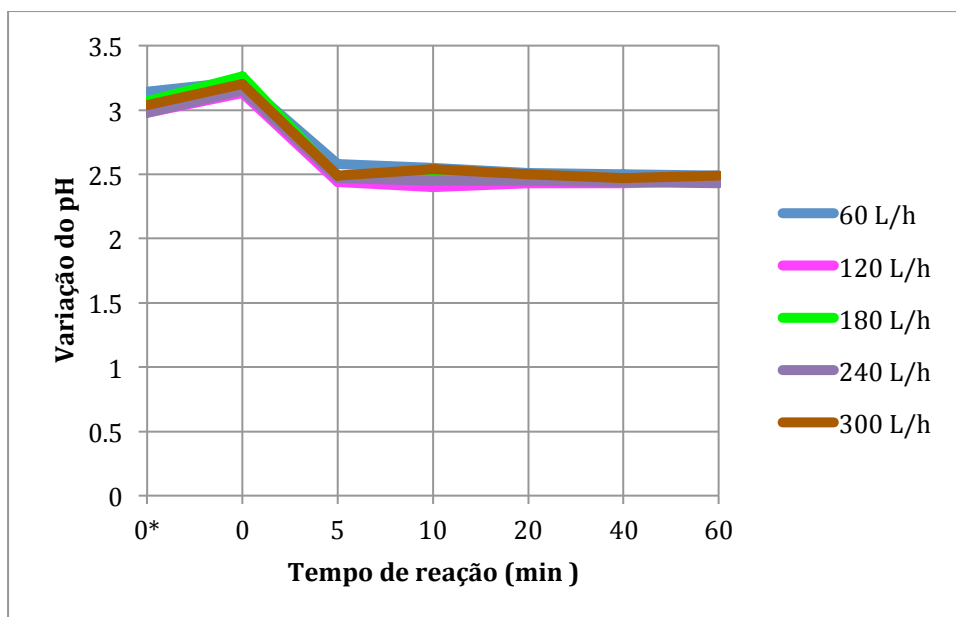
A porcentagem de remoção de turbidez foi maior com o aumento da vazão e do tempo de reação do processo. A maior remoção de turbidez nesta etapa ocorreu na vazão de 300 L/h de 47,2%.

Comparando o Mn^{2+} com os outros catalisadores abordados neste estudo, ele obteve uma remoção de turbidez melhor que o Fe^{3+} (32,31%) e pior do que o carvão ativado (70,6%), ambos em pH ácido.

3.3.4 pH

A Figura 15 ilustra, em um mesmo gráfico, como o pH do efluente variou durante a ozonização catalisada com Mn^{2+} .

Figura 15 - Valores médios de pH na ozonização catalisada com Mn^{2+} do efluente em pH ácido, para as vazões estudadas.



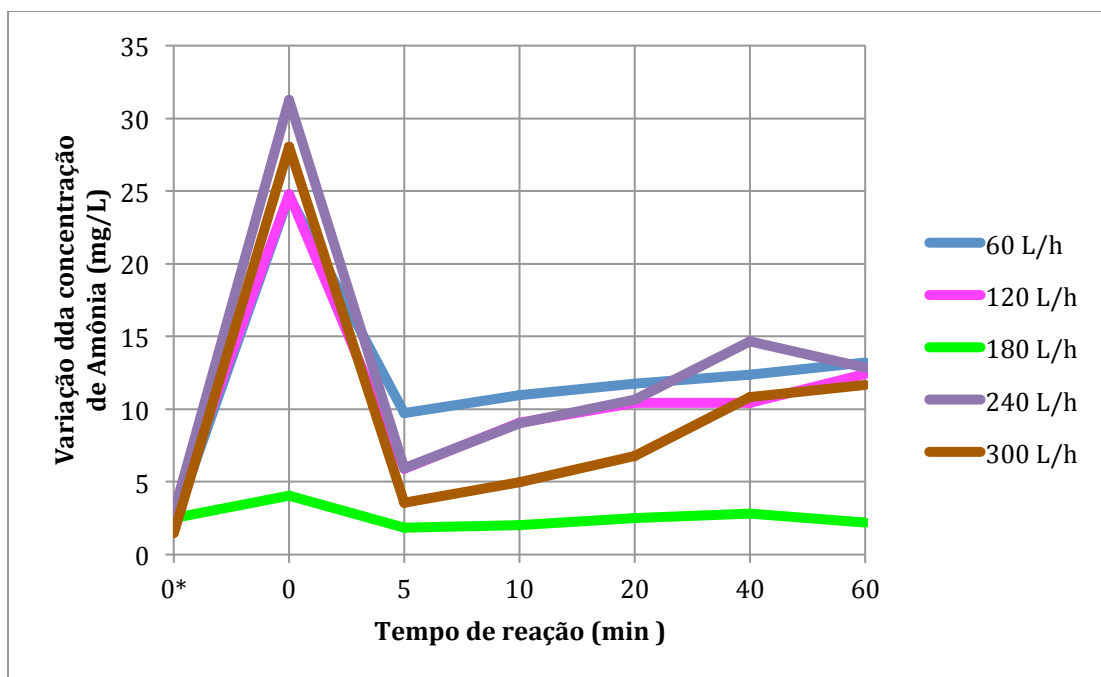
Fonte: Autora (2019).

O pH apresentou decréscimo com o aumento do tempo de reação do processo. De acordo com Curti (2011) e Pinheiro (2014), essa redução ocorre devido a formação de subprodutos de origem ácida durante a oxidação da matéria orgânica do efluente sintético por meio de radicais hidroxila.

3.3.5 Amônia

A Figura 16 ilustra, em um mesmo gráfico, a variação da concentração de amônia ao longo do tempo de processo na ozonização catalisada com Mn^{2+} para pH do efluente ácido, para cada uma das vazões estudadas.

Figura 16 – Variação da concentração de amônia ozonização catalisada com Mn^{2+} do efluente em pH ácido, para as diferentes vazões aplicadas.



Fonte: Autora (2019).

A concentração de amônia aumentou com a adição do catalisador. Houve uma redução na concentração de amônia nos primeiros 5 minutos e, em seguida, a concentração aumentou de acordo com o aumento do tempo de reação do processo. A queda brusca, não foi suficiente para avaliar uma porcentagem de remoção com relação a concentração da amônia no efluente bruto.

4. CONCLUSÕES

Considerando a eficiência de remoção de DQO, o catalisador mais eficiente foi o carvão ativado. Tendo os catalisadores Mn^{2+} e Fe^{3+} atingido valores satisfatórios. Considerando a remoção de DQO no efluente sanitário sintético, a ozonização catalítica heterogênea foi a mais eficiente.

Em relação ao parâmetro cor o catalisador mais eficiente foi o Mn^{2+} seguido pelo Fe^{3+} . Em termos de remoção de cor no efluente sanitário sintético, apode-se concluir que a ozonização catalítica heterogênea foi mais eficiente.

Considerando apenas o carvão ativado, sua maior eficiência de remoção para todos os parâmetros avaliados foram observadas no pH básico.

A melhor configuração para redução da concentração de amônia, foi utilizando o catalisador carvão ativado, para o pH básico. A pior porcentagem de remoção ocorreu com o catalisador Fe^{3+} .

Os melhores resultados para turbidez foram obtidos utilizando como catalisador o carvão ativado. A pior porcentagem de remoção ocorreu com o catalisador Fe^{3+} . O pH manteve o comportamento esperado, sofrendo redução com o aumento da vazão e tempo de reação para todos os catalisadores em questão.

Conclui-se que os objetivos apresentados foram atendidos que o processo de ozonização catalisada se mostrou uma ferramenta extremamente eficiente para tratamento de efluentes.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Aplicar o processo de oxidação com ozônio estendendo o tempo de contato para entender melhor o mecanismo de decomposição do mesmo;
- Aplicar o processo de ozonização com dosagens diferentes dos catalisadores para avaliar a eficiência de remoção dos mesmos;
- Aplicar o estudo a uma amostra de efluente sanitário real;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA; WPCF. **Standards Methods For Examination Of Water And Wastewater** (2012). 21th ed. Amer. Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D. C. USA.

BORGES, ALISSON CARRARO; CARVALHO, MARTA CRISTINA SILVA; PEREIRA, MAGNO DOS SANTOS. **Combined use of $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$ in flotation of dairy wastewater**. 2018. 20 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 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.

F.J. BELTRAN, O. GIMENO, F.J. RIVAS, M. Carbajo, **Photocatalytic ozonation of winery wastewaters**, J.(2007) *Agric. Food Chem*.

HOU, L.W., ZHANG, H., WANG, L.G., CHEN, L. **Ultrasound- enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water**. 2013.*Chem. Eng*.

JORDÃO, E.P e PESSÔA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011. 969 p.

LAN, B.Y., HUANG, R.H., LI, L.S., YAN, H.H., LIAO, G.L., WANG, X., ET AL., 2013. **Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst**. Chem. Eng. J. 219 (1), 346–354.

MANNARINO, C. F.; MOREIRA, J. C.; FERREIRA, J. A.; ARIAS, A. R. L. **Avaliação de impactos do efluente do tratamento combinado de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico sobre a biota aquática**. Ciência e saúde coletiva, v. 18, n.11, p. 3235-3243, 2013.

MARTINS, R.C., QUINTA-FERREIRA, R.M., **Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn–Ce–O catalyst**. 2009. Appl. Catal. B Environ.

MOCHIDZUKI, K.; TAKEUCHI, Y. **Improvement of Biodegradability of ethlenediaminetetracetic acid in biological activated carbon treatment by chemical preoxidation**. 1999. Separation Purification Technology, v. 17, p. 125-130.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. **The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation**. 2010. Applied Catalysis B: Environmental, v. 99, n. 1–2, p. 27-42.

PARK, J.-S.; CHOI, H.; CHO, J. **Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation**. 2004. Water Research, v. 38, n. 9.

PEIXOTO, ANDRÉ LUÍS DE CASTRO. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá-SP utilizando os íons Fe²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ e Cr³⁺**. 2008. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

RICE, R.G.; ROBSON, C.M.; MILLER, G.W.; HILL, A.G. **Uses of ozone in drinking water treatment**. Journal AWWA, v. 40, n. 11-12, p. 343-350, 1999.

SABRY, H. **Thousands of Lives at Risk Kelani River Contamination**. Sunday Lead. 2015.

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.

S. HERRERA, J. SANTIAGO-MORALES, M.J. GOMEZ, A.R. FERNANDEZ-ALBA, E. GARCIA- CALVO, R. ROSAL, **Oxidative and photochemical processes for the removal of galaxolide and tonalide from wastewater**, Water Res.

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.

VON SPERLING, MARCOS. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 2005. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais.

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.

WANG, J.; DA, L.; SONG, K.; LI, B.-L. **Temporal variations of surface water quality in urban, suburban and rural areas during rapid urbanization in Shanghai, China**. Environ. Pollut.

W. GLAZE, J.W. KANG, D.H. CHAPIN, **A química dos processos de tratamento de água envolvendo ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**, Ozone Sci. Eng.

XIANG-FENG, ZHU; XIN-HUA, XU. **The mechanism of Fe (III)-catalyzed ozonation of phenol**. 2004. 20 f. Department Of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China, 2004.

XIAO, H., LIU, R.P., ZHAO, X., QU, J.H., 2008. **Enhanced degradation of 2,4-dinitrotoluene by ozonation in the presence of manganese(II) and oxalic acid**. 2008. J. Mol. Catal.

XIAO, H., LIU, R.P., ZHAO, X., QU, J.H., **Effect of manganese ion on the mineralization of 2,4-dichlorophenol by ozone**. 2008. J. Mol. Catal.