



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Alexandre Silveira Amaro da Silva

Ensaio de tratabilidade de águas residuárias da indústria de piso de madeira por processos oxidativos avançados: Ozônio e UV-C

Rio de Janeiro

2014

Alexandre Silveira Amaro da Silva

**Ensaio de tratabilidade de águas residuárias da indústria de piso de madeira
por processos oxidativos avançados: Ozônio e UV-C**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Área de concentração: Controle de Efluentes Líquidos

Orientadora: Prof.^a Dra. Marcia Marques Gomes

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Kaczala

Rio de Janeiro

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Alexandre Silveira Amaro da.
Ensaio de tratabilidade de águas residuárias da indústria de piso de madeira por processos oxidativos avançados: Ozônio e UV-C / Alexandre Silveira Amaro da Silva. - 2014.
97 f.

Orientadora: Marcia Marques Gomes
Coorientador: Fábio Kaczala.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental. 2. Águas residuárias – Dissertações.
3. Indústria madeireira - Dissertações. I. Gomes, Marcia Marques. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. IV. Título.

CDU 628.51:674

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Alexandre Silveira Amaro da Silva

**Ensaio de tratabilidade de águas residuárias da indústria de piso de madeira
por processos oxidativos avançados: Ozônio e UV-C**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Área de concentração: Controle de Efluentes Líquidos.

Aprovada em: 11 de abril de 2014.

Banca examinadora:

Prof.^a Dra. Marcia Marques Gomes (Orientadora)
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Fábio Kaczala (Coorientador)
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Gandhi Giordano
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof.^a Dra. Marcia Dezotti
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Cláudio Fernando Mahler
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2014

AGRADECIMENTOS

À Prof. Márcia por todos os ensinamentos transmitidos, seja em sala de aula ou nas menores conversas, sempre inspiradoras. Por todo o carinho e atenção que sempre amenizaram os momentos mais difíceis nestes dois anos, mesmo quando a um oceano de distância. Por me proporcionar a realização de um sonho, que foi passar uma temporada em outro país vivenciando uma cultura totalmente diferente, e em especial em um lugar que dá tanto valor às questões ambientais, como a Suécia. Por ser um exemplo de ser humano e de professor, sempre estimulando e tentando extrair o melhor de cada um.

Ao Prof. William Hogland, que assim como a professora Márcia confiou a mim a participação em uma etapa de projeto sobre tratamento de resíduos envolvendo a Linnaeus University e a AB Gustaf Kähr.

Ao meu co-orientador Fábio Kaczala, por todas as conversas esclarecedoras sobre o projeto, sobre engenharia e sobre a Suécia.

A Henrik Hansson pela contribuição imprescindível em todas as etapas deste projeto, principalmente na etapa de respirometria, sendo sempre extremamente prestativo. Pela hospitalidade, que por diversas vezes me fez esquecer a saudade de casa, e também pelas experiências gastronômicas.

A Henric Svensson pela orientação na etapa laboratorial do projeto e pelos diversos debates sobre tratamento de resíduos. Pela hospitalidade, me proporcionando vivenciar tradições culturais, e por me permitir ficar em seu apartamento com direito a consumir todo o conteúdo da geladeira.

A todos do Environmental Science and Engineering Group – ESEG com quem convivi, pela cordialidade que tornava prazeroso cada dia de trabalho, em especial a Lee e Joacim pelos momentos de descontração.

A STINT pelo financiamento do intercâmbio, à KK-Stiftelsen pelo financiamento das análises realizadas e à UERJ, pela bolsa PROATEC.

A todos do LABIFI (André, Tadeu, Gabi, Greyce, Deivisson, Douglas e Francisca) pela amizade, coleguismo e paciência, em especial a André, Tadeu e Deivisson, a quem tantas vezes incomodei com minhas dúvidas. Valeu!

À minha família, principalmente a minha mãe que o tempo todo me apoiou e esteve presente nos momentos mais difíceis.

RESUMO

SILVA, Alexandre Silveira Amaro da. *Ensaio de tratabilidade de águas residuárias da indústria de piso de madeira por processos oxidativos avançados: ozônio e UV-C*. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2014.

A indústria moveleira em geral e de piso de madeira é caracterizada por processos a seco. Em decorrência da limpeza e lavagem de maquinário e superfícies gera águas residuárias em baixos volumes porém altamente contaminadas com substâncias recalcitrantes de difícil tratamento. Com o objetivo de oferecer uma alternativa tecnológica de fácil operação (com uso mínimo de reagentes químicos), capaz de tratar tais águas, reduzir toxicidade e aumentar biodegradabilidade do efluente, viabilizando desta forma uma etapa subsequente de tratamento biológico, o presente trabalho conduziu ensaios de tratabilidade baseados em processos oxidativos avançados com águas residuárias provenientes de lavagens em uma indústria de piso de madeira em Nybro, Suécia, com DQO inicial de aproximadamente 45.000 mg/L e pH de 2,3-2,6. Após tratamento primário *in situ* com redução de 89% de DQO, os seguintes processos geradores de radicais $^{\circ}\text{OH}$ foram testados em escala de laboratório: ozonização sem ajuste de pH (Etapa I); ozonização com ajuste de pH (Etapa II); e ozonização + UV-C com ajuste de pH (Etapa III). Os experimentos foram realizados em semi-batelada, utilizando-se um aparato com dois reatores conectados (de O_3 e de UV), entre os quais foi mantido fluxo de recirculação em contracorrente com o gás. Para o desenho experimental, utilizou-se a metodologia de planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) utilizando-se como variáveis independentes, (i) vazão de recirculação entre os reatores (VR) com níveis variando de 0,3 a 3L/min; (ii) concentração de O_3 na mistura gasosa injetada ($[\text{O}_3]$) ou modo de dosagem cujos níveis variaram de 40 a 115 g/Nm³ e; (iii) pH inicial (Etapas II e III) com níveis que variaram de 3 a 11. A quantidade total de O_3 fornecida até o final de cada ensaio foi fixada em 2 gramas de O_3 para cada grama de DQO inicial (2:1). A eficiência de cada tratamento foi avaliada em função da redução de DQO, da remoção de COT e do consumo de O_3 . Para ozonização sem ajuste de pH foram alcançadas reduções de DQO e COT de 65 e 31% respectivamente. No tratamento com ajuste de pH sem UV, foram alcançadas reduções de DQO e COT de 85% e 43% com $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7,0$ enquanto que no tratamento com UV foi alcançada redução de DQO e COT de 93% e 56% respectivamente, com $\text{pH}_i = 9,38$. Os resultados de respirometria com os efluentes dos tratamentos indicaram que a ozonização destas águas em pH baixo pode resultar na geração de subprodutos menos biodegradáveis. Entretanto, tais produtos não são gerados quando a ozonização é realizada em pH mais elevado (7,0), mesmo sem aplicação de UV, com doses de $\text{O}_3:\text{DQO}_{\text{inicial}}$ menores que 1:1. O tratamento por ozonização pode, portanto, ser aplicado como uma etapa intermediária de tratamento das águas residuárias em questão, inclusive precedendo o tratamento biológico.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados; Águas residuárias industriais; Respirometria; Ozônio; UV.

ABSTRACT

SILVA, Alexandre Silveira Amaro da. *Treatability assays with wastewater from the wooden floor industry using advances oxidation processes: ozone and UV-C*. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2014.

The wood-based industry (including the wooden floor production) is characterized by dry process but due to cleaning and washing of machineries and surfaces this industry generates low volumes of highly polluted and recalcitrant wastewater. The purpose of this study was to investigate a technological alternative, easy to operate, with minimum use of chemicals, capable to treat these wastewaters, reducing toxicity and increasing the biodegradability making it feasible the biological treatment of the effluents. In the present study, a number of treatability assays based on advanced oxidation processes (AOPs) were carried out to treat cleaning wastewater from a wooden floor industry in Nybro, Sweden, with an initial COD of approximately 45,000 mg/L and pH of 2.3-2.6. After an initial reduction of 89% of DQO through an *in situ* sedimentation step, the following processes generating free radicals $^{\circ}\text{OH}$ were tested in lab-scale: Ozonation without pH adjustment (Phase 1); Ozonation with pH adjustment (Phase 2); and Ozonation + UV-C with pH adjustment (Phase 3). The experiments were performed in semibatch reactors using an apparatus with two connected reactors (O_3 and UV); between them, the recirculation flow was kept in countercurrent with the gas flow. For the experimental design, the factorial planning of the type Central Composite Rotatable Design (DCCR) was applied with the following independent variables: (i) recirculation flow between reactors (VR) with levels varying from 0.3 to 3.0 L/min; (ii) concentration of O_3 in the injected gaseous mixture ($[\text{O}_3]$) or dose mode, with levels varying from 40 to 115 g/Nm³; (iii) initial pH (Phases 2 and 3) with levels varying from 3 to 11. The total amount of O_3 supplied along the whole treatment was 2 grams of O_3 per gram of initial COD (2:1). The efficiency of each treatment was based on the COD reduction, TOC removal and O_3 consumption. Ozonation without pH adjustment, promoted a reduction of COD and COT of 65 and 31% respectively. Ozonation with pH adjustment to $\text{pH}_{\text{initial}} = 7.0$ reduced COD and TOC in 85% and 43% respectively. Ozonation, UV and pH adjustment to $\text{pH}_{\text{initial}} = 9.38$ reduced COD and TOC in 93% and 56% respectively. The results of the respirometry tests with the effluent from the AOP treatments without pH adjustment suggested that such treatment generates byproducts, which are even less biodegradable than those found in the wastewater before treatment. However, such products are not generated when ozonation is carried out in higher pH (7.0), even without UV and O_3 :DQO doses lower than 1:1. The treatment with O_3 , can be useful as an intermediate treatment step for the studied wastewater, and be placed before biological treatment.

Keyword: Advanced oxidation processes; Industrial wastewater; Respirometry; Ozone; UV.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	8
1.	OBJETIVOS.....	10
1.1	Objetivo Geral.....	10
1.2	Objetivos Específicos	10
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	Efluentes com poluentes recalcitrantes	11
2.2	Métodos físico-químicos capazes de reduzir DQO recalcitrante	14
<u>2.2.1</u>	<u>Coagulação-floculação</u>	15
<u>2.2.2</u>	<u>Separação por membranas</u>	16
<u>2.2.3</u>	<u>Adsorção em carvão ativado</u>	18
2.3	Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	19
<u>2.3.1</u>	<u>Processos Homogêneos</u>	20
2.3.1.1	UV a Vácuo	20
2.3.1.2	Cavitação.....	20
2.3.1.3	Radiação Ionizante	21
2.3.1.4	Ozônio	22
2.3.1.5	UV/H ₂ O ₂	23
2.3.1.6	O ₃ /UV	24
2.3.1.7	O ₃ /H ₂ O ₂	25
2.3.1.8	O ₃ /UV/H ₂ O ₂	26
2.3.1.9	Fenton	26
2.3.1.10	Foto-Fenton	27
<u>2.3.2</u>	<u>Processos Heterogêneos</u>	27
2.3.2.1	Fotocatálise	27
2.3.2.2	Eletroquímica.....	28
2.3.2.2.1	Oxidação Anódica.....	29
2.3.2.2.2	Eletro-Fenton	30
2.4	Ozônio	30
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	Origem da água residuária tratada	33
3.2	Análises realizadas.....	34

<u>3.2.1</u>	<u>Químicas</u>	34
3.3	Sistema de Ozonização	35
3.4	Procedimento.....	36
3.5	Desenho experimental – Metodologia de Superfície de Resposta	37
3.6	Ensaio de Biodegradabilidade/Toxicidade	41
<u>3.6.1</u>	<u>Respirometria</u>	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Etapa I – ozonização sem ajuste de pH _i	44
<u>4.1.1</u>	<u>Redução de DQO</u>	45
<u>4.1.2</u>	<u>Redução de COT</u>	48
<u>4.1.3</u>	<u>Ozônio consumido (%)</u>	51
4.1.3.1	Consumo de O ₃ <i>versus</i> redução de DQO e COT	54
4.2	Etapas II e III – O ₃ e O ₃ /UV com ajuste de pH.....	59
<u>4.2.1</u>	<u>Redução de DQO</u>	61
<u>4.2.2</u>	<u>Redução de COT</u>	65
<u>4.2.3</u>	<u>Estado médio de oxidação (AOS)</u>	72
<u>4.2.4</u>	<u>O₃ consumido (%)</u>	73
<u>4.2.5</u>	<u>Consumo de O₃ <i>versus</i> redução de DQO e COT</u>	78
<u>4.2.6</u>	<u>Evolução do pH</u>	79
4.3	Ensaio de respirometria	82
4.4	Efeitos Adversos do Uso de Ozônio	85
	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS	90

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem crescido a preocupação com a disponibilidade de água em todo o planeta. A escassez de água em algumas localidades já impulsiona grandes investimentos em soluções para distribuição, a exemplo das obras de transposição do Rio São Francisco na região nordeste do Brasil. Por outro lado, pesquisas do IBGE refletem os baixos investimentos em soluções relacionadas à manutenção da qualidade das águas no país, onde atualmente 30,5% do total de municípios ainda despeja esgoto sem qualquer tipo de tratamento em corpos hídricos, e fazem uso destas águas à jusante para abastecimento de água, recreação, irrigação ou aquicultura (ATLAS DE SANEAMENTO BÁSICO, 2011).

O processo de adequação da qualidade de águas seja para consumo ou para descarte enfrenta dificuldades semelhantes, relacionadas à capacidade das tecnologias de tratamento em neutralizar possíveis ameaças à saúde humana e/ou ao meio ambiente. Dentre as possíveis ameaças presentes nas águas, algumas já têm solução bastante conhecida a exemplo dos microrganismos patogênicos e da matéria orgânica em excesso causadora de eutrofização, eficazmente removidos por tecnologias convencionais de tratamento de água (ex. cloração) e de efluentes (ex. coagulação/floculação) respectivamente.

Entretanto, novas substâncias vêm sendo criadas para suprir as demandas da vida moderna, tais como fármacos, pesticidas, detergentes, fertilizantes, corantes, tintas, conservantes, produtos de cuidados pessoais dentre outros. Já é reconhecido que tais substâncias, frequentemente classificadas como “xenobióticos” por serem sintéticas e/ou estranhas aos meios aonde vêm sendo detectadas, frequentemente se espalham através dos ciclos hidrológicos, mas pouco se sabe sobre seu destino, efeitos sobre meio ambiente e saúde humana, ou sobre formas de prevenção ou remoção. Estudos recentes mostram que diversos compostos xenobióticos resistem às técnicas convencionais de tratamento de água e efluentes, o que as torna um dos maiores desafios para o uso sustentável da água no futuro (FATTA-KASSINOS, BESTER & KUMMERER, 2010; SHU et al., 2013; STACKELBERG et al., 2007).

Deste modo, fazem-se necessários o desenvolvimento e a aplicação de tecnologias capazes de eliminar tais compostos, possibilitando a adequação da qualidade destes efluentes ao descarte ou até o reuso de águas.

É crescente a aplicação de oxidação química para remoção de poluentes recalcitrantes tanto em água potável quanto em efluentes (GOMES, FERNANDES & SIMÕES, 2012), e os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm ganhando atenção devido às suas vantagens frente a tecnologias convencionais de tratamento, como por exemplo a capacidade de degradar poluentes não-biodegradáveis em vez de os transferir de fase, minimizando a geração de resíduos que demandariam posterior tratamento (YONAR, KESTIOGLU & AZBAR, 2006), bem como a capacidade de elevar a biodegradabilidade do efluente, que pode viabilizar o tratamento por tecnologias convencionais (BALLESTEROS MARTÍN et al., 2010).

Tais características têm motivando pesquisadores por todo o mundo a desenvolver conhecimento e assim dominar cada vez mais estas técnicas de oxidação, buscando maior eficiência no tratamento e redução de custos em aplicações práticas. Neste trabalho buscou-se avaliar as possibilidades de aplicar POAs de fácil operação ao tratamento de efluente de difícil biodegradabilidade, tendo em vista a possibilidade de acoplamento a sistema biológico convencional de tratamento.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral da presente investigação foi verificar a eficiência do tratamento por Processos Oxidativos Avançados (POAs), baseados em Ozônio e Ozônio associado a UV-C, avaliando em seguida, a possibilidade de tratamento biológico dos efluentes da ozonização através de ensaios laboratoriais com água residuária gerada a partir de processos de lavagem e limpeza de maquinários e superfícies em uma indústria de pisos de madeira localizada na Suécia, como parte de um projeto de cooperação entre a UERJ e a Linnaeus University.

1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência no tratamento de águas residuárias de limpeza de maquinário e de superfícies, utilizando os seguintes POAs: O₃ sem correção de pH; O₃ com correção de pH; e O₃ + UV com correção de pH;
- Otimizar os processos envolvidos na oxidação avançada com Ozônio e UV através da aplicação dos princípios de Desenho de Experimentos (DoE) e Otimização de Processos;
- Avaliar a biodegradabilidade de efluentes gerados após tratamento por O₃ e O₃ + UV, com e sem correção inicial de pH, através de ensaios de respirometria como contribuição a um estudo futuro de sistemas acoplados de POA + tratamento biológico.
- Disponibilizar informações relevantes à tomada de decisão para a escolha da(s) melhor(es) tecnologia(s) de tratamento quanto às eficiências alcançadas, considerando-se possíveis combinações com tratamento biológico (*coupled treatment*).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A ineficiência dos processos industriais resulta na geração de resíduos que, a depender da natureza dos processos, podem conter compostos que resistem aos métodos convencionais de tratamento. Muitos destes compostos têm efeito tóxico conhecido, enquanto outros ainda necessitam de investigação mais aprofundada especialmente quanto aos efeitos de exposição a longo prazo. Desta maneira, diversos pesquisadores vêm trabalhando com objetivo de desenvolver sistemas que possibilitem a remoção destas substâncias, minimizando a carga poluidora das indústrias que os geram.

2.1 Efluentes com poluentes recalcitrantes

PPCP– Fármacos e produtos de cuidados pessoais, conhecidos internacionalmente pela sigla PPCP (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*), são um grupo de substâncias químicas composto por drogas humanas e veterinárias, e substâncias usadas para melhorar a qualidade de vida tais como hidratantes, xampus, cremes dentais, protetores solares, desodorantes entre outros (BOXALL et al., 2012). Além do efluente da própria indústria que os produzem, também são encontradas em efluentes domésticos (e.g. excreções contendo fármacos metabolizados ou parcialmente metabolizados, despejo direto), e em efluentes hospitalares que segundo Verlicchi et al. (2010) podem conter concentrações de citostáticos, antibióticos e analgésicos até 10 vezes maiores que em efluentes de ETEs.

Alguns PPCPs podem apresentar baixa biodegradabilidade e/ou toxicidade a consórcios microbianos (POLLICE et al., 2012), sendo portanto pouco afetados por sistemas convencionais de tratamento. Além disso, segundo Kosma, Lambropoulou & Albanis (2013), características hidrofílicas permitem que estes contaminantes se espalhem através do ciclo hidrológico atingindo inclusive águas para abastecimento. Ainda há incerteza quanto aos riscos à saúde humana associados à presença de PPCP nas concentrações detectadas no meio ambiente, especialmente quanto à exposição a longo prazo (KÜMMERER, 2009).

Indústria Têxtil – A indústria têxtil consome grande quantidade de produtos químicos e água em diversas operações como lavagem, tingimento, enxague e acabamento, chegando a atingir médias de 150L de água consumida por quilo de tecido processado. Assim, são gerados grandes fluxos de efluentes com características como elevada DQO, sólidos suspensos, pH flutuante, alta temperatura, além de grande variação na composição relacionada à diversidade de corantes despejados (LU et al., 2010; SOUZA, DE, BONILLA & SOUZA, DE, 2010). Somensi et al. (2010) ressaltam a dificuldade em se tratar biologicamente este tipo de efluente devido à sua complexidade química e também à estabilidade destes compostos, já que são intencionalmente projetados para resistir à degradação.

Dentre os diferentes tipos, é possível destacar os corantes azóicos como grupo de grande relevância ambiental por: representarem mais de 50% dos corantes usados nesta indústria; pela elevada perda relacionada à baixa eficiência de fixação às fibras de tecidos; e principalmente por, sob determinadas condições, originarem subprodutos que conferem aos efluentes efeito carcinogênico e/ou teratogênico (PIELESZ et al., 2002; SELÇUK, EREMEKTAR & MERIÇ, 2006; SOMENSI et al., 2010; SOUZA, DE, BONILLA & SOUZA, DE, 2010; TIZAOUI & GRIMA, 2011).

Segundo Verma, Dash & Bhunia (2012), ainda não existe um método que, usado individualmente, seja economicamente viável na redução de cor neste tipo de efluente, sendo comum a combinação de dois ou três diferentes métodos para que se atinja valores satisfatórios de redução. Assim, além de tratamento biológico também são frequentemente empregados métodos físico-químicos como filtração por membranas, adsorção e coagulação-floculação. Exceto em casos de reaproveitamento, tais métodos apresentam, dentre outras desvantagens, a de não degradarem os poluentes uma vez que apenas os transferem da fase líquida para fase sólida.

Águas Contaminadas por Agrotóxicos – Estes contaminantes podem inserir-se no meio aquático tanto de forma direta, através de despejo, lavagem e enchimento inapropriados de reservatórios, mas também de forma indireta, através de escoamento superficial e lixiviação após aplicados. A alta solubilidade de vários

destes químicos associada à sua resistência à degradação química e/ou fotoquímica nas condições naturais tornam sua propagação extremamente fácil no meio ambiente. Programas de monitoramento em diversos países europeus apontam a presença de pesticidas não só em valas e riachos adjacentes aos locais de aplicação, mas também em rios, lagos e reservatórios (OLLER, MALATO & SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011), fator que motiva a inclusão de diversos pesticidas na lista de substâncias que representam maior risco ao ambiente aquático, da diretiva 2008/105/CE (Conselho da União Europeia). Tamanha preocupação se deve ao fato de que métodos convencionais de tratamento não são capazes de remover completamente tais substâncias (IKEHATA & GAMAL EL-DIN, 2005; MALDONADO et al., 2006; WESTERHOFF et al., 2005) aumentando as chances e exposição humana a tais substâncias que apresentam efeito carcinogênico, neurotóxico, e podem afetar a reprodução e o desenvolvimento celular (OLLER, MALATO & SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; REUNGOAT et al., 2010)

Lixiviado de Aterros – O lixiviado é gerado a partir da percolação das águas de chuva através dos resíduos sólidos, do líquido inerente aos resíduos e dos processos biológicos, e pode conter compostos orgânicos (biodegradáveis e refratários à biodegradação) e inorgânicos cujo descarte inapropriado pode causar severos danos ambientais. Dentre esses destacam-se as substâncias húmicas, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), compostos organo-halogenados adsorvíveis (AOX) além de nitrogênio amoniacal, metais pesados e sais clorados orgânicos e inorgânicos (KURNIAWAN, LO & CHAN, 2006; OLLER, MALATO & SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; RENOUE et al., 2008).

A composição do lixiviado varia de acordo com a idade do aterro. Lixiviados de aterros velhos possuem maior concentração de compostos recalcitrantes, uma vez que a fração biodegradável é consumida ao longo de seu envelhecimento, nas fases de acidogênese e metanogênese. Esta relação, entre idade e composição do lixiviado, serve de critério para escolha dos métodos e combinações a serem usados em seu tratamento. De maneira geral, métodos biológicos são eficientes para lixiviados novos, enquanto que para lixiviados velhos é necessário o auxílio de métodos físico-químicos para que se atinja níveis satisfatórios de redução de compostos recalcitrantes e/ou tóxicos (NTAMPOU, ZOUBOULIS & SAMARAS, 2006;

OLLER, MALATO & SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; RENOUE et al., 2008; TIZAOUI et al., 2007).

Indústria de Papel - A indústria de celulose e papel consome enorme volume de água, consequentemente gerando grandes volumes de efluentes com elevados teores de DBO, DQO, turbidez e cor. Para tratar tais efluentes, convencionalmente são usados sistemas de lodo ativado e lagoas aeradas, mas características como a complexidade estrutural e o tamanho das moléculas de lignina e derivados, e a toxicidade dos compostos organoclorados (e.g. clorofenóis) limitam a eficiência de sistemas biológicos de tratamento (BALCIOĞLU et al., 2007; BIRJANDI et al., 2013; CHAUDHARI et al., 2010).

Segundo a literatura (PERA-TITUS et al., 2004), todos os clorofenóis apresentam atividade bactericida, fitotoxicidade e são bioacumulativos, e alguns deles podem apresentar efeitos tóxicos ainda que em baixíssimas concentrações. Os riscos associados a tais substâncias são tamanhos que algumas delas, assim como agrotóxicos anteriormente mencionados, constam na lista de substâncias que representam maior risco ao ambiente aquático, da Diretriz 2008/105/CE (Conselho da Comunidade Europeia) para estratégias de combate à poluição aquática.

2.2 Métodos físico-químicos capazes de reduzir DQO recalcitrante

A remoção de substâncias que resistem a sistemas biológicos de tratamento pode ser feita através da utilização de diversos métodos ou combinações de métodos biológicos e físico-químicos, a serem escolhidos de acordo com as características do efluente, custos e facilidade na operação e manutenção, grau de tratamento exigido, entre outros. A seguir, são apresentados exemplos de métodos físico-químicos de forma individual, sem abordar combinações com outros métodos.

2.2.1 Coagulação-floculação

São métodos largamente usados no tratamento de água e efluentes devido ao elevado custo-benefício e simplicidade de operação, sendo sais de ferro e alumínio os coagulantes mais frequentemente usados para remover diversas impurezas, incluindo partículas coloidais e matéria orgânica dissolvida. O modo de ação pode ser explicado a partir de dois mecanismos distintos: (1) neutralização da carga de colóides carregados negativamente, através de produtos de hidrólise catiônica; (2) incorporação das impurezas em precipitado de hidróxido amorfo (KHOUNI et al., 2011).

Segundo Verma, Dash & Bhunia (2012), apesar da geração de grande quantidade de lodo, coagulação-floculação ainda é a tecnologia mais utilizada na remoção de corantes em efluentes de indústria têxtil, especialmente em países em desenvolvimento, devido aos baixos custos envolvidos. Entretanto, a eficiência destes processos na redução de cor pode ser mínima a depender dos tipos de corantes presentes no efluente, particularmente os solúveis.

Em estudo sobre remoção de xenobióticos em sistemas convencionais de tratamento de água nos EUA, Stackelberg et al. (2007) demonstraram que a combinação entre coagulação-floculação, adsorção em carvão ativado e cloração foi capaz de remover satisfatoriamente a maior parte dos 79 xenobióticos detectados na ETA, mas que coagulação-floculação correspondeu a apenas 15% da eficiência total de remoção. Em estudo semelhante, Huerta-Fontela, Galceran & Ventura (2011) constataram a dificuldade em se remover fármacos hidrofóbicos por tecnologias convencionais de tratamento de água.

Segundo Suarez, Lema & Omil (2009), a remoção de PPCPs em efluente hospitalar por coagulação-floculação pode ser fortemente influenciado pelo teor de gordura, já que alguns deles são lipofílicos (e.g. fragrâncias), enquanto que para compostos menos lipofílicos, como alguns antibióticos, a remoção pode ser desprezível.

O abatimento de DQO em chorume estabilizado, através de coagulação-floculação, foi verificado por (NTAMPOU, ZOUBOULIS & SAMARAS, 2006). No estudo foram utilizados como coagulantes FeCl_3 e PACI-18 (cloreto de poli-

alumínio), sendo obtidas taxas de abatimento de 72 e 62% respectivamente, mesmo após otimização de dosagem, resultando em valores de DQO acima de 200mg/L.

2.2.2 Separação por membranas

Membranas funcionam como barreira física à passagem de contaminantes, com poros ou canais moleculares incorporados a um material polimérico. Os processos mais comuns de tratamento por membranas são baseados em pressão (força motriz). Enquanto o efluente circula tangencialmente, pressão é exercida perpendicularmente à superfície da membrana, que permite a passagem da água (permeado) e retém solutos e contaminantes (concentrado ou rejeito).

Membranas podem ser porosas (microfiltração – MF; ultrafiltração - UF), densas (osmose inversa - OI) ou intermediárias (nanofiltração - NF). Membranas de MF e UF são caracterizadas pelo peso molecular de corte (indicação do tamanho das moléculas retidas pela membrana, correspondendo ao peso molecular para qual se obtém 90% de retenção). Já membranas de NF podem ser caracterizadas tanto pelo peso molecular de corte quanto pela retenção iônica de sais como NaCl ou CaCl₂, sendo a última frequentemente usada para caracterizar membranas densas de osmose inversa. Entretanto, fenômenos como a precipitação de compostos, a adsorção ou coagulação em partículas maiores, e/ou a adsorção dos compostos aos polímeros que constituem as membranas podem permitir que membranas de MF e UF sejam capazes de remover xenobióticos de baixo peso molecular, difíceis de se remover até com membranas densas (FATTA-KASSINOS, BESTER & KUMMERER, 2010).

A eficiência na separação de substâncias suspensas e coloidais, orgânicas e inorgânicas, e na remoção de microrganismos, faz com que métodos de separação por membranas venham sendo usados há anos, predominantemente, na produção de água potável e de processos, e também no tratamento de efluentes industriais (KIM et al., 2007), sendo método de tratamento avançado mais indicado quando se deseja fazer o reuso das águas (POPHALI et al., 2011). A aceitação deste tipo de tecnologia fica evidenciada pelo fato de ser sugerida no Documento Referência de Melhores Tecnologias Disponíveis (em inglês, BAT – Best Available Technologies)

para tratamento de efluentes de indústria têxtil, componente da Diretiva de Emissões Industriais – 2010/75/EU da Comissão Europeia para combate à poluição industrial (Disponível em: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/txt_bref_0703.pdf, acesso em 02 abr. 2014).

A aplicação deste tipo de tecnologia para o tratamento de águas contendo micropoluentes é de especial interesse, já que a baixa concentração destes poluentes dificulta sua completa remoção através de outros tipos de tratamento (e.g. biológicos, coagulação-floculação). Em estudo com efluente secundário de ETE, Acero et al. (2010) obtiveram altos índices de remoção de fármacos (>80%) ao utilizar membranas de NF. Já em estudo sobre remoção de hormônios e pesticidas de fontes de água (superficiais e subterrâneas) usadas para abastecimento em Portugal a literatura (SANCHES et al., 2012) descreve altos índices de remoção (67,4 – 99,9%) utilizando uma combinação de UF e NF.

Além de micropoluentes, membranas também podem ser usadas no tratamento de efluentes de difícil biodegradabilidade tais como os de aterro sanitário estabilizado. Estudos com chorume de aterro estabilizado mostram que é possível atingir elevados níveis de eficiência na redução de DQO(>95%) utilizando NF ou OI (KURNIAWAN, LO & CHAN, 2006b). Devido à eficiência, um estudo que comparou diferentes tecnologias (RENOU et al., 2008) concluiu que o tratamento por membranas, em especial osmose inversa, é a melhor solução para o tratamento de chorume, particularmente para chorume de aterros estabilizados.

Dentre as desvantagens do uso desta tecnologia no tratamento de efluentes, as principais são a demanda energética necessária para promover a pressão, sendo maior quanto mais densa for a membrana utilizada e portanto maior quanto maior a qualidade do tratamento desejado; a incrustação por deposição inorgânica, orgânica ou microbiológica tanto na superfície quanto na parte interna dos poros da membrana, que reduz o fluxo do permeado e conseqüentemente a eficiência do tratamento, além de reduzir a vida útil da membrana; e principalmente a geração do concentrado(10 a 15% do volume total), que demanda posterior tratamento (KIM et al., 2007; OH et al., 2007; POPHALI et al., 2011).

2.2.3 Adsorção em carvão ativado

Adsorção é um processo de transferência de massa no qual substâncias são transferidas da fase líquida para a superfície do carvão ativado, permanecendo ligados através de interações físicas e/ou químicas. Devido às suas características como grande área superficial, estrutura microporosa, elevada capacidade de adsorção e reatividade superficial, este método vem sendo bastante utilizado na remoção de diversos contaminantes orgânicos e carbono orgânico em geral(e.g. pesticidas, fármacos entre outros micropoluentes), sendo frequentemente aplicado na forma de granulado, em filtros de leito fixo, ou em pó (IVANCEV-TUMBAS & HOBBY, 2010; KURNIAWAN, LO & CHAN, 2006; SNYDER et al., 2007; WESTERHOFF et al., 2005).

Em estudos sobre tratamento de água potável utilizando carvão ativado granular,(STACKELBERG et al., 2007; HUERTA-FONTELA, GALCERAN & VENTURA, 2011) foram obtidos excelentes resultados na remoção de fármacos e hormônios. A capacidade de remoção depende do tempo de contato, da sua dose (quando for em pó) ou frequência de regeneração(quando for granulado), além da estrutura molecular do contaminante em questão, sendo PPCPs hidrofóbicos mais eficientemente removidos que os solúveis (SNYDER et al., 2007; WESTERHOFF et al., 2005).

Apesar de carvão ativado ser eficiente na remoção de micropoluentes no tratamento de água, ainda há pouca informação disponível sobre seu uso na remoção de micropoluentes em efluentes (REUNGOAT et al., 2010; SNYDER et al., 2007). Em diversos trabalhos sobre tratamento de chorume de aterro estabilizado foi observada uma elevada eficiência na remoção de compostos recalcitrantes através do uso de carvão ativado, seja em pó ou granulado, alcançando reduções de DQO superiores a 90% em lixiviados com DQO inicial variando de 940 a 7000mg/L. Porém, tais estudos destacam a necessidade frequente de regeneração das colunas de adsorção, cujos custos podem inviabilizar este tipo de tratamento em determinados casos (KURNIAWAN, LO & CHAN, 2006).

2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

São métodos de oxidação em fase aquosa baseados na geração de espécies altamente reativas, principalmente radical $^{\circ}\text{OH}$, que por ser o segundo mais poderoso agente oxidante (atrás apenas do flúor) é capaz de degradar uma grande variedade de poluentes orgânicos de forma rápida e não-seletiva (COMNINELLIS et al., 2008; FENG et al., 2013; KLAVARIOTI, MANTZAVINOS & KASSINOS, 2009; ZOU & ZHU, 2008; GOTTSCHALK, LIBRA & SAUPE, 2010) transformando-os em produtos inertes ou até atingindo sua completa mineralização (DURÁN-MORENO et al., 2011; POLLICE et al., 2012). Entretanto, observa-se altos custos relacionados à mineralização completa, já que os subprodutos da oxidação tendem a ser mais e mais resistentes e portanto demandando mais energia e/ou oxidantes (OLLER, MALATO & SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). Desta forma, os autores sugerem que a redução de custos pode ser alcançada ao combinar POAs com sistemas biológicos de tratamento, já que em determinados casos estes métodos podem aumentar a biodegradabilidade e/ou reduzir a toxicidade de efluentes, viabilizando o uso destes métodos convencionais. Os POAs podem levar também à geração de subprodutos indesejáveis, mais tóxicos que os originais, e recomendam a realização de estudos cuidadosos em escala laboratorial e piloto previamente à sua aplicação (SIEVERS, 2011).

O termo “Processos Oxidativos Avançados” foi usado pela primeira vez em Glaze (1987), e segundo Comninellis (2008) dois fatores motivam o grande interesse em pesquisa e desenvolvimento de POAs nos últimos trinta anos: as áreas de potencial aplicação, e a diversidade de tecnologias envolvidas capazes de gerar radicais. A seguir, são apresentados alguns dos principais métodos de geração de radicais HO° e respectivas aplicações.

2.3.1 Processos Homogêneos

Nestes processos, reações de geração de radicais envolvem apenas a fase líquida da matéria. A seguir uma breve descrição dos processos frequentemente encontrados na literatura.

2.3.1.1 UV a Vácuo

Neste processo, comprimentos de onda menor que 200nm (185nm para lâmpadas de Hg de baixa pressão e 172nm para lâmpadas de Xe) promovem a fotólise da água, que se divide em $^{\circ}\text{OH}^{\circ}$ e $^{\circ}\text{H}$ (SIEVERS, 2011)



Gonzalez et al. (2004) destacam a baixa eficiência deste tipo de sistema na degradação de efluentes com altas concentrações de matéria orgânica. Entretanto, segundo os autores melhores resultados são obtidos quando há mais O_2 dissolvido, fato comprovado em estudo sobre degradação de soluções aquosas de ácidos gálico e cítrico através de UV a vácuo (QUICI et al., 2008).

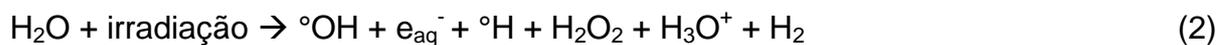
2.3.1.2 Cavitação

Os principais tipos de cavitação são hidrodinâmica e acústica. A primeira ocorre em frequências menores que 20 kHz, e é gerada pela variação de pressão em um líquido fluente, causada por variação de velocidade. Já na cavitação acústica, um transdutor eletromecânico emite ondas com frequências entre de 20 e 1000 kHz. O ciclo de rarefação das ondas dá origem a bolhas instáveis, que durante seu colapso quase-adiabático resultam em altíssimas pressões e temperaturas, sendo maiores na cavitação acústica. Segundo Rae et al. (2005), temperaturas de 700 a 6000K já foram registradas em diferentes experimentos com cavitação acústica, variando de acordo com a técnica e as condições experimentais usadas.

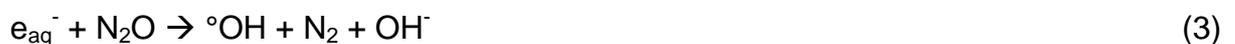
Tais condições extremas são capazes de promover a dissociação térmica de moléculas de vapor d'água no interior das bolhas, dando origem a radicais $^{\circ}\text{OH}$ e $^{\circ}\text{H}$. Entretanto, devido à recombinação dos radicais formados os principais produtos gerados são H_2O_2 e H_2 , enquanto que reações de degradação de poluentes são secundárias (SIEVERS, 2011; SONNTAG, VON, 2008). Por outro lado, estes processos podem facilitar a difusão de gases no meio líquido e conseqüentemente a eficiência de outros POAs (e.g. ozonização), além de promoverem a destruição, através de choque mecânico, de células de microrganismos presentes na água (WU et al., 2011, 2012). Tais processos podem servir bem à degradação de fármacos micropoluentes, pois compostos orgânicos pouco solúveis e/ou altamente voláteis tendem a acumular dentro ou ao redor da interface gás-líquido, ficando assim mais expostos aos mecanismos de degradação do processo (KLAVARIOTI, MANTZAVINOS & KASSINOS, 2009b).

2.3.1.3 Radiação Ionizante

Este processo consiste na geração de um feixe de elétrons de alta energia que passa através da água, de maneira similar a antigos aparelhos de televisão onde há emissão a partir de um cátodo e subsequente aceleração eletrostática. A partir da dissipação da energia destes elétrons na água, são gerados simultaneamente três tipos de radicais capazes de degradar poluentes, conforme a equação 1, sendo eles $^{\circ}\text{OH}$, $^{\circ}\text{H}$ e elétron aquoso solvatado (e_{aq}^-), além de H_2O_2 (SIEVERS, 2011).



De acordo com a literatura (SONNTAG, VON, 2008; FISCHBACHER et al. 2013), o e_{aq}^- gerado pode ser convertido em radicais $^{\circ}\text{OH}$ com auxílio de N_2O ou H_2O_2 , conforme Equações 3 e 4.



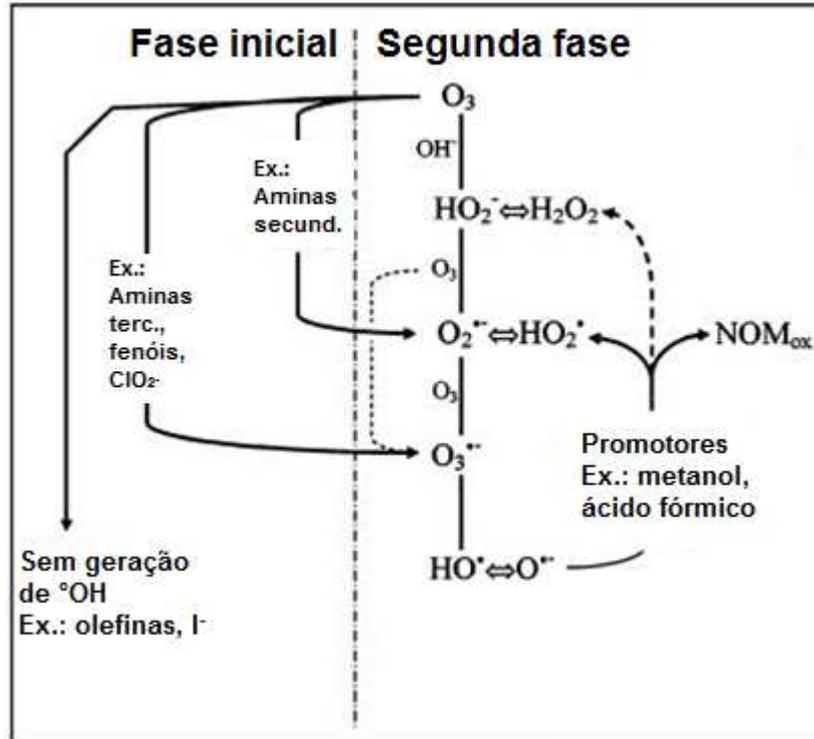
Ainda de acordo com estes autores, a conversão de energia em radicais $^{\circ}\text{OH}$ através de modernos aceleradores de elétrons é mais eficiente que muitos sistemas de POAs, mas os elevados custos destes equipamentos são grandes obstáculos à sua popularização.

2.3.1.4 Ozônio

Segundo Sievers (2011), O_3 pode ser classificado como POA intrínseco pois reações com radicais livres sempre ocorrem durante a ozonização de águas naturais ou de efluentes, resultantes da reação do ozônio com determinados compostos iniciadores da reação em cadeia geradora de radicais, tais como fenóis, aminas secundárias e terciárias (BUFFLE & GUNTEN, VON, 2006a). Em águas com pH básico, íons OH^- fazem com que O_3 rapidamente se decomponha a radical OH° e outras espécies radicais, as quais também podem atuar como iniciadores, assim como os intermediários ou produtos da ozonização podem atuar como propagadores (CHU, CHAN & GRAHAM, 2006).

Assim como ocorre em outros POAs, em processos de ozonização a degradação de compostos ocorre não apenas por ação de radicais $^{\circ}\text{OH}$. Em 1979, Hoigné e Bader já descreviam o ataque direto do O_3 a grupos específicos, orgânicos e inorgânicos. A Figura 1 mostra a interação entre O_3 e alguns compostos orgânicos, e a maneira como atuam na geração de radicais $^{\circ}\text{OH}$. Maiores detalhes constam na seção 2.4.

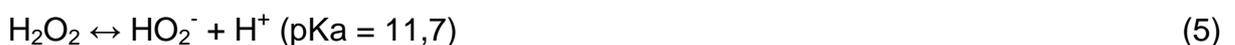
Figura 1 – Reação de O₃ com diferentes iniciadores e as fases de geração de radicais



Fonte: Adaptado de BUFFLE & VON GUNTEN (2006).

2.3.1.5 UV/H₂O₂

Peróxido de hidrogênio é um produto químico comercialmente disponível, termicamente estável cujo armazenamento tem grande aceitação. Além de oxidante, é também um agente redutor ($E^\circ = -0,7V$). Ao ser misturado com água possui solubilidade ilimitada, e forma um ácido fraco ao se dissociar em ânion peróxido (Eq. 5). Ao sofrer incidência de radiação UV-C, H₂O₂ decompõem-se em radicais °OH (Eq. 6), que por estarem em meio aquoso sofrem ação do efeito gaiola, sendo mantidos próximos por certo período de tempo de maneira que parte deles se recombina em H₂O₂ enquanto outra parte (aproximadamente 50%) é liberada para o meio (SIEVERS, 2011; SONNTAG, VON, 2008).



A geração de radicais ocorre também a partir do ânion hidróxido (Equações 7 e 8) que possui maior coeficiente de absorção a 254nm ($240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, contra $18,6\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ do H_2O_2), sendo portanto a geração de radicais mais eficiente em pH elevado (SIEVERS, 2011; SONNTAG, VON, 2008; GOTTSCHALK, LIBRA & SAUPE, 2010).



O aumento da concentração de H_2O_2 é outra forma de aumentar a geração de radicais $\text{}^\circ\text{OH}$, mas é limitado pelo efeito *scavenger* do peróxido, que a partir de determinadas concentrações passa a consumir radicais $\text{}^\circ\text{OH}$ dando origem a radicais menos reativos (Eq. 9) (GOTTSCHALK, LIBRA & SAUPE, 2010; SIEVERS, 2011).



Em estudo sobre a degradação de fármacos micropoluentes, SHU et al. (2013) demonstraram que além da ação dos radicais $\text{}^\circ\text{OH}$, a degradação de compostos pode ocorrer, ainda que de forma menos eficiente, por fotólise direta dos poluentes. Entretanto, a literatura destaca que pelo fato de outros compostos também absorverem radiação UV, diminuindo assim as taxas de fotólise do H_2O_2 , estes processos podem demandar muito mais energia que outros POAs (KATSOYIANNIS, CANONICA & GUNTEN, VON, 2011; ROSENFELDT et al., 2006).

2.3.1.6 O_3/UV

A incidência de radiação UV com comprimento de onda menor que 310 nm promove a fotólise de O_3 gerando oxigênio nascente (Eq. 10), que por sua vez reage com H_2O dando origem a radicais (Eq. 11):



O efeito gaiola promove a recombinação de parte destes radicais impedindo sua difusão no meio, reduzindo assim o rendimento deste tipo de sistema que é de aproximadamente 10% (REISZ, 2003). Por outro lado, a recombinação destes radicais resulta na formação de H₂O₂, principal produto da fotólise do ozônio (SIEVERS, 2011). Segundo Gottschalk, Libra & Saupe (2010), em pH < 1,8 o rendimento molar de geração de H₂O₂ a partir da fotólise de O₃ (λ = 254nm) é de 1:1, e decresce à medida que o pH aumenta. Assim, neste sistema além da fotólise do O₃ os radicais °OH são gerados também através do mecanismo UV/H₂O₂.

2.3.1.7 O₃/H₂O₂

Também conhecido como *peroxone* (mistura das palavras “peróxio” e “ozônio” em inglês), neste sistema a geração de radicais ocorre principalmente em função da reação de O₃ com ânion HO₂⁻ (k = 5.5 × 10⁶ M⁻¹s⁻¹), já que O₃ reage muito lentamente com H₂O₂ (k < 0.01 M⁻¹s⁻¹) tornando este mecanismo desprezível (FISCHBACHER et al., 2013; GOTTSCHALK, LIBRA & SAUPE, 2010). Seus descobridores Staehelin & Hoigné (1982) acreditavam que o rendimento de geração de radicais neste sistema chegava a 100%. Após modificações e revisões realizadas nos últimos anos, Merényl et al. (2010) destacam incertezas quanto aos mecanismos de funcionamento deste sistema. A seguir o mecanismo descrito (FISCHBACHER et al., 2013) em estudo sobre o rendimento de geração de radicais °OH neste processo.



De acordo com os autores, HO₅⁻ pode decompor-se também em O₂ e OH⁻ (Eq. 17), que não levam à formação de °OH, e por competição, reduzem seu rendimento de geração a 50%.



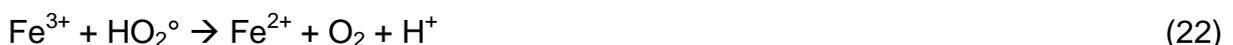
Em estudo comparando diferentes POAs baseados em ozônio na remoção de micropoluentes (KATSOYIANNIS, CANONICA & GUNTEN, VON, 2011) foi observado que no processo *peroxone*, H_2O_2 reduz HOBr a brometo evitando a formação de bromato, composto carcinogênico gerado na ozonização de águas contendo bromo.

2.3.1.8 $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

A eficiência na geração de radicais $^\circ\text{OH}$ de um sistema binário (UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) não é igual à soma dos dois sistemas unitários, e sim superior (COMNINELLIS et al., 2008). A mesma lógica se aplicaria a sistemas ternários, hipótese reforçada pelos resultados obtidos na literatura (AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004; PETERNEL; KOPRIVANAC; KUSIC, 2006; ZAYAS PÉREZ, GEISSLER, HERNANDEZ, 2007; LUCAS, PERES, LI PUMA, 2010) no tratamento de efluentes de indústria têxtil, de café e de vinícola, respectivamente.

2.3.1.9 Fenton

Neste processo, radicais hidroxila são gerados a partir da decomposição de H_2O_2 através de reações cíclicas promovidas por catalisadores, sendo Fe^{2+} e Fe^{3+} os mais frequentemente usados. A seguir, a descrição das sete principais reações que compõem o processo (PIGNATELLO, OLIVEROS & MACKAY, 2006):



Uma importante característica deste processo é sua dependência do pH, sendo valor ideal entre 3 e 4. Em pH acima de 3 ocorre precipitação de Fe^{3+} na reação da Eq. 21, enquanto que a reação da Eq. 20 em pH=4 ocorre 7 vezes mais rápido em relação a pH=3 (PIGNATELLO, OLIVEROS & MACKAY, 2006). Além do ferro, outros metais de transição também podem ser usados como catalisadores para gerar radicais, tais como cobre, níquel, cobalto e cromo (SONNTAG, VON, 2008).

2.3.1.10 Foto-Fenton

Na seção anterior, a Eq. 19 descreve a reação de decomposição dos compostos formados entre Fe^{3+} e H_2O_2 , que dão origem a Fe^{2+} e ao radical HO°_2 . Já a Eq. 22 descreve a reação de redução do Fe^{3+} pelo radical HO°_2 , dando origem a mais Fe^{2+} necessário à reação Fenton (SONNTAG, VON, 2008). A decomposição térmica que ocorre na Eq. 19 é lenta ($k = 2,7 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$), sendo o passo limitante do processo Fenton (PIGNATELLO, OLIVEROS & MACKAY, 2006). Entretanto, esta reação pode ser acelerada através da adição de radiação UV ($\lambda < 500\text{nm}$), processo que é conhecido como foto-Fenton.

2.3.2 Processos Heterogêneos

2.3.2.1 Fotocatálise

De forma geral, este processo envolve a incidência de fótons (UV-A, B ou C) sobre partículas de um catalisador sólido. Atualmente, o foto-catalisador mais estudado é o TiO_2 , que tem baixo custo, é química e biologicamente inerte e resistente a foto-corrosão. A absorção de fótons pelo TiO_2 ($\lambda < 390\text{nm}$) excita elétrons, que são transportados da banda de valência para a banda de condução do semicondutor criando uma vacância eletrônica (h^+) na banda de valência (Eq. 25). A

vacância formada possui elevado potencial de redução (2,9mV), sendo capaz de oxidar diversos compostos presentes na água. A geração de radicais pode ocorrer a partir da transferência de elétrons do substrato, de H₂O ou de OH⁻ adsorvidos para a vacância eletrônica (Eq. 26 e 27), sendo H₂O e OH⁻ fontes mais importantes de elétrons por estarem em maior concentração. Além disso, O₂ pode atuar como aceptor de elétrons da banda de valência (e⁻_(BV)) dando origem a radicais superóxido (Eq. 28) que em meio ácido formam H₂O₂, e que por sua vez também atuam como aceptores de elétrons, dando origem, conforme Equação 30, a °OH e OH⁻ (MALATO et al., 2009; SIEVERS, 2011; SONNTAG, VON, 2008).



Além de TiO₂, metais nobres (e.g. Ir, Pd, Pt, Rh e Ru) e óxidos de diferentes metais como Cu, Mn, Co, Cr, V, Ti, Bi e Zn também podem ser usados neste tipo de processo (SIEVERS, 2011). Dentre os fatores que interferem na eficiência do processo destacam-se a massa do catalisador, pH, temperatura, fluxo luminoso e O₂ dissolvido (MALATO et al., 2009).

2.3.2.2 Eletroquímica

Segundo Feng (2013), a geração de radicais °OH em processos eletroquímicos pode ocorrer de forma direta (oxidação anódica) ou indireta (geração eletroquímica de reagente Fenton, conhecido como eletro-Fenton).

2.3.2.2.1 Oxidação Anódica

Na oxidação anódica a degradação de compostos pode ocorrer de forma heterogênea ou homogênea. Na primeira, compostos são degradados por reações eletroquímicas diretas entre os compostos e a superfície do ânodo. Na segunda, compostos são degradados por agentes oxidantes gerados a partir de reações entre a superfície do ânodo e moléculas de água (Eq. 31) ou íons nela contidos, como por exemplo OH^- (Eq. 32).

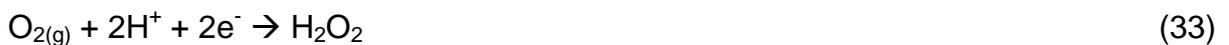


Entretanto, a curta vida média dos radicais $^\circ\text{OH}$ faz com que sua contribuição para oxidação anódica seja limitada à região muito próxima à superfície do eletrodo, de maneira que fica difícil o discernimento entre as formas homogênea e heterogênea de degradação de compostos. Assim, de certo modo este processo pode ser considerado como “tipo-heterogêneo mediado por oxidantes” (FENG et al., 2013).

Segundo os autores, o material dos eletrodos e o design do reator são pontos principais quanto à eficiência do processo. O primeiro por influenciar tanto as taxas de oxidação direta de compostos quanto de geração de radicais, e o segundo por influenciar a transferência de massa, fator limitante das taxas de oxidação. Dentre os diferentes materiais, Panizza, Kapalka & Comninellis (2008) destacam os eletrodos de diamante dopados com boro (BDD – *Boron-doped Diamond*) como mais promissores, tanto pela durabilidade quanto pela eficiência. Em estudos comparando a eficiência de eletrodos de BDD com eletrodos metálicos, Andrade et al. (2009) e Waterston et al. (2005) observaram que eletrodos de BDD foram mais eficientes na degradação de corante de efluente de indústria têxtil e paracetamol, respectivamente. Entretanto, os elevados custos deste tipo de eletrodo são importante obstáculo à sua aplicação em escala industrial (WATERSTON et al., 2005).

2.3.2.2.2 Eletro-Fenton

Neste processo, cátodos específicos são alimentados com O₂ ou ar, reduzindo O₂ a íon superóxido (O₂^{•-}). Em meio ácido estes radicais dão origem a H₂O₂ (Eq. 33), que na presença de catalisadores (e.g. Fe²⁺, Fe³⁺, óxidos de ferro) dão origem a radicais °OH (Eq. 34) via reação Fenton. Os íons Fe³⁺ gerados sofrem redução eletroquímica a Fe²⁺ (Eq. 35), dando continuidade ao ciclo gerador de radicais °OH (FENG et al., 2013).

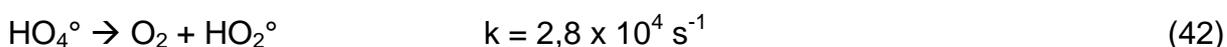
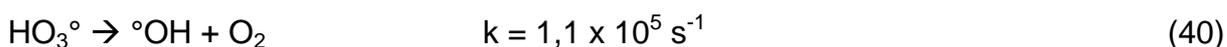
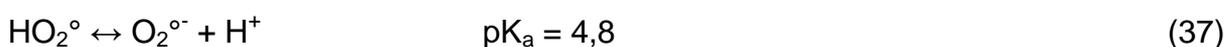


Segundo Feng et al. (2013), maior rendimento na geração de radicais °OH é obtido ao se proporcionar as seguintes condições operacionais: elevado fluxo de O₂ ou ar, elevada agitação ou fluxo do líquido, temperaturas entre 25 e 40°C, pH próximo a 3 e concentrações ótimas de Fe²⁺ ou Fe³⁺ (0,05 – 0,2mM).

2.4 Ozônio

O ozônio é um poderoso oxidante que pode reagir com poluentes de duas formas: direta, em sua forma molecular; e indireta, através da geração de radicais. Quanto à reação direta, o O₃ tem menor potencial de oxidação que radical hidroxila (2,07V e 2,8V, respectivamente) e ataca seletivamente poluentes inorgânicos (e.g. Fe(II), Mn(II), NO₂⁻, H₂S⁻, As(III), CN⁻, Br⁻, Cl⁻, I⁻) e orgânicos (e.g. ligações duplas, aminas, compostos sulfurosos e aromáticos) (IKEHATA & GAMAL EL-DIN, 2005; LUCAS, PERES & LI PUMA, 2010; SIEVERS, 2011). O₃ é apontado como excelente desinfetante (degrada membranas celulares e matéria intracelular de microrganismos), removedor de odores, de corantes e carga orgânica (PREETHI et al., 2009; WU et al., 2012).

A reação indireta do O₃ envolve a geração de radicais através de um mecanismo de reações em cadeia que pode ser dividido em três etapas: iniciação (Eq. 36 e 37), propagação (Eq. 38 a 46) e terminação (Eq. 47 a 49). Na etapa inicial ocorre o consumo do O₃ pelos chamados “iniciadores”, como por exemplo OH[•], dando origem a oxidantes secundários, dentre eles os radicais °OH. Diversas substâncias podem causar influência neste mecanismo, que devido à sua complexidade, segue descrito abaixo de forma simplificada, através das principais reações e respectivas velocidades de reação “k” (GOTTSCHALK, LIBRA & SAUPE, 2010).



A geração de HO₂[•] na Eq. 42 permite o reinício da reação em cadeia (Eq. 36). Além disso, algumas moléculas orgânicas podem agir como agentes promotores da reação em cadeia por conterem grupos funcionais que permitem a conversão de radicais °OH em O₂^{•-}/HO₂[•] (Eqs. 43 a 46). Alguns exemplos são compostos fenólicos, álcoois primários e secundários e aminas primárias e secundárias (BUFFLE & GUNTEN, VON, 2006b; GOTTSCHALK, LIBRA & SAUPE, 2010):



Reações de terminação ocorrem quando algumas substâncias, orgânicas ou inorgânicas, reagem com radicais °OH formando radicais que não resultam na geração de HO₂[•]/O₂^{•-}. Estes inibidores, frequentemente denominados *scavengers*,

geralmente põem fim à reação em cadeia e inibem o consumo de O₃. Os exemplos mais comuns são carbonatos e bicarbonatos (Eq. 47 e 48). Outro tipo de reação de terminação é a recombinação de radicais (Eq. 49).



Uma importante característica do O₃ é sua instabilidade, motivo que impede o armazenamento deste gás já que rapidamente se decompõe a O₂ após ser gerado, devendo portanto ser gerado *in situ* (SIEVERS, 2011). Tal instabilidade faz com que o ozônio residual se decomponha facilmente, sendo portanto um oxidante de baixo efeito residual (POPHALI et al., 2011; PREETHI et al., 2009), característica desejável em sistemas onde POAs precedem processos biológicos.

Segundo Aguinaco et al. (2012), a ozonização geralmente atinge altas taxas de remoção de compostos orgânicos inicialmente presentes, mas diferente da oxidação por radicais ^oOH a mineralização geralmente não é completa (RODRÍGUEZ et al., 2013), e a depender das características do efluente e do procedimento empregado podem ser gerados subprodutos mais tóxicos que os originais (DANTAS et al., 2008). Por outro lado, diversos autores observam que os subprodutos gerados são mais polares e biodegradáveis que os compostos originais (ZIMMERMANN, 2011; REUNGOAT, 2010; SNYDER, 2006). Assim, fica claro que especialmente no tratamento de efluentes cuja composição é variada e/ou desconhecida, torna-se imprescindível a realização de variados ensaios de toxicidade em estudos de tratabilidade com POAs.

Por se tratar de um sistema gás-líquido, a eficiência de sistemas com ozônio sempre envolve a eficiência de transferência de massa, especialmente por causa de sua baixa solubilidade na água (GOMES, FERNANDES & SIMÕES, 2012; SIEVERS, 2011). Entretanto, melhorias na eficiência geral do processo de ozonização podem ser obtidos, por exemplo, ao se utilizar difusores de microbolhas (CHU et al., 2008).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Origem da água residuária tratada

O efluente em estudo foi fornecido pela AB Gustaf Kårs, indústria que fabrica pisos de madeira e os fornece para quase todo o Hemisfério Norte, localizada em Nybro, sul da Suécia. A geração da água residuária nesse tipo de indústria denominada “indústria seca” (*dry industry*) ocorre a partir da lavagem manual de superfícies e maquinário, sendo que alguns destes são utilizados para cortes, preenchimento de falhas na madeira, aplicação de cola e verniz (resinas de ureia-formaldeído e fenol-formaldeído). São gerados de 2,0 a 2,5m³ de águas residuárias de limpeza e lavagem por semana na fábrica em questão. Devido à não regularidade dos procedimentos de lavagem a composição das águas residuárias geradas (assim como o volume) são variáveis, mas sempre com alta carga poluidora conforme indicado pelos altos valores de DQO, geralmente superior a 45.000 mg/L e pH ácido, menor que 3,0 (LAOHAPRAPANON, MARQUES & HOGGLAND, 2010).

Para o presente estudo foram coletadas amostras após etapa de tratamento primário (sedimentação) que remove a maior parte da carga poluidora, resultando em valores de DQO de aproximadamente 5.000 mg/L. Atualmente estas águas residuárias após tratamento primário vêm sendo diluídas e descartadas no sistema municipal de coleta e tratamento de esgotos, enquanto a fábrica aguarda instalação de um sistema de tratamento avançado *in situ*.

O presente estudo faz parte do conjunto de ensaios de tratabilidade conduzidos pelos grupos de pesquisa *Environmental Science & Engineering-ESEG (Linnaeus University)* e *BioProcess (UERJ)* que devem culminar com o desenho e construção de uma planta de tratamento constituída de diferentes etapas.

A Tabela 1 apresenta a caracterização básica da água residuária de lavagem e limpeza no tanque de equalização.

Tabela 1 - Características da água residuária bruta da indústria de piso de madeira, AB Gustaf Kähr em Nybro, Suécia.

Parâmetros	Unidades	Média
pH	-	1,40 ± 0,04
Condutividade	mScm ⁻¹	32,65 ± 0,78
DQO	mgL ⁻¹	49360 ± 4412
DBO ₇	mgL ⁻¹	15001 ± 2406
COT	mgL ⁻¹	21600 ± 2687
ST	gL ⁻¹	101,36 ± 27,06
SST	gL ⁻¹	13,7 ± 13,80
DQO/DBO	-	3,29

Fonte: Laohaprapanon, Marques & Hogland (2010).

Com base na razão DQO/DBO₇ obtida (3,3) observa-se que a essa água residuária possui matéria orgânica não-biodegradável, o que pode inviabilizar o seu tratamento biológico. O valor 3,3 encontra-se na faixa característica de indústria de celulose e papel, ou seja, de 3 a 5 (DEZOTTI, 2008).

3.2 Análises realizadas

3.2.1 Químicas

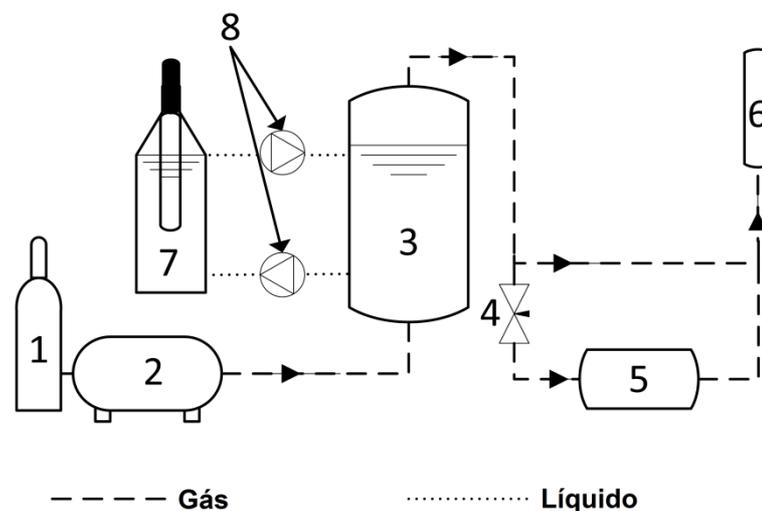
As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT) e Carbonatos foram realizadas utilizando-se kits Hach Lange LCK 114, LCK 386 e LCK 388 respectivamente, com diluições das amostras quando necessário para alcance da faixa de análise. Para medir pH utilizou-se um pHmetro Mettler Toledo SG2.

3.3 Sistema de Ozonização

O sistema de ozonização e radiação UV-C foi montado a partir de componentes obtidos no mercado europeu, conforme descrito a seguir.

O sistema consistiu de dois reatores, entre os quais manteve-se um fluxo contínuo de recirculação por meio de duas bombas peristálticas. O reator onde ocorreu a ozonização consistiu de um tubo cilíndrico fabricado em aço inoxidável ($\varnothing = 8,5$ cm; $h = 59$ cm), no qual era inserida a mistura gasosa ($O_3 + O_2$) gerada a partir de O_2 (99,5% de pureza) por um gerador modelo ICT-10 (OzoneTech Systems, Suécia), e difundida no meio líquido através de um difusor metálico de microbolhas modelo SD-3 (Ozone Solutions, EUA), à vazão de 1L/min.

Figura 2 – Sistema experimental para os ensaios de tratabilidade por O_3 e UV-C (ESEG Laboratory, Linnaeus University, Kalmar, Suécia)



Legenda: (1) Cilindro de O_2 ; (2) Gerador de O_3 ; (3) Reator O_3 ; (4) Válvula de by-pass para o monitor de O_3 ; (5) Monitor de O_3 ; (6) Destruidor de O_3 ; (7) Reator UV; (8) Bombas peristálticas.

O ozônio não consumido foi medido através da análise do *off-gas*, utilizando-se um analisador de ozônio modelo BMT 964 (BMT MESSTECHNIK GMBH, Alemanha) conectado à parte superior do reator. Devido à limitação do monitor de O_3 , que trabalha com vazão máxima de 0,5 L/min, a corrente gasosa no *off-gas* foi

dividida, sendo parte encaminhada ao analisador de O_3 e parte para um destruidor de O_3 modelo ODS-3 (Ozone Solutions, EUA) para evitar emissão deste oxidante para a atmosfera. Para evitar problemas com espuma e possíveis danos ao monitor de O_3 , foi construído um retentor de espuma na parte superior do reator.

O reator UV foi fabricado em vidro e possuía volume útil de 1,1 L, sendo equipado com uma lâmpada de mercúrio de média pressão (TQ150 UV-Consulting Peschl, 150W, Alemanha), resfriada a água em jaqueta de quartzo, e possuía uma abertura na parte superior através da qual foram realizadas as amostragens.

Os dois reatores foram conectados de maneira tal que o líquido fluísse em contracorrente com relação ao gás dentro do reator de O_3 .

3.4 Procedimento

Assim que coletadas na fábrica de piso de madeira, as amostras de águas residuárias eram transportadas para cidade de Kalmar, onde ocorreram os experimentos, e armazenadas em refrigerador a 4°C , de onde eram retiradas alíquotas de 3 L, volume este necessário para cada rodada de tratamento. Previamente às rodadas as amostras com pH inicial variando entre 2,37 e 2,57 tinham o seu pH ajustado (nos tratamentos em que havia ajuste de pH) utilizando-se para tanto, NaOH. Após essa etapa, as amostras eram então submetidas à centrifugação ($744 \times g$) por 5 min. Em seguida eram coletados 50 mL de amostra, a partir dos quais eram determinados os valores iniciais de DQO e COT da água, sendo a primeira informação também utilizada para definir os intervalos de tempo entre cada amostragem, de acordo com o desenho experimental adotado (vide seção 3.5). Um volume de 2,5 L de amostra era introduzido no sistema de tratamento, que previamente recebia ajustes do fluxo da mistura gasosa ($O_3 + O_2$) e das bombas de recirculação, bem como a concentração de O_3 .

Os intervalos de tempo entre as amostragens foram definidos de acordo com a DQO inicial do efluente. As amostras eram coletadas nos momentos em que a razão " O_3 inserido(g)/DQO inicial(g)" atingia valores de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2 para 1. Desta maneira, variou-se apenas o tempo no qual foi fornecido O_3 . Para evitar

interferência do O_3 dissolvido remanescente sobre as análises químicas e em especial, efeitos tóxicos que pudessem afetar os ensaios de respirometria, as amostras eram deixadas em repouso por 24h, vedadas e à temperatura de 20°C.

Após todas as amostragens ao longo do tempo de tratamento, o efluente final tratado era drenado, e em seguida era realizada a lavagem do sistema que consistia em operá-lo normalmente por cerca de 10 min utilizando-se 4 L de água deionizada. Tanto efluente tratado quanto água da lavagem eram armazenados por no mínimo 24 h e então descartados, evitando assim problemas relacionados ao ozônio remanescente no líquido, como por exemplo, a degradação de juntas de borracha eventualmente existentes em tubulações de drenagem.

3.5 Desenho experimental – Metodologia de Superfície de Resposta

A fim de minimizar o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro, economizando-se assim, tempo e recursos e ao mesmo tempo, fornecer informações seguras sobre processos que envolvem diversas variáveis, utilizou-se neste trabalho a metodologia de planejamento fatorial associada à análise de superfície de resposta. Devido ao número de variáveis independentes nos experimentos (2 a 3) adotou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) como planejamento fatorial mais adequado (RODRIGUES & IEMMA, 2009).

Os experimentos foram divididos em três etapas distintas. Na etapa inicial foram investigados os efeitos de duas variáveis independentes ($n = 2$) e cinco níveis cada (Tabela 2). As variáveis independentes selecionadas foram: (i) Concentração de O_3 na mistura gasosa (representado por $[O_3]$) e; (ii) Vazão de Recirculação (VR) entre os reatores, respectivamente codificados como X_1 e X_2 no modelo de regressão. Para tanto, utilizou-se o DCCR 2^2 , com triplicata no ponto central e 4 pontos axiais, conforme Tabelas 2 e 3.

A escolha dos níveis das variáveis independentes ocorreu da seguinte maneira:

Para a variável $[O_3]$, o limite superior foi determinado de acordo com o limite máximo de geração de O_3 alcançado pelo gerador de ozônio, enquanto que o limite

inferior foi determinado de acordo com a duração do ensaio, já que ao utilizar concentrações demasiadamente baixas os ensaios poderiam durar mais de 12 h cada.

Para a variável VR, os limites mínimo e máximo foram limitados pela capacidade da bomba peristáltica utilizada.

Para a variável pH_i, um intervalo amplo entre níveis máximo e mínimo foi escolhido devido ao conhecimento limitado sobre a composição da água residuária estudada e, conseqüentemente, de seu comportamento diante do processo de ozonização.

O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($n = 2$), através da Equação 50:

$$\alpha = (2^n)^{1/4} = 1,41 \quad (50)$$

Tabela 2 – Codificação das variáveis e níveis testados na etapa I.

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
X ₁ ([O ₃] – g/Nm ³)	40	50,98	77,5	104,02	115
X ₂ (VR – L/min)	0,3	0,7	1,65	2,6	3

Desta maneira, foram obtidas as combinações apresentadas na Tabela 3, totalizando 11 ensaios de tratabilidade. A variável VR foi escolhida, pois inicialmente o objetivo era identificar a melhor relação entre fornecimento de O₃ e exposição à luz UV em uma etapa O₃/UV sem ajuste de pH.

No caso do tratamento acima descrito, a lâmpada de UV permaneceu desligada. Mesmo com a lâmpada apagada, a água passava de qualquer forma pelo reator de exposição a UV, para que esse tempo e modo de circulação fosse mantido, garantindo assim, as mesmas condições experimentais de uma posterior etapa O₃/UV.

Devido a problemas com o fornecimento de O₂ durante a primeira etapa foi necessário reduzir o valor máximo da variável [O₃] de 115 para 90 g/Nm³ nas etapas

seguintes, impossibilitando a realização de uma segunda etapa O₃/UV com condições exatamente iguais às da primeira etapa.

Tabela 3 – Ensaio realizados na etapa I.

Ensaio	[O ₃] (g/Nm ³)	VR (L/min)
1	50,98	0,70
2	104,02	0,70
3	50,98	2,60
4	104,02	2,60
5	40	1,65
6	115	1,65
7	77,50	0,3
8	77,50	3
9a	77,50	1,65
9b	77,50	1,65
9c	77,50	1,65

Utilizou-se então, os dados obtidos nesta etapa como base para o planejamento das etapas futuras, visando alcançar maior eficiência no tratamento.

Nas etapas II e III foram mantidas as variáveis [O₃] e VR, e optou-se por adicionar a variável pH_{inicial}, tendo em vista a possibilidade de aumento significativo na eficiência do tratamento através de um procedimento simples e de fácil automação em aplicações reais, tal como o ajuste de pH.

A fim de comparar o efeito da exposição à radiação UV, a lâmpada foi mantida ligada apenas durante os ensaios da etapa III.

As etapas II e III tiveram, portanto, condições idênticas, representadas nas Tabelas 4 e 5.

Devido à utilização de três variáveis nas etapas II e III, o valor de α passou para 1,68, determinado através da equação 50 apresentada anteriormente.

Tabela 4 – Codificação e cinco níveis das três variáveis das etapas II e III.

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
X_1 ($[O_3]$ – g/Nm ³)	40	50,13	65	79,87	90
X_2 (VR – L/min)	0,3	0,85	1,65	2,45	3
X_3 (pH _i)	3	4,62	7	9,38	11

Tabela 5 – Ensaio realizados nas etapas II e III.

Ensaio	$[O_3]$ (g/Nm ³)	VR (L/min)	pH _i
1	50,13	0,85	4,62
2	79,87	0,85	4,62
3	50,13	0,85	9,38
4	79,87	0,85	9,38
5	50,13	2,45	4,62
6	79,87	2,45	4,62
7	50,13	2,45	9,38
8	79,87	2,45	9,38
9	40,00	1,65	7,00
10	90,00	1,65	7,00
11	65,00	1,65	3,00
12	65,00	1,65	11,00
13	65,00	0,30	7,00
14	65,00	3,00	7,00
15a	65,00	1,65	7,00
15b	65,00	1,65	7,00
15c	65,00	1,65	7,00

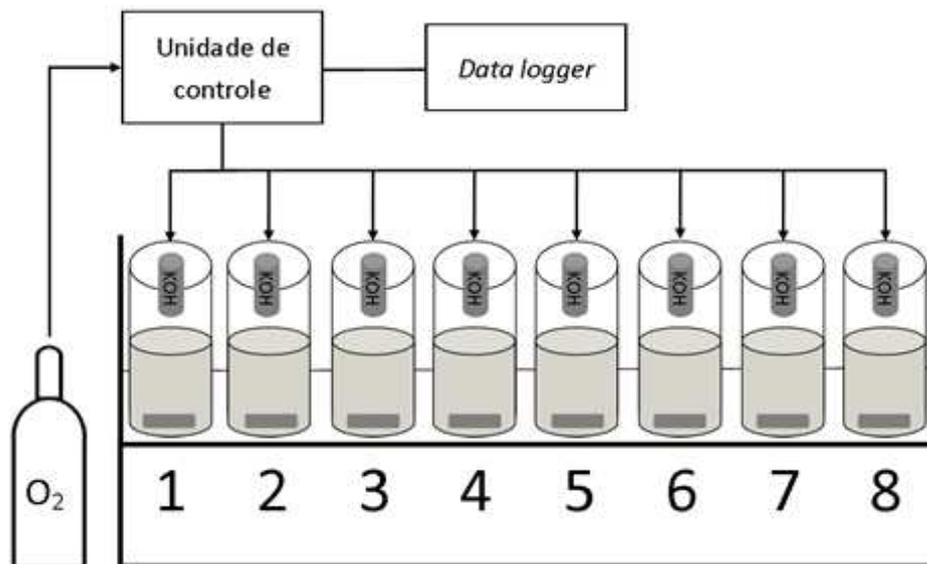
Para elaboração de gráficos e análises estatísticas dos dados obtidos utilizou-se o software STATISTICA 7.0.

3.6 Ensaios de Biodegradabilidade/Toxicidade

3.6.1 Respirometria

O estudo de respirometria foi realizado usando respirômetro de fluxo em pulso com borda livre, modelo PF-8000 (*Respirometer System and Application*, Fayetteville, Arkansas, EUA). O equipamento é projetado para realizar 8 testes em batelada, mas a existência de dois equipamentos no Laboratório do ESEG da *Linnaeus University*, com os equipamentos conectados em série permite até 16 testes individuais simultaneamente. A Figura 3 mostra o desenho esquemático de cada sistema existente, que consiste de um cilindro de O_2 (pureza = 99,5%), uma unidade de controle, um *data logger* conectado a um computador, uma base que promove agitação magnética e controle de temperatura (precisão: $\pm 1^\circ C$) por circulação de água e 16 reatores com vedação para gases.

Figura 3 – Desenho esquemático do aparato de respirometria PF-8000.



O conceito deste respirômetro, quando utilizado em condições de aerobiose, fundamenta-se no consumo de O_2 e liberação de CO_2 pelos microrganismos durante a respiração. O CO_2 produzido é removido por um depurador (KOH) posicionado na porção superior de cada reator (Figura 3) causando queda na pressão, que é monitorada pelo equipamento de forma individual em cada reator. Imediatamente, o sistema reestabelece a pressão através da adição de O_2 . Desta maneira, o sistema

contabiliza a massa de O₂ consumida pelos microrganismos ao longo do tempo determinado para cada experimento.

Para este trabalho foi utilizado como fonte de microrganismos, o lodo proveniente da estação de tratamento de esgotos da cidade de Kalmar, coletado e aerado por 48h previamente a cada rodada, com objetivo de reduzir a matéria orgânica inerente ao lodo.

Cada reator tinha um volume de 500 mL, dos quais 90 mL eram preenchidos com lodo e 320 mL com amostras do efluente tratado, diluídas de maneira que houvesse a mesma concentração de COT em cada reator. Para esta diluição, foi usada água de torneira (sem cloro) por exercer menor influência na pressão osmótica, tendo apresentado bons resultados, como demonstrado em estudos anteriores por Svensson et al. (2013).

Além disso foram adicionados nutrientes, minerais e solução tampão de acordo com Young & Cowan (2004) por meio das seguintes soluções:

- **Solução 1** – Em 800 mL de água deionizada foram adicionados os componentes apresentados na Tabela 6. Em seguida o volume foi completado com água para 1 L.

Tabela 6 – Minerais e respectivas massas usadas no preparo da Solução 1.

Mineral	Massa (g)
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,25
FeCl ₃ .6H ₂ O	5,0
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,05
NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,005
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,025
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,007
ZnCl ₂	0,025
H ₃ BO ₃	0,025
Na ₂ SeO ₄	0,025

Fonte: Young & Cowan (2004).

- **Solução 2** – Em 800 mL de água deionizada foram adicionados 27,7 g de CaCl_2 e 101 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, o volume foi completado com água para 1L.
- **Solução 3** - Em 800 mL de água deionizada foram adicionados 38,2g de NH_4Cl e 15g de Na_2SO_4 . Em seguida, o pH foi ajustado para 7,0 usando NaOH , e então o volume foi completado para 1L.
- **Solução Tampão** - Em 800 mL de água deionizada foram adicionados 204g de KH_2PO_4 . Em seguida o pH foi ajustado a 7,0 usando NaOH e o volume completado para 1L.

Em cada reator foram adicionados 5 mL da Solução 1 e 5 mL da Solução 2. O volume de Solução 3 adicionado variou de acordo com a DQO do efluente testado em cada reator. Para tanto, foi aplicada a proporção DQO:N igual a 60:1, considerando-se a concentração de 10 mg $\text{NH}_3\text{-N}$ por mL na solução.

A Solução tampão também foi adicionada em função da DQO do efluente em teste, sendo adicionado 1 mL da solução para cada 50 mg de DQO do efluente.

Para os ensaios de respirometria, foi escolhida como controle, a água residuária não tratada por ozonização (obtida na fábrica após o tratamento primário), e a água residuária pós-tratamento (efluente dos ensaios com POAs), utilizando-se para tanto, efluentes daqueles tratamentos que resultaram nas melhores remoções de DQO e COT (vide detalhes adiante no Subcapítulo 4.3).

Inicialmente, foram identificados os níveis de variáveis independentes com os quais se obteve os melhores resultados de redução de DQO e COT em cada etapa a saber: (i) O_3 sem correção de pH (etapa I); (ii) O_3 com correção de pH (etapa II) e; (iii) O_3/UV com correção de pH (etapa III). Selecionados os níveis, foram realizados novos ensaios de tratabilidade a fim de gerar efluente em volume suficiente para os ensaios no respirômetro. Amostras foram coletadas de cada respirômetro, quando foram atingidas as razões de 1:1 e 3:1 de O_3 :DQO (g/g), além de amostras de efluente não tratado (controle). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapa I – ozonização sem ajuste de pH_i

A Tabela 7 apresenta os valores mínimo, médio e máximo dos valores de DQO, COT e pH das 11 mostras submetidas a tratamento na primeira etapa deste estudo. A eficiência dos tratamentos foi avaliada em função da redução de DQO e COT, bem como da massa de O₃ consumido. A Tabela 8 apresenta, em porcentagem, os valores de redução obtidos para cada variável dependente.

Tabela 7 – Caracterização das amostras usadas na etapa I (n = 17).

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Média
DQO (mg/L)	2700	3900	3459
COT (mg/L)	1230	1910	1647
pH _i	2,37	2,57	2,52

Tabela 8 – DQO e COT reduzidos e O₃ consumido em cada ensaio

Ensaio	[O ₃] (g/Nm ³)	VR (L/min)	DQO reduzido (%)	COT reduzido (%)	O ₃ consumido (%)
1	50,98	0,70	47,9	19,9	38,7
2	104,02	0,70	44,5	19,3	37,3
3	50,98	2,60	58,1	23,6	41,9
4	104,02	2,60	49,3	16,0	41,3
5	40	1,65	<u>65,1</u>	<u>31,2</u>	<u>48,1</u>
6	115	1,65	<u>43,3</u>	<u>15,4</u>	47,7
7	77,50	0,3	43,9	19,0	<u>35,5</u>
8	77,50	3,0	57,6	24,2	44,3
9a	77,50	1,65	56,8	22,8	47,6
9b	77,50	1,65	54,6	23,6	46,8
9c	77,50	1,65	56,8	22,0	45,7

Obs: Os ensaios realizados em triplicata são apresentados em **negrito**.

Segundo Rodrigues & Lemma (2009), a qualidade do ajustamento proposto pelo modelo matemático gerado através do DCCR pode ser quantificado através do coeficiente de determinação ou explicação R^2 , podendo o mesmo variar de 0 a 100%. O coeficiente de determinação ou explicação é dado em função da análise das variâncias (ANOVA) do modelo proposto, e pode ser calculado (Equação 51).

$$R^2(\%) = \left(1 - \frac{SQ_{Res}}{SQ_{totalSS}}\right) \times 100 \quad (51)$$

Onde: SQ_{Res} é a soma quadrática dos resíduos e $SQ_{totalSS}$ é a soma quadrática dos totais (Total SS), apresentados respectivamente na penúltima e última linhas das tabelas ANOVA.

A seguir são apresentadas, para cada variável dependente, tabelas contendo as respectivas análises de variância (ANOVA) e coeficientes de cada variável independente estudada, os valores dos efeitos de cada variável, seus respectivos erros-padrão e valor- p . Para os modelos nos quais o coeficiente de determinação é maior ou igual a 70%, são apresentados também diagramas de Pareto e gráficos de superfície de resposta, com o objetivo de facilitar a interpretação dos modelos propostos.

4.1.1 Redução de DQO

Tabela 9 – Análise de Variância da etapa I com relação à redução de DQO.

Fatores e Interações	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc.}	p
Concentração de O₃ (L)	231,59	1,00	231,59	18,91	<0,01
Concentração de O ₃ (Q)	13,80	1,00	13,80	1,12	0,33
Vazão de Recirculação (L)	147,38	1,00	147,38	12,03	0,01
Vazão de Recirculação (Q)	61,42	1,00	61,42	5,01	0,07
1L por 2L	7,16	1,00	7,16	0,58	0,47
Resíduo	61,22	5,00	12,24		
Total SS	510,97	10,00			
R ² (%)	88,0				

Obs: Fatores considerados significativos para redução de DQO estão em **negrito**.

Tabela 10 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de DQO (Intervalo de confiança 95%) na etapa I.

Fatores e Interações	Efeito	Coef. de Regressão	Erro Padrão	t(5)	p
Média	56,07	56,07	2,02	27,75	<0,01
Concentração de O₃ (L)	-10,76	-5,38	2,47	-4,34	<0,01
Concentração de O ₃ (Q)	-3,12	-1,56	2,94	-1,06	0,33
Vazão de Recirculação (L)	8,58	4,29	2,47	3,46	0,01
Vazão de Recirculação (Q)	-6,59	-3,29	2,94	-2,23	0,07
1L por 2L	-2,67	-1,33	3,49	-0,76	0,47

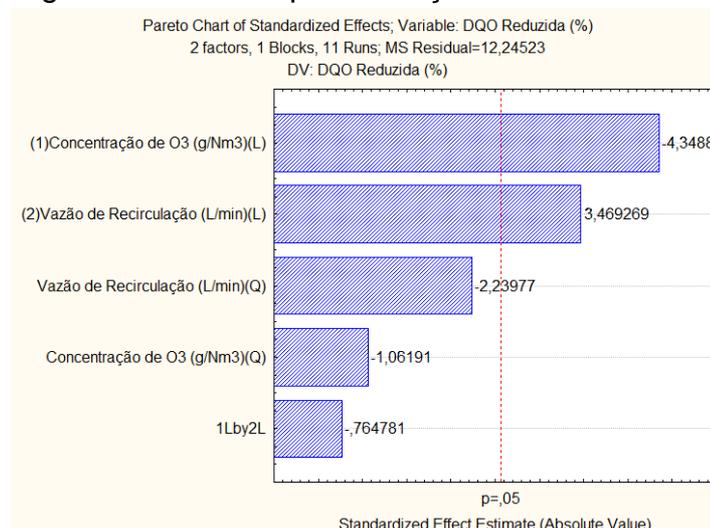
Obs: Fatores considerados significativos para redução de DQO estão em **negrito**.

O valor do coeficiente de determinação obtido para esta resposta indica que o modelo ajustado (Eq. 52) explica cerca de 88% da variação nos resultados experimentais de redução de DQO.

$$\text{Redução de DQO(\%)} = 56,07 - 5,38X_1 - 1,56X_1^2 + 4,29X_2 - 3,29X_2^2 - 1,33X_1X_2 \quad (52)$$

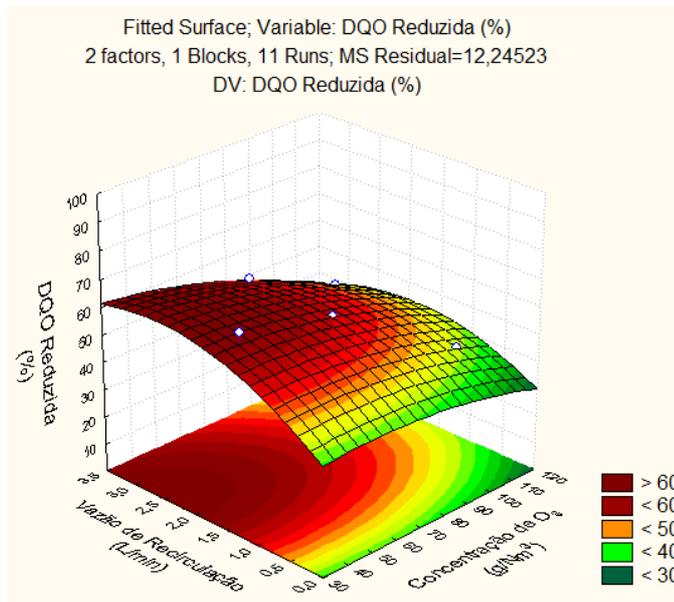
A Tabela 10 mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, apenas os termos lineares das variáveis “Concentração de O₃” e “Vazão de Recirculação” foram significativos. Isto pode ser comprovado pelo Diagrama de Pareto (Figura 4), que apresenta os efeitos na forma padronizada, no qual a linha vertical representa o nível de 95% de significância.

Figura 4 – Diagrama de Pareto para redução de DQO: ensaios da etapa I.



Para o termo linear da variável “Concentração de O_3 ”, o valor negativo de seu coeficiente indica que a taxa de eficiência da redução de DQO aumenta com a diminuição do valor desta variável. De maneira contrária, o valor positivo do termo linear da variável “Vazão de Recirculação” indica que a redução de DQO será maior quanto maior for o seu valor.

Figura 5 – Superfície de resposta: Redução de DQO (%) versus concentração de O_3 (g/Nm^3) e vazão (L/min).

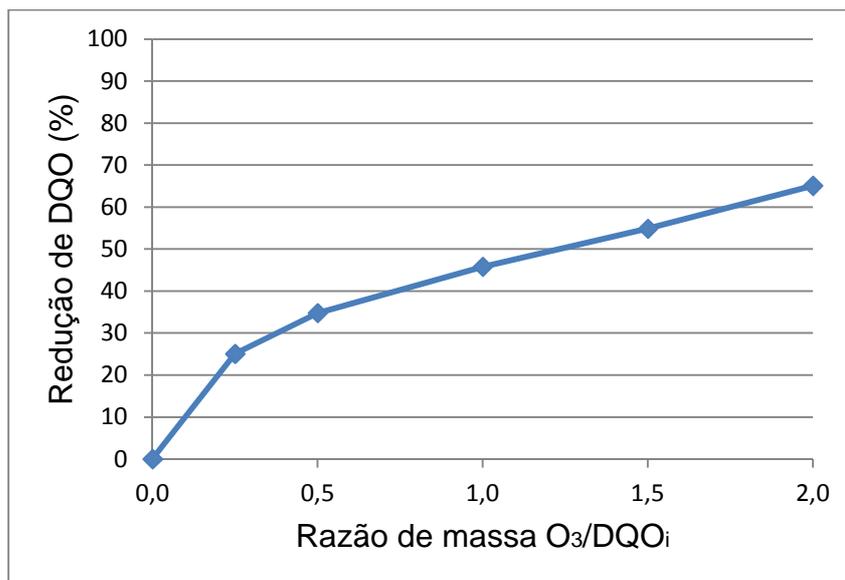


Na Figura 5 observa-se que os melhores resultados de redução de DQO são obtidos ao serem utilizadas concentrações baixas de O_3 e elevada vazão de recirculação. Considerando-se que o reator UV permaneceu com a lâmpada desligada, pode-se concluir que melhores resultados são obtidos quando há maior agitação, o que pode ser consequência da maior frequência de choques entre moléculas de O_3 e contaminantes oxidados. Por outro lado, melhores resultados são observados quando a dose de O_3 é fornecida de maneira lenta. Vale lembrar que em todos os ensaios foi fornecido proporcionalmente a mesma massa de O_3 com relação à DQO inicial, e os resultados indicam que dentro do intervalo escolhido, quanto maior a concentração de O_3 fornecido maior será a massa de O_3 que não reage com poluentes.

É interessante ressaltar que durante todo o processo o pH não ultrapassou valor acima de 4,25, e que nessa faixa de pH predomina a reação direta do O_3 . Porém, apesar da seletividade da reação direta o processo de ozonização foi capaz

de reduzir consideravelmente a DQO do efluente, indicando a presença de grupos reativos a O_3 (ex: aminas secundárias e/ou terciárias, fenóis, ligações duplas). No Gráfico 1 é possível observar que ao final do tratamento não foi atingido um platô, indicando que é possível atingir maiores reduções de DQO com aplicação de maiores doses de O_3 .

Gráfico 1 – Redução de DQO - Ensaio 5 da etapa I.



Do ponto de vista da otimização do processo, seria interessante a realização de novos experimentos utilizando uma faixa diferente de níveis de $[O_3]$, com ponto $-\alpha$ (menor valor de $[O_3]$) inferior ao atual, com o intuito de verificar a existência de queda na eficiência de redução de DQO com a utilização de doses bem baixas de O_3 , e possivelmente, descobrir um valor ótimo para esta variável.

4.1.2 Redução de COT

A Tabela 11 apresenta a análise ANOVA com relação à redução de COT. A Tabela 12 mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, apenas o termo linear da variável $[O_3]$ foi significativo, o que é ilustrado pelo Diagrama de Pareto (Figura 6).

Tabela 11 – Análise de variância da etapa I com relação à redução de COT

Fatores e Interações	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc}	P
Concentração de O₃ (L)	116,12	1,00	116,12	12,18	0,01
Concentração de O ₃ (Q)	1,17	1,00	1,17	0,12	0,73
Vazão de Recirculação (L)	7,21	1,00	7,21	0,75	0,42
Vazão de Recirculação (Q)	9,30	1,00	9,30	0,97	0,36
1L por 2L	12,36	1,00	12,36	1,29	0,30
Resíduo	47,64	5,00	9,52		
Total SS	192,69	10,00			
R ² (%)	75,3				

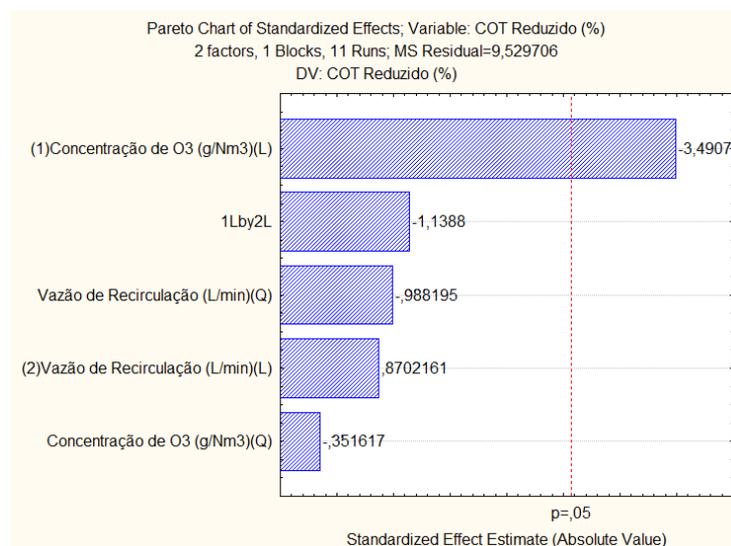
Obs: Fatores considerados significativos para redução de COT estão em **negrito**.

Tabela 12 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de COT (Intervalo de confiança 95%) na etapa I.

Fatores e Interações	Efeito	Coef. De Regressão	Erro Padrão	t(5)	P
Média	22,81	22,81	1,78	12,80	<0,01
Concentração de O₃ (L)	-7,62	-3,81	2,18	-3,49	0,01
Concentração de O ₃ (Q)	-0,91	-0,45	2,59	-0,35	0,73
Vazão de Recirculação (L)	1,89	0,94	2,18	0,87	0,42
Vazão de Recirculação (Q)	-2,56	-1,28	2,59	-0,98	0,36
1L por 2L	-3,51	-1,75	3,08	-1,13	0,30

Obs: Fatores considerados significativos para redução de COT estão em **negrito**.

Figura 6 - Diagrama de Pareto para redução de COT na etapa I.

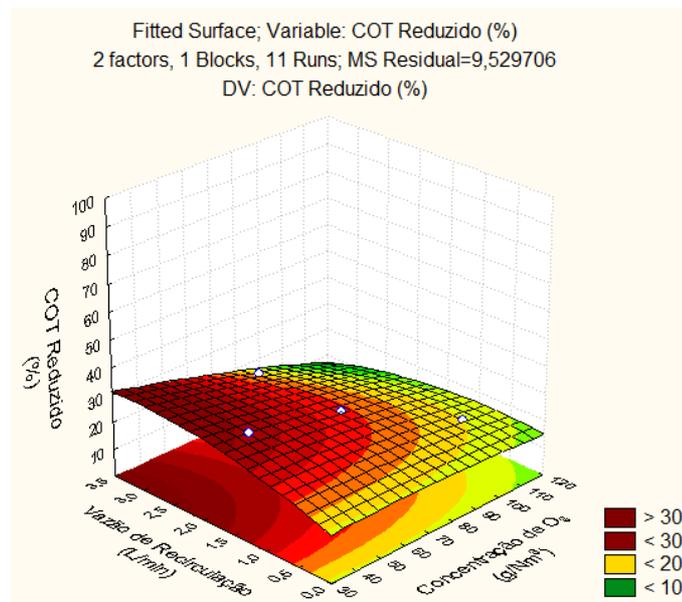


O valor do coeficiente de determinação obtido para esta resposta indica que o modelo ajustado (Eq. 53) explica cerca de apenas 75% da variação nos resultados experimentais de redução de COT.

$$\text{Redução de COT(\%)} = 22,81 - 3,81X_1 - 0,45X_1^2 + 0,94X_2 - 1,28X_2^2 - 1,75X_1X_2 \quad (53)$$

Analogamente à redução de DQO, o valor negativo do coeficiente do termo linear da variável $[O_3]$ indica que, para o intervalo estudado, a redução de COT tende a ser maior quanto menor for a concentração de ozônio aplicada. Na Figura 7 observa-se que, assim como nos resultados de redução de DQO, os melhores resultados de redução de COT são obtidos com baixas concentrações de O_3 .

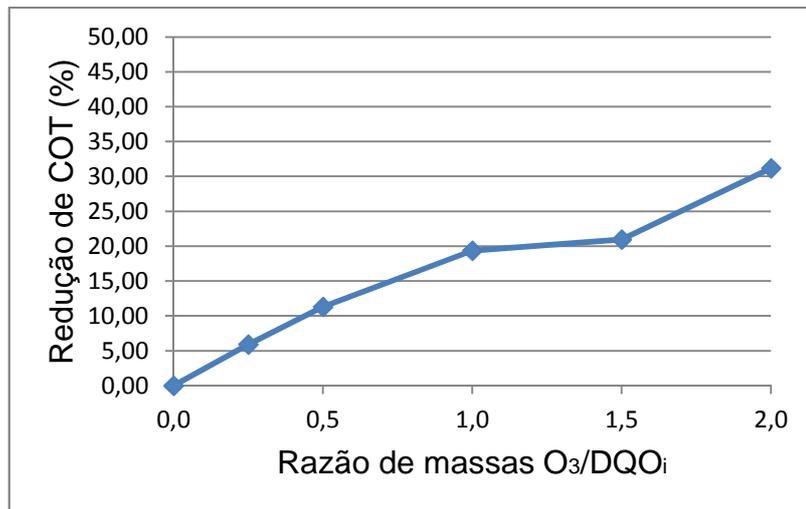
Figura 7 – Superfície de resposta: Redução de COT(%) versus concentração de O_3 (g/Nm^3) e vazão (L/min).



É importante notar o considerável grau de mineralização atingido com o tratamento aplicado neste efluente ácido ($pH < 3$), uma vez que diversos autores afirmam ser difícil promover mineralização através de reação direta do O_3 (COELHO et al., 2009; LEE, HOWE & THOMSON, 2012; REUNGOAT et al., 2010; SNYDER et al., 2006), o que indica a presença de compostos iniciadores da reação em cadeia geradora de $^{\circ}OH$. A determinação deste mecanismo é possível através do uso de *probes* (e.g. ácido para-hidroxibenzoico) que reagem rapidamente com $^{\circ}OH$ e não reagem com O_3 , e cujo decaimento na concentração possibilita estabelecer a relação entre a geração de radicais $^{\circ}OH$ e O_3 fornecido (GUNTEN, VON, 2003).

Também para redução de COT, observa-se através do Gráfico 2 a possibilidade de que maior redução de COT pode ser alcançada com fornecimento de doses ainda maiores de O_3 .

Gráfico 2 – Redução de COT no Ensaio 5 – etapa I.



4.1.3 Ozônio consumido (%)

A Tabela 13 mostra dados da análise de variância na etapa I com relação ao consumo de O_3 . A Tabela 14 mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, apenas o termo quadrático da variável VR foi significativo.

Tabela 13 – Análise de variância da etapa I com relação ao consumo de O_3 .

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalc	p
Concentração de O_3 (L)	0,80	1,00	0,80	0,10	0,76
Concentração de O_3 (Q)	1,06	1,00	1,06	0,13	0,72
Vazão de Recirculação (L)	48,52	1,00	48,52	6,18	0,05
Vazão de Recirculação (Q)	109,80	1,00	109,80	13,98	0,01
1L por 2L	0,14	1,00	0,14	0,01	0,89
Resíduo	39,24	5,00	7,84		
Total SS	203,10	10,00			
R ² (%)	80,7				

Obs: Fatores considerados significativos para o consumo de O_3 estão em **negrito**.

Tabela 14 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para o consumo de O_3 (Intervalo de confiança 95%) na etapa I

Fatores	Efeito	Coef. De Regressão	Erro Padrão	t(5)	p
Média	46,70	46,70	1,61	28,87	<0,01
Concentração de O_3 (L)	-0,63	-0,31	1,98	-0,31	0,76
Concentração de O_3 (Q)	-0,87	-0,43	2,35	-0,36	0,72
Vazão de Recirculação (L)	4,92	2,46	1,98	2,48	0,05
Vazão de Recirculação (Q)	-8,82	-4,41	2,35	-3,74	0,01
1L por 2L	0,38	0,19	2,80	0,13	0,89

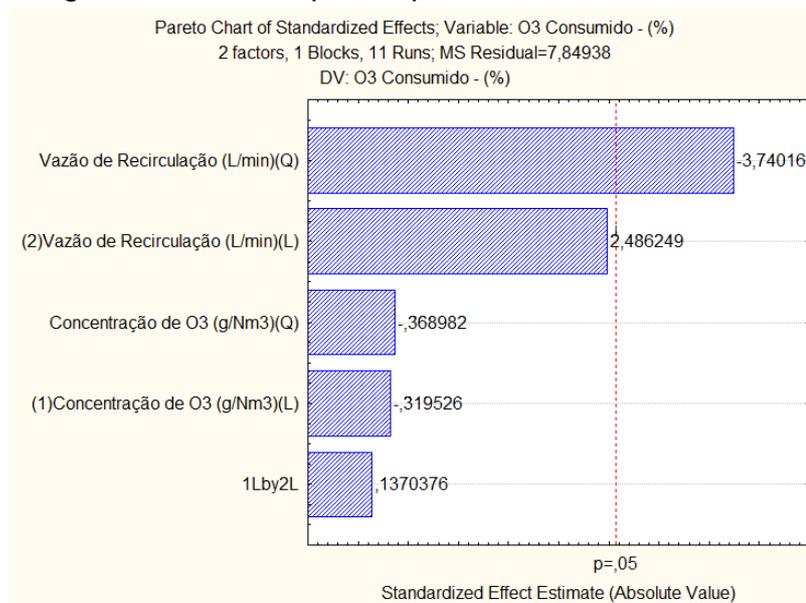
Obs: Fatores considerados significativos para Consumo de O_3 estão em **negrito**.

O valor do coeficiente de determinação obtido para esta resposta indica que o modelo ajustado (Eq. 54) explica cerca de 80% da variação nos resultados experimentais sobre o consumo de O_3 .

$$O_3 \text{ consumido}(\%) = 46,70 - 0,31X_1 - 0,43X_1^2 + 2,46X_2 - 4,41X_2^2 + 0,19X_1X_2 \quad (54)$$

O diagrama de Pareto (Figura 8) ilustra a informação contida na Tabela 14.

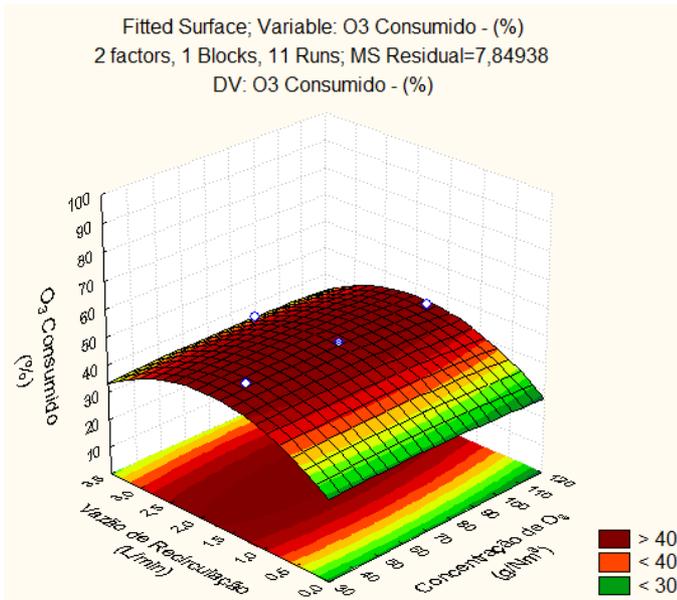
Figura 8 – Diagrama de Pareto para o percentual de O_3 consumido na etapa I



O valor negativo para o coeficiente do termo quadrático da variável VR indica que há um limite a partir do qual tanto o aumento quanto a redução da vazão de recirculação começa a afetar negativamente o consumo de O_3 , o que pode ser

visualizado na Figura 9. A Figura 9 mostra, ainda que maiores perdas de O_3 para fase gasosa ocorrem para os maiores e menores valores de VR dentro do intervalo escolhido.

Figura 9 – Superfície de resposta: O_3 consumido (%) versus conc. de O_3 (g/Nm^3) e vazão de recirculação (L/min).



Para valores altos de VR é possível atribuir tais perdas ao excesso de turbulência, que pode dificultar a dissolução de O_3 no líquido. Para entender as perdas relacionadas a valores baixos de VR é necessário lembrar que não há difusor de O_3 no reator UV, que contém quase metade do volume total do sistema. Deste modo, é possível que baixa vazão de recirculação resulte em má distribuição de O_3 no sistema como um todo, uma vez que a velocidade de consumo do O_3 no reator UV pode estar sendo maior que a velocidade com que O_3 chega a este reator. Tal distribuição heterogênea resultaria na rápida saturação do líquido contido no reator O_3 , que passa a ser perdido para a fase gasosa. A medição de O_3 na fase líquida no reator UV poderia comprovar tal hipótese, bem como auxiliar a escolha de valores adequados de VR em experimentos futuros.

4.1.3.1 Consumo de O₃ versus redução de DQO e COT

A comparação entre os resultados de degradação e de consumo de O₃ deixa evidente que, além da perda para a fase gasosa, também ocorre perda significativa de ozônio na fase líquida. Isto fica claro ao comparar os resultados dos Ensaio 5 e 6 apresentados da etapa I (Tabela 8). No ensaio 5 ([O₃] = 40 g/Nm³, VR = 1,65 L/min) as reduções de DQO e COT foram aproximadamente 21,8 e 15,8% maiores que no ensaio 6 ([O₃] = 115 g/Nm³, VR = 1,65 L/min), enquanto que o percentual de O₃ consumido foi praticamente igual, de 48,1% no primeiro e 47,7% no segundo. Isso mostra que para um mesmo valor de VR houve praticamente o mesmo consumo de O₃ na fase líquida, mas que o fornecimento de O₃ em menores concentrações resultou em maior degradação, indicando que quando o fornecimento ocorre em maiores concentrações ocorre consumo de O₃ em reações que não resultam em oxidação de poluentes.

Para facilitar a visualização da eficiência de cada arranjo de variáveis utilizadas, são apresentados na Tabela 15, os valores das razões mássicas entre O₃ consumido e DQO e COT reduzidos. Os melhores resultados estão sublinhados.

Tabela 15 – Relação entre O₃ consumido e DQO e COT reduzidos

Ensaio	[O ₃] (g/Nm ³)	VR (L/min)	O ₃ /DQO (g/g)	O ₃ /COT (g/g)
1	50,98	0,70	3,82	18,81
2	104,02	0,70	4,06	19,13
3	50,98	2,60	<u>3,49</u>	18,96
4	104,02	2,60	4,07	27,89
5	40	1,65	3,56	<u>15,22</u>
6	115	1,65	<u>5,27</u>	<u>32,63</u>
7	77,50	0,3	3,99	17,92
8	77,50	3	3,68	18,29
9a	77,50	1,65	4,02	22,76
9b	77,50	1,65	4,12	19,51
9c	77,50	1,65	3,81	26,24

As tabelas 16 e 17 contêm as análises de variância (ANOVA) e coeficientes destas duas variáveis, bem como os valores dos efeitos de cada variável, seus respectivos erros padrões e valor-*p*. A Tabela 17 mostra ainda que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, apenas o termo linear da variável [O₃] foi significativo, o que fica comprovado pelo Diagrama de Pareto (Figura 10).

Tabela 16 – Análise de variância da etapa I com relação à razão entre O₃ consumido e DQO reduzido.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc}	p
Concentração de O₃ (L)	1,31	1	1,31	12,87	0,01
Concentração de O ₃ (Q)	0,12	1	0,12	1,23	0,31
Vazão de Recirculação (L)	0,07	1	0,07	0,71	0,43
Vazão de Recirculação (Q)	0,10	1	0,10	1,06	0,34
1L por 2L	0,02	1	0,02	0,28	0,61
Resíduo	2,26	5	0,10		
Total SS	510,97	10			
R² (%)	77,4				

Tabela 17 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a razão entre O₃ consumido e DQO reduzido (Intervalo de confiança 95%)

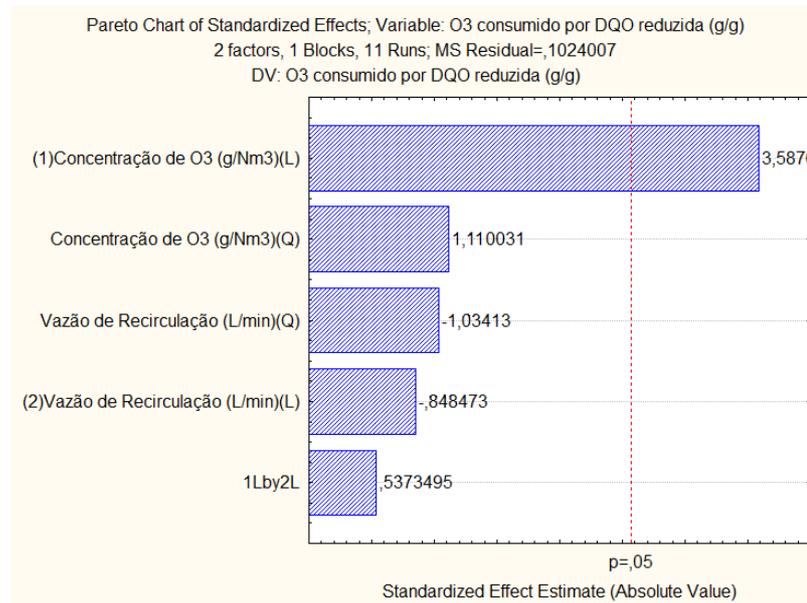
Fatores	Efeito	Coef. de Regressão	Erro Padrão	t(5)	p
Média	3,98	3,98	0,18	21,56	<0,01
Concentração de O₃ (L)	0,81	0,40	0,22	3,58	0,01
Concentração de O ₃ (Q)	0,29	0,14	0,26	1,11	0,31
Vazão de Recirculação (L)	-0,19	-0,09	0,22	-0,84	0,43
Vazão de Recirculação (Q)	-0,27	-0,13	0,26	-1,03	0,34
1L por 2L	0,17	0,08	0,32	0,53	0,61

Obs: Fatores considerados significativos para redução de DQO estão em **negrito**.

O valor do coeficiente de determinação obtido para esta resposta indica que o modelo ajustado (Eq. 55) explica cerca de 77% da variação nos resultados experimentais sobre o consumo de O₃.

$$O_3/DQO = 3,98 + 0,40X_1 + 0,14X_1^2 - 0,09X_2 - 0,13X_2^2 + 0,08X_1X_2 \quad (55)$$

Figura 10 - Diagrama de Pareto para a razão de massas entre O₃ consumido e DQO reduzido.



A Tabela 19 mostra ainda que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, apenas o termo linear da variável [O₃] foi significativo, o que fica comprovado pelo Diagrama de Pareto.

Tabela 18 – Análise de variância da etapa I com relação à razão entre O₃ consumido e COT reduzido.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalc	p
Concentração de O₃ (L)	143,48	1	143,48	11,74	0,01
Concentração de O ₃ (Q)	1,98	1	1,98	0,16	0,70
Vazão de Recirculação (L)	11,13	1	11,13	0,91	0,38
Vazão de Recirculação (Q)	30,39	1	30,39	2,48	0,17
1 L por 2 L	18,53	1	18,53	1,51	0,27
Resíduo	61,10	5	12,22		
Total SS	274,68	10			
R² (%)	77,7				

Obs: Fatores considerados significativos para redução de COT estão em **negrito**.

Tabela 19 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a razão entre O₃ consumido e COT reduzido (Intervalo de confiança 95%)

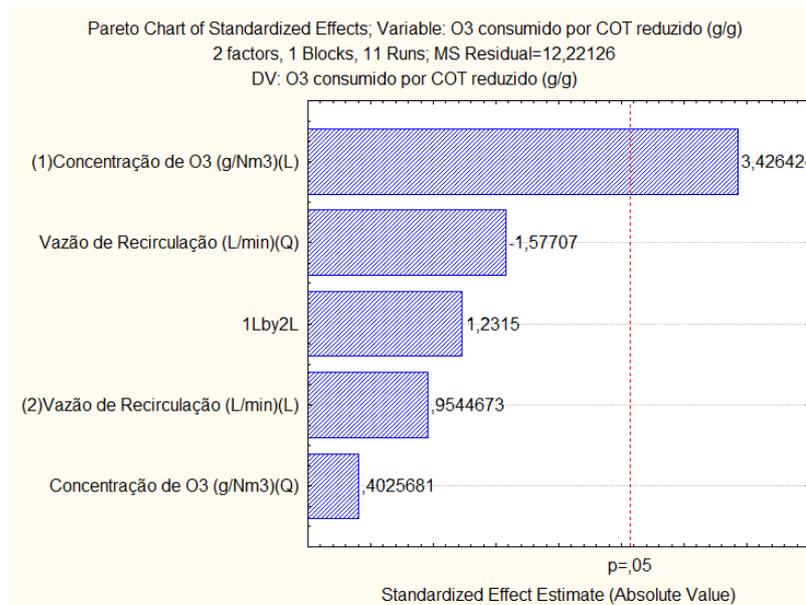
Fatores	Efeito	Coef. de Regressão	Erro Padrão	t(5)	p
Média	22,83	22,83	2,01	11,31	<0,01
Concentração de O₃ (L)	8,47	4,23	2,47	3,42	0,01
Concentração de O ₃ (Q)	1,18	0,59	2,94	0,40	0,70
Vazão de Recirculação (L)	2,35	1,17	2,47	0,95	0,38
Vazão de Recirculação (Q)	-4,64	-2,32	2,94	-1,57	0,17
1 L por 2 L	4,30	2,15	3,49	1,23	0,27

Obs: Os fatores considerados significativos para a razão entre a massa de O₃ consumido por COT reduzido são apresentados em **negrito**.

O valor do coeficiente de determinação obtido para esta resposta indica que o modelo ajustado (Eq. 56) explica cerca de 78% da variação nos resultados experimentais sobre o consumo de O₃.

$$O_3/DQO = 22,83 + 4,23X_1 + 0,59X_1^2 + 1,17X_2 - 2,32X_2^2 + 2,15X_1X_2 \quad (56)$$

Figura 11 – Diagrama de Pareto para a razão de massas entre O₃ consumido e COT reduzido.



Os dados obtidos permitem escolher os níveis mais adequados das variáveis estudadas nos quais o consumo desnecessário de O_3 seja minimizado. A Figura 12 mostra que é possível obter eficiências semelhantes utilizando-se diferentes combinações de níveis, a exemplo dos ensaios 5 e 8, nos quais o consumo de O_3 por DQO reduzido foi de aproximadamente 3,6 e 3,7 respectivamente. Desta forma, é possível selecionar a combinação que mais se adeque aos objetivos desejados. Caso o tempo de tratamento seja fator de maior relevância, por exemplo, é possível selecionar combinações que utilizem maiores concentrações de O_3 , como pode ser observado no Gráfico 3.

Figura 12 – Superfície de resposta: (a) Consumo de O_3 por DQO reduzida (g/g); (b) Consumo de O_3 por COT removido (g/g).

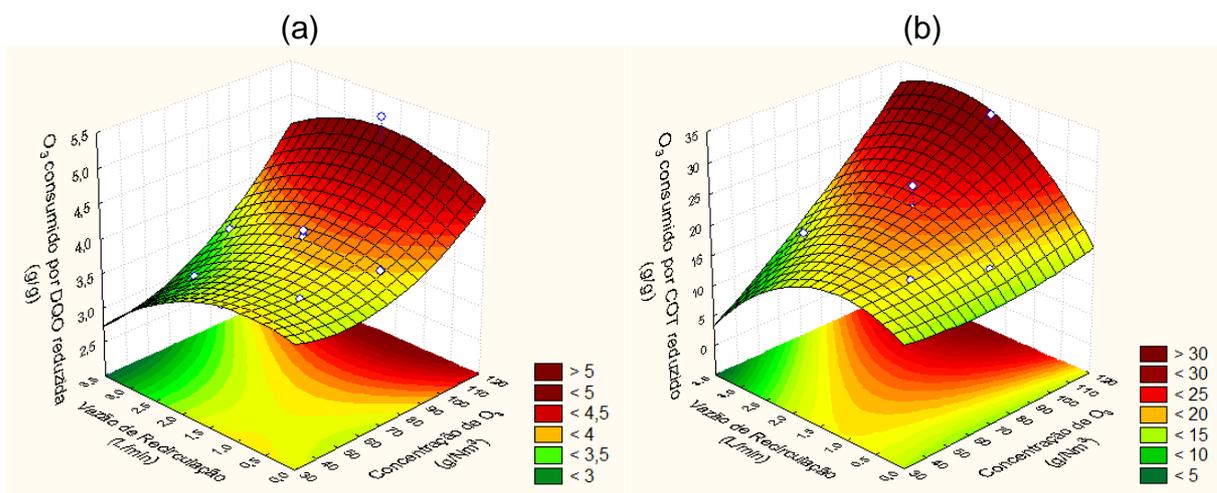
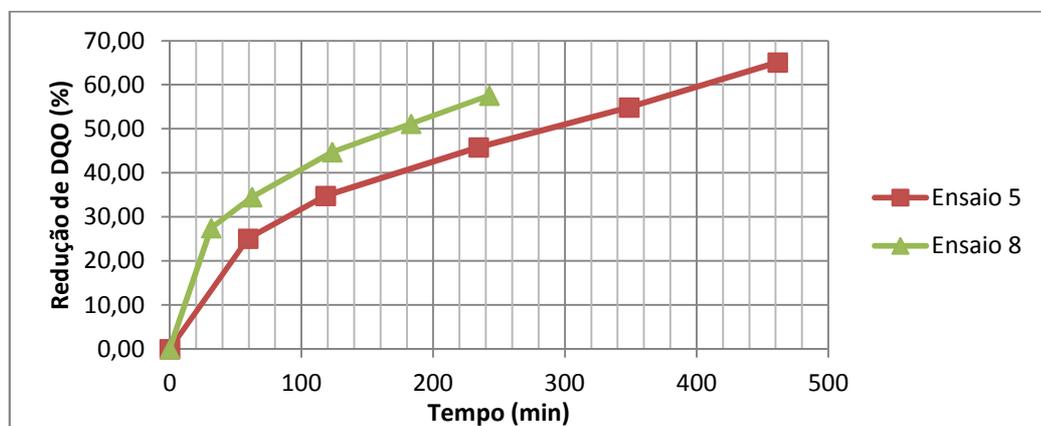


Gráfico 3 – Redução de DQO versus tempo total de tratamento.



Legenda: Ensaio 5: ($[O_3] = 40,00 \text{ g/Nm}^3$; VR = 1,65 L/min;
Ensaio 8: ($[O_3] = 77,50 \text{ g/Nm}^3$; VR = 3,00 L/min.

Apesar da redução de DQO ter ocorrido mais rapidamente quando concentrações maiores de O₃ foram aplicadas (ensaio 8), nota-se que neste ensaio a redução total de DQO ao final do tratamento foi menor do que no ensaio 5. Considerando-se que a eficiência no consumo de O₃ foi semelhante entre estes dois ensaios, conclui-se que no ensaio 8 houve maior perda para a fase gasosa.

Desta maneira as perdas devem ser levadas em consideração ao se utilizar tais configurações. Uma forma de minimizar as perdas é através do reaproveitamento do ozônio na fase gasosa, o que pode ser feito por exemplo, em reatores com múltiplas câmaras; outra forma seria no tratamento de lodo proveniente de reatores biológicos em sistemas acoplados.

4.2 Etapas II e III – O₃ e O₃/UV com ajuste de pH

A Tabela 20 apresenta os valores mínimo, médio e máximo de DQO e COT iniciais nas 17 amostras de água residuária obtidas na fábrica em diferentes datas, para realização das etapas II e III do estudo de tratabilidade.

Tabela 20 – Caracterização das amostras usadas nas etapas II e III do estudo de tratabilidade.

Parâmetro	Etapa II (O ₃ apenas)			Etapa III (O ₃ /UV)		
	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média
DQO _i (mg/L)	4000	4370	4205	3520	4075	3863
COT _i (mg/L)	1314	1480	1395	1287	1395	1335

Nesta seção são comparados resultados de experimentos utilizando-se os seguintes tratamentos: (i) O₃ apenas (etapa II) com ajuste do pH inicial e; (ii) O₃/UV com ajuste do pH inicial (etapa III). Nestas novas etapas, aplicou-se as mesmas variáveis aplicadas anteriormente (etapa I) e respectivos níveis. Conforme mencionado anteriormente, nestas etapas buscou-se verificar a melhoria na eficiência do tratamento através da elevação do pH inicial das amostras (pHi), utilizada como variável em DCCR 2³.

Na Tabela 21 são apresentados os resultados, em percentual, de redução de DQO e COT, bem como da massa de O₃ consumida nos ensaios realizados durante as duas etapas, cujos valores máximo e mínimo estão sublinhados.

Para cada variável dependente, são apresentadas em seguida, tabelas contendo as respectivas análises de variância (ANOVA) e coeficientes de cada variável independente estudada, os valores dos efeitos de cada variável, seus respectivos erros-padrão e valor-*p*. Para os modelos nos quais o coeficiente de determinação é maior ou igual a 70%, são apresentados também os diagramas de Pareto e os gráficos de superfície de resposta, com o objetivo de facilitar a interpretação dos modelos propostos.

Tabela 21 – Percentual de redução de DQO e COT e O₃ consumido nos 17 ensaios.

Ensaio	[O ₃]	VR	pHi	O ₃			O ₃ /UV		
				DQO	COT	O ₃	DQO	COT	O ₃
1	50,13	0,85	4,62	69,5	22,7	53,2	<u>65,2</u>	<u>24,3</u>	43,4
2	79,87	0,85	4,62	71,7	25,7	49,0	73,3	31,1	42,4
3	50,13	0,85	9,38	65,6	<u>14,1</u>	45,1	77,5	37,8	41,6
4	79,87	0,85	9,38	69,3	23,4	45,4	80,3	35,4	41,4
5	50,13	2,45	4,62	81,4	36,1	<u>61,4</u>	87,6	47,3	56,2
6	79,87	2,45	4,62	82,8	35,3	58,5	87,8	48,1	64,1
7	50,13	2,45	9,38	82,1	26,1	53,6	<u>93,8</u>	<u>56,3</u>	64,3
8	79,87	2,45	9,38	81,9	31,9	59,0	93,4	52,6	62,2
9	40,00	1,65	7	<u>85,8</u>	<u>43,1</u>	58,8	73,7	35,2	50,1
10	90,00	1,65	7	76,2	29,5	55,3	74,2	32,8	45,2
11	65,00	1,65	3	83,4	42,3	56,9	78,5	41,1	66,2
12	65,00	1,65	11	<u>51,3</u>	21,1	56,0	78,2	34,9	<u>70,4</u>
13	65,00	0,30	7	70,4	21,4	<u>37,4</u>	70,6	29,9	<u>39,0</u>
14	65,00	3,00	7	80,2	31,8	48,0	92,9	53,5	63,0
15a	65,00	1,65	7	83,0	27,7	49,6	78,4	35,8	49,4
15b	65,00	1,65	7	85,8	39,4	55,6	79,1	40,6	48,8
15c	65,00	1,65	7	83,8	39,1	57,0	86,8	45,6	59,0

Obs: Os ensaios realizados em triplicata são apresentados em **negrito**.

4.2.1 Redução de DQO

Tabela 22 – Análise de Variância da etapa II com relação à redução de DQO.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc}	p
Concentração de O ₃ (L)	6,07	1	6,07	0,11	0,74
Concentração de O ₃ (Q)	6,88	1	6,88	0,13	0,72
Vazão de Recirculação (L)	345,65	1	345,65	6,76	0,03
Vazão de Recirculação (Q)	88,86	1	88,86	1,73	0,22
pH _i (L)	267,05	1	267,05	5,22	0,05
pHi (Q)	354,33	1	354,33	6,93	0,03
1L por 2L	2,74	1	2,74	0,05	0,82
1L por 3L	0,00	1	0,00	<0,01	0,99
2L por 3L	4,70	1	4,70	0,09	0,77
Resíduo	357,87	7	51,12		
Total SS	1371,66	16			
R ² (%)	73,9				

Tabela 23 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de DQO (Intervalo de confiança 95%) na etapa II

Fatores	Efeito	Coef. De Regressão	Erro Padrão	t(7)	p
Média	84,11	84,11	4,12	20,41	<0,01
Concentração de O ₃ (L)	-1,33	-0,66	3,86	-0,34	0,74
Concentração de O ₃ (Q)	-1,56	-0,78	4,25	-0,36	0,72
Vazão de Recirculação (L)	10,06	5,03	3,86	2,60	0,03
Vazão de Recirculação (Q)	-5,61	-2,80	4,25	-1,31	0,22
pH _i (L)	-8,84	-4,42	3,86	-2,28	0,05
pHi (Q)	-11,21	-5,60	4,25	-2,63	0,03
1L por 2L	-1,17	-0,58	5,05	-0,23	0,82
1L por 3L	0,00	0,00	5,05	0,00	0,99
2L por 3L	1,53	0,76	5,05	0,30	0,77

Obs: Fatores considerados significativos para a redução de DQO estão em **negrito**.

Redução de DQO(%) na etapa II =

$$84,11 - 0,66X_1 - 0,78X_1^2 + 5,03X_2 - 2,80X_2^2 - 4,42X_3 - 5,60X_3^2 - 0,58X_1X_2 + 0,76X_2X_3 \quad (57)$$

Tabela 24 - Análise de variância da etapa III com relação à redução de DQO.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc}	p
Concentração de O ₃ (L)	9,79	1	9,78	0,38	0,55
Concentração de O ₃ (Q)	30,71	1	30,71	1,21	0,30
Vazão de Recirculação (L)	789,24	1	789,24	31,24	<0,01
Vazão de Recirculação (Q)	13,92	1	13,92	0,55	0,48
pH _i (L)	68,75	1	68,75	2,72	0,14
pH _i (Q)	0,07	1	0,07	0,00	0,95
1L por 2L	15,34	1	15,34	0,60	0,46
1L por 3L	4,24	1	4,24	0,16	0,69
2L por 3L	7,26	1	7,26	0,28	0,60
Resíduo	176,82	7	25,26		
Total SS	1133,78	16			
R ² (%)	84,4				

Obs: Fatores considerados significativos para a redução de DQO estão em **negrito**.

Tabela 25 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de DQO (Intervalo de confiança 95%) na etapa III.

Fatores	Efeito	Coef. De Regressão	Erro Padrão	t(7)	p
Média	81,16	81,16	2,89	28,02	0,00
Concentração de O ₃ (L)	1,69	0,84	2,72	0,62	0,55
Concentração de O ₃ (Q)	-3,30	-1,65	2,99	-1,10	0,30
Vazão de Recirculação (L)	15,20	7,60	2,72	5,58	0,00
Vazão de Recirculação (Q)	2,22	1,11	2,99	0,74	0,48
pH _i (L)	4,48	2,24	2,72	1,64	0,14
pH _i (Q)	-0,15	-0,07	2,99	-0,05	0,95
1L por 2L	-2,76	-1,38	3,55	-0,77	0,46
1L por 3L	-1,45	-0,72	3,55	-0,40	0,69
2L por 3L	-1,90	-0,95	3,55	-0,53	0,60

Obs: Fatores considerados significativos para a redução de DQO estão em **negrito**.

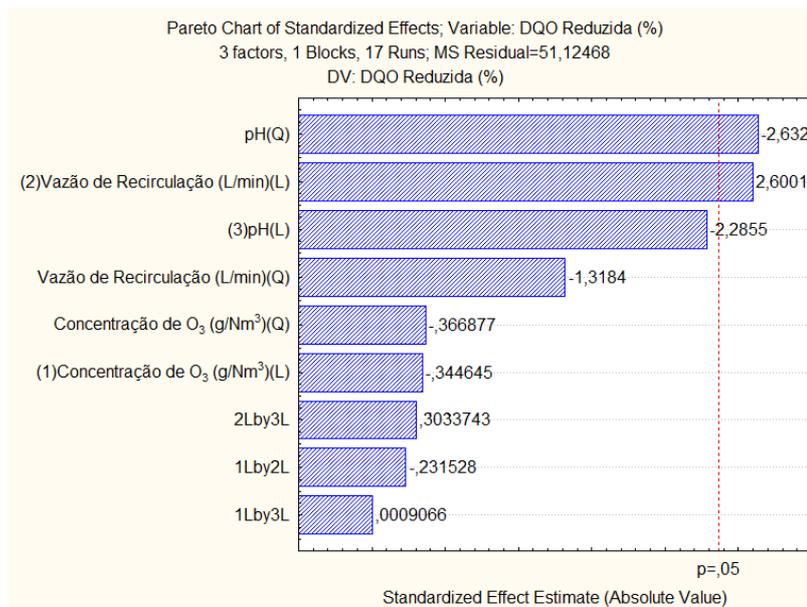
Redução de DQO(%) na etapa III =

$$81,16 + 0,84X_1 - 1,65X_1^2 + 7,60X_2 + 1,11X_2^2 + 2,24X_3 - 0,07X_3^2 - 1,38X_1X_2 - 0,72X_1X_3 - 0,95X_2X_3 \quad (58)$$

Os valores dos coeficientes de determinação obtidos para esta resposta indicam que os modelos ajustados para o tratamento sem e com UV, representados pelas equações 55 e 56 explicam, respectivamente, cerca de 74% e 85% da variação nos resultados experimentais sobre a redução de DQO.

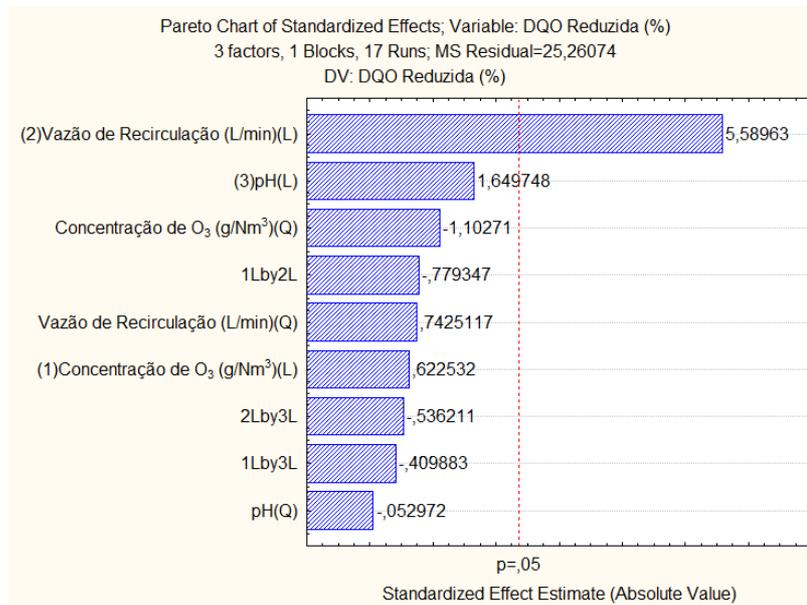
A Tabela 23 referente ao tratamento sem UV mostra que para a redução de DQO, a um nível de significância de 95%, apenas o termo linear da variável VR e o termo quadrático da variável pH_i foram significativos. Já a Tabela 25 mostra que para o tratamento com UV, apenas o termo linear da variável VR foi significativo. A representação gráfica destes dados é apresentada a seguir, através dos Diagramas de Pareto.

Figura 13 – Diagrama de Pareto para a redução de DQO na etapa II(sem UV)



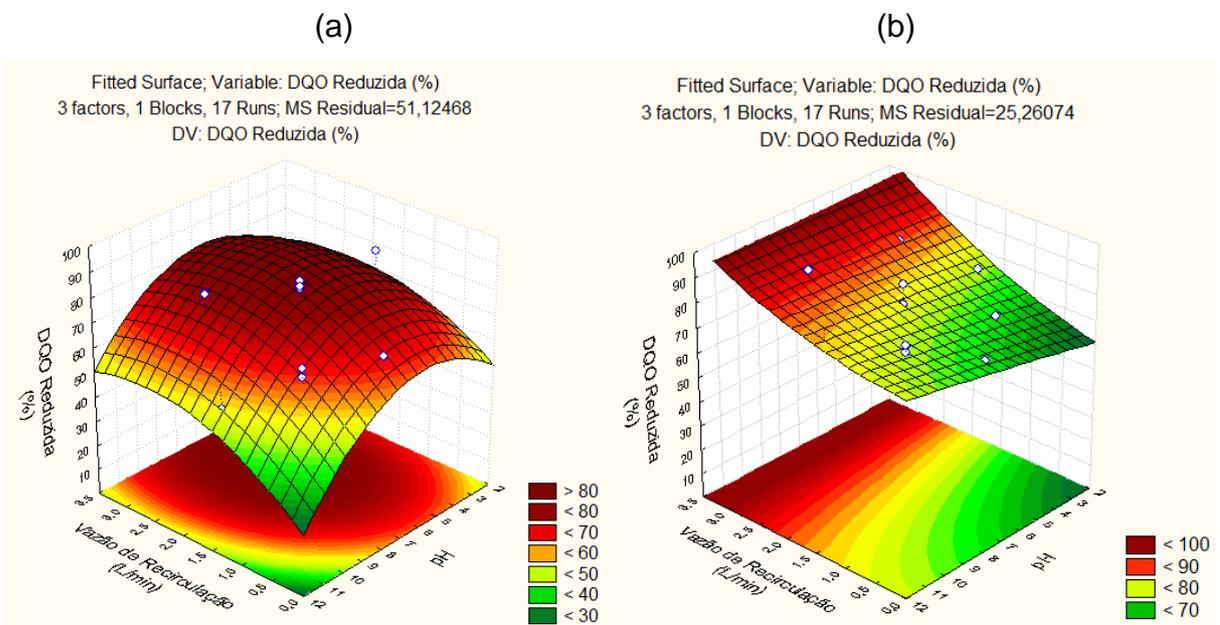
Para o tratamento sem UV (Figura 13), o coeficiente do termo quadrático da variável pH_i possui valor negativo, o que indica a existência de um valor limite a partir do qual sua variação começa a afetar negativamente a redução de DQO, enquanto que o valor positivo do coeficiente da variável VR indica que seu incremento resulta em maior redução de DQO. No tratamento com UV (Figura 14) assim como no tratamento sem UV, o valor positivo da variável VR indica que seu incremento resulta em maior redução de DQO.

Figura 14 – Diagrama de Pareto para a redução de DQO na etapa III (com UV)



A figura 15 mostra a relação entre as duas variáveis mais significantes, pH_i e VR, relativa ao valor médio de [O₃] (65 g/Nm³).

Figura 15 – Superfície de resposta: Redução de DQO, etapas II e III



Ao comparar os melhores resultados obtidos em cada etapa observa-se que a irradiação com UV não trouxe ganhos significativos, já que na etapa III a redução máxima de DQO (ensaio 7) foi apenas 7,95% superior à redução máxima sem UV

(ensaio 9). Por outro lado, para o tratamento sem UV fica evidente a forte dependência do pH inicial do efluente, resultante da influência do pH sobre as diversas reações químicas que envolvem a geração de radicais. A elevação do pH favorece a geração de radicais $^{\circ}\text{OH}$ a partir de O_3 de diferentes formas, tais como pelo aumento da concentração de OH^- (Eq. 36) que é iniciador da reação em cadeia; pelo favorecimento da decomposição de HO_2° (Eq. 37) resultante da reação anterior; ou pela desprotonação de espécies reativas ao O_3 contidas no efluente, que segundo Buffle et al. (2006) pode exercer maior influência que OH^- na geração de radicais, já que a reação entre O_3 e OH^- é relativamente lenta ($k = 70\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Já a menor redução de DQO observada em pH mais elevado pode ser atribuída à presença de *scavengers* como carbonatos, cujas concentrações iniciais variavam de 280 a 310mgCO₂/L no efluente. A maior significância da variável VR no tratamento com UV em relação ao tratamento sem UV já era esperada, uma vez que significa maior exposição de O_3 ao UV e conseqüentemente maior geração de radicais, além de maior mistura. Tal capacidade de geração de radicais é ilustrada pela pouca influência do pH_i sobre o processo, que foi capaz de atingir elevados índices de redução de DQO mesmo em pH elevado, sob ação de *scavengers*.

4.2.2 Redução de COT

Tabela 26 – Análise de variância da etapa II com relação à redução de COT.

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc}	p
Concentração de O_3 (L)	2,17	1	2,17	0,04	0,83
Concentração de O_3 (Q)	4,68	1	4,68	0,09	0,76
Vazão de Recirculação (L)	272,59	1	272,59	5,72	0,04
Vazão de Recirculação (Q)	187,68	1	187,68	3,94	0,08
pH (L)	262,94	1	262,94	5,52	>0,05
pH (Q)	58,23	1	58,23	1,22	0,30
1L por 2L	6,67	1	6,67	0,14	0,71
1L por 3L	20,99	1	20,99	0,44	0,52
2L por 3L	0,75	1	0,75	0,01	0,90
Resíduo	333,18	7	47,59		
Total SS	1109,50	16			
R ² (%)	69,9				

Obs: Fatores considerados significativos para a redução de COT estão em **negrito**.

Tabela 27 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de COT (Intervalo de confiança 95%) na etapa II

Fatores	Efeito	Coef. De Regressão	Erro Padrão	t(7)	p
Média	35,66	35,66	3,97	8,97	<0,01
Concentração de O ₃ (L)	-0,79	-0,39	3,73	-0,21	0,83
Concentração de O ₃ (Q)	-1,28	-0,64	4,10	-0,31	0,76
Vazão de Recirculação (L)	8,93	4,46	3,73	2,39	0,04
Vazão de Recirculação (Q)	-8,16	-4,08	4,10	-1,98	0,08
pH (L)	-8,77	-4,38	3,73	-2,35	>0,05
pH (Q)	-4,54	-2,27	4,10	-1,10	0,30
1L por 2L	-1,82	-0,91	4,87	-0,37	0,71
1L por 3L	3,24	1,62	4,87	0,66	0,52
2L por 3L	-0,61	-0,30	4,87	-0,12	0,90

Obs: Fatores considerados significativos para a redução de COT estão em **negrito**.

Redução de COT(%) =

$$35,66 - 0,39X_1 - 0,64X_1^2 + 4,46X_2 - 4,08X_2^2 - 4,38X_3 - 2,27 X_3^2 - 0,91 X_1X_2 + 1,62 X_1X_3 - 0,30X_2X_3 \quad (57)$$

Tabela 28 – Análise de variância da etapa III com relação à redução de COT

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalc	p
Concentração de O ₃ (L)	0,50	1	0,50	0,01	0,90
Concentração de O ₃ (Q)	25,45	1	25,45	0,77	0,40
Vazão de Recirculação (L)	974,62	1	974,62	29,57	<0,01
Vazão de Recirculação (Q)	17,11	1	17,10	0,51	0,49
pH (L)	32,01	1	32,01	0,97	0,35
pH (Q)	0,10	1	0,10	0,00	0,95
1L por 2L	6,65	1	6,65	0,20	0,66
1L por 3L	23,47	1	23,47	0,71	0,42
2L por 3L	2,45	1	2,45	0,07	0,79
Resíduo	230,68	7	32,95		
Total SS	1330,58	16			
R ² (%)	82,6				

Obs: Fatores considerados significativos para a redução de COT estão em **negrito**.

Tabela 29 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para redução de COT (Intervalo de confiança 95%) na etapa III

Fatores	Efeito	Coef. De Regressão	Erro Padrão	t(7)	p
Média	40,42	40,42	3,30	12,22	<0,01
Concentração de O ₃ (L)	-0,38	-0,19	3,10	-0,12	0,90
Concentração de O ₃ (Q)	-3,00	-1,50	3,41	-0,87	0,40
Vazão de Recirculação (L)	16,89	8,44	3,10	5,43	<0,01
Vazão de Recirculação (Q)	2,46	1,23	3,41	0,72	0,49
pH (L)	3,06	1,53	3,10	0,98	0,35
pH (Q)	-0,19	-0,09	3,41	-0,05	0,95
1L por 2L	-1,82	-0,91	4,05	-0,44	0,66
1L por 3L	-3,42	-1,71	4,059	-0,84	0,42
2L por 3L	-1,10	-0,55	4,059	-0,27	0,79

Obs: Fatores considerados significativos para a redução de COT estão em **negrito**.

Redução de COT(%) =

$$40,42 - 0,19X_1 - 1,50X_1^2 + 8,44X_2 + 1,23X_2^2 + 1,53X_3 - 0,09X_3^2 - 0,91X_1X_2 - 1,71X_1X_3 - 0,55X_2X_3 \quad (58)$$

Os valores dos coeficientes de determinação obtidos para esta resposta indicam que os modelos ajustados para o tratamento sem e com UV, representados pelas equações 57 e 58 explicam, respectivamente, cerca de 70% e 82% da variação nos resultados experimentais sobre a redução de COT.

Os dados das tabelas 27 e 29 mostram que para os tratamentos com e sem UV apenas o termo linear da variável “VR” foi estatisticamente significativo, conforme apresentado nos Diagramas de Pareto.

Figura 16 - Diagrama de Pareto para a redução de COT na etapa II

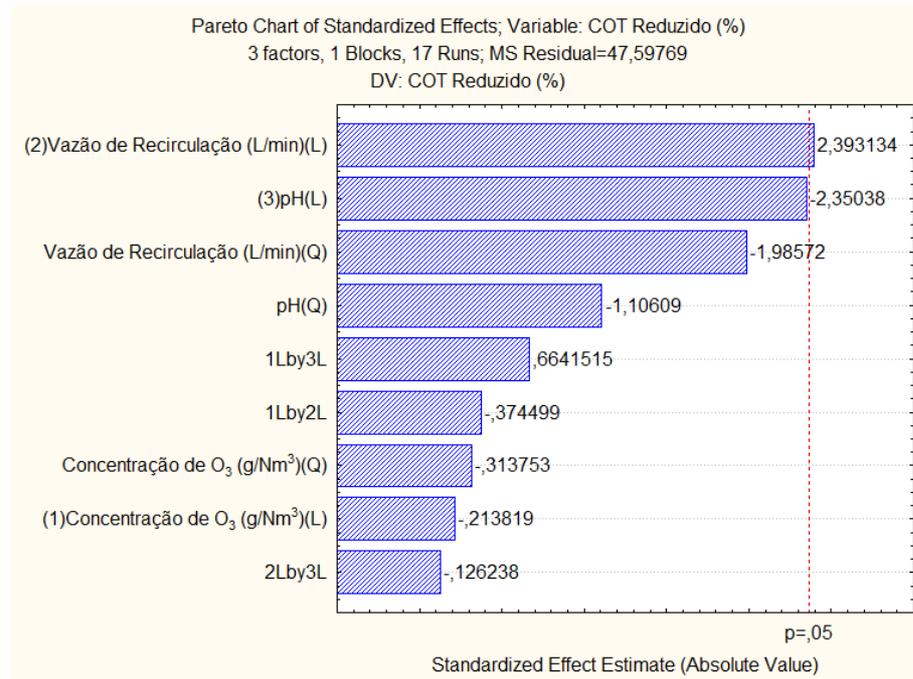
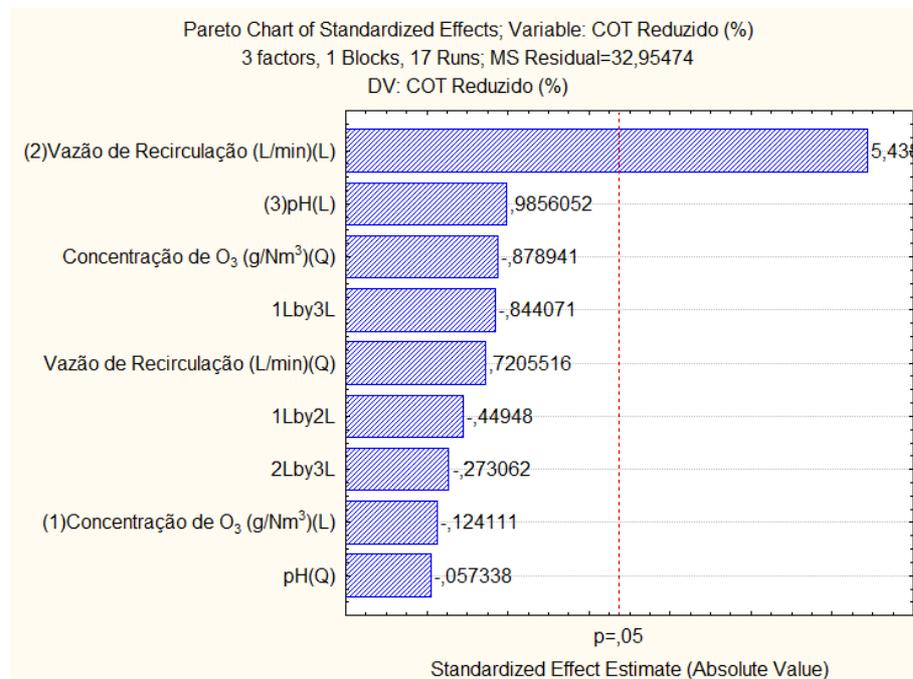


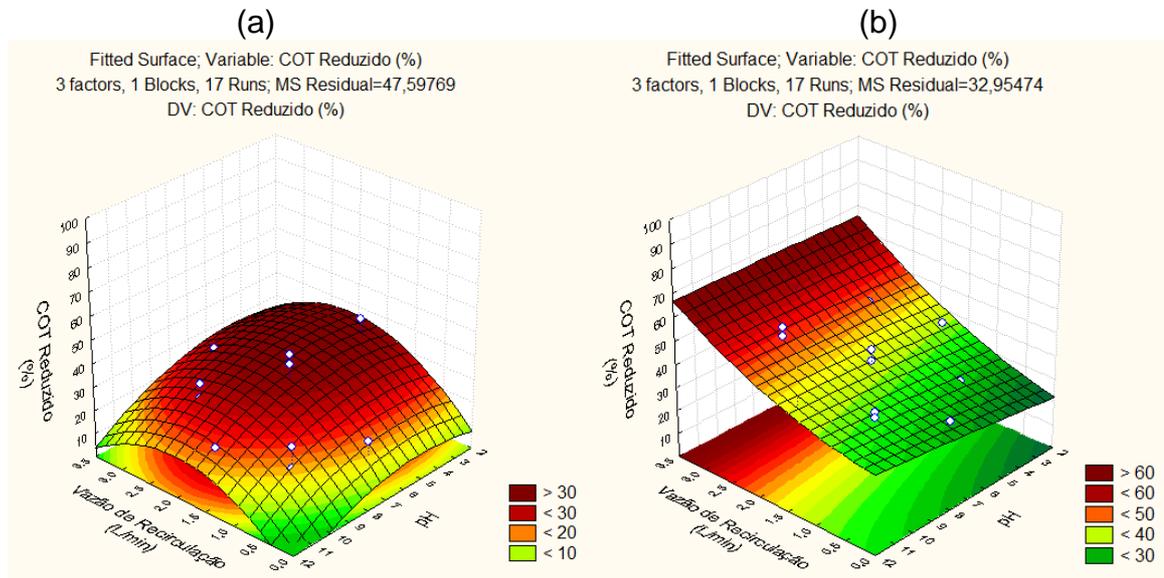
Figura 17 - Diagrama de Pareto para a redução de COT na etapa III



Para os dois tratamentos, o valor positivo do termo linear de VR indica que a redução de COT será maior quanto maior for seu valor. A figura 18 mostra a relação

entre as duas variáveis mais significantes, pH e VR, relativa ao valor médio de $[O_3]$ (65 g/Nm^3).

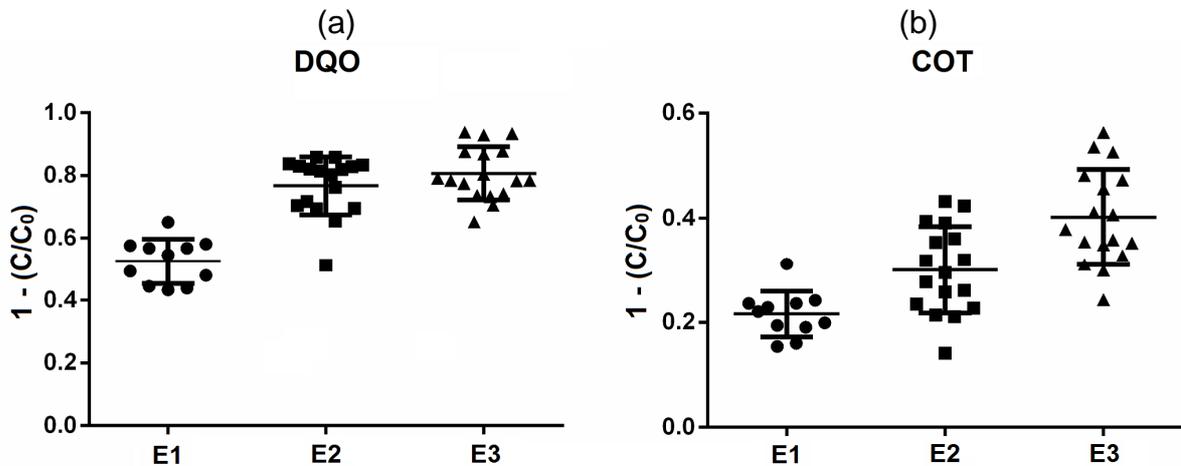
Figura 18 – Superfície de resposta – redução de COT nas etapas II e III



A Figura 16 mostra que no tratamento sem UV a variável pH foi considerada estatisticamente não significativa, resultado que pode ser reflexo da falta de ajuste do modelo, cujo R^2 foi pouco menor que 0,70. Apesar da falta de ajuste, a figura 18 mostra que a redução de COT apresenta comportamento semelhante ao da redução de DQO em ambos os tratamentos, nos quais a utilização de UV resultou em menor dependência do pH. De qualquer modo, é aconselhável identificar e minimizar fatores que possam causar desvios nos resultados, para então realizar novos experimentos a fim de se obter um modelo com melhor ajuste, e assim discutir mais claramente as influências de cada variável sobre o processo.

A apresentação das superfícies de resposta e a figura 19 permitem ao menos observar que a utilização de luz UV resultou em ganhos mais significativos quando comparado aos resultados sobre redução de DQO – com UV, a redução de COT foi superior em 15 dos 17 ensaios, enquanto para DQO foi superior em 11 dos 17 ensaios – o que mostra que o tratamento com UV foi menos suscetível às diferentes condições impostas.

Figura 20 – Comparação entre redução de DQO e COT nas três etapas:



Legenda: C/C_0 = Razão entre concentração final (C) e concentração inicial (C_0)

Etapa I (E1); etapa II (E2); etapa III (E3).

Do ponto de vista da otimização do processo fica claro que para esta água residuária é possível atingir resultados satisfatórios sem envolver o custo energético de irradiação UV, particularmente quando o objetivo do tratamento é a degradação parcial - sem necessidade de atingir alto grau de mineralização – conforme ilustrado nos Gráficos 4 e 5, que comparam os três melhores resultados do tratamento com UV (ensaios 7, 8 e 14), com seus respectivos no tratamento sem UV.

Gráfico 4 – Redução de DQO nos 3 ensaios com os melhores resultados (E7, E8, E14) com aplicação de UV *versus* mesmas condições, sem aplicação de UV.

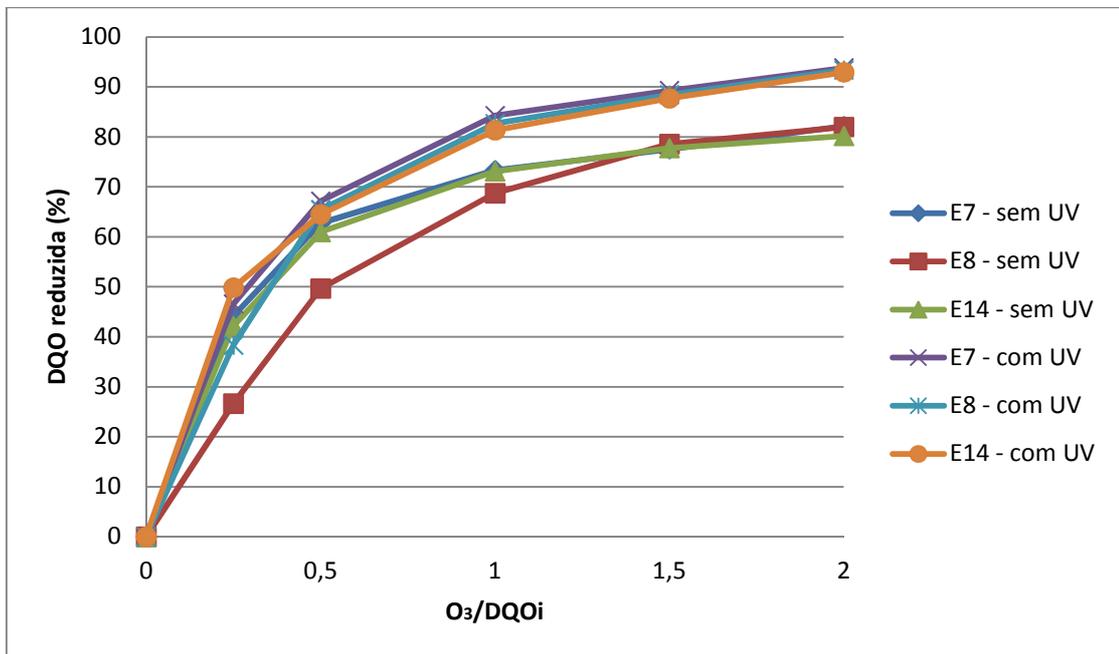
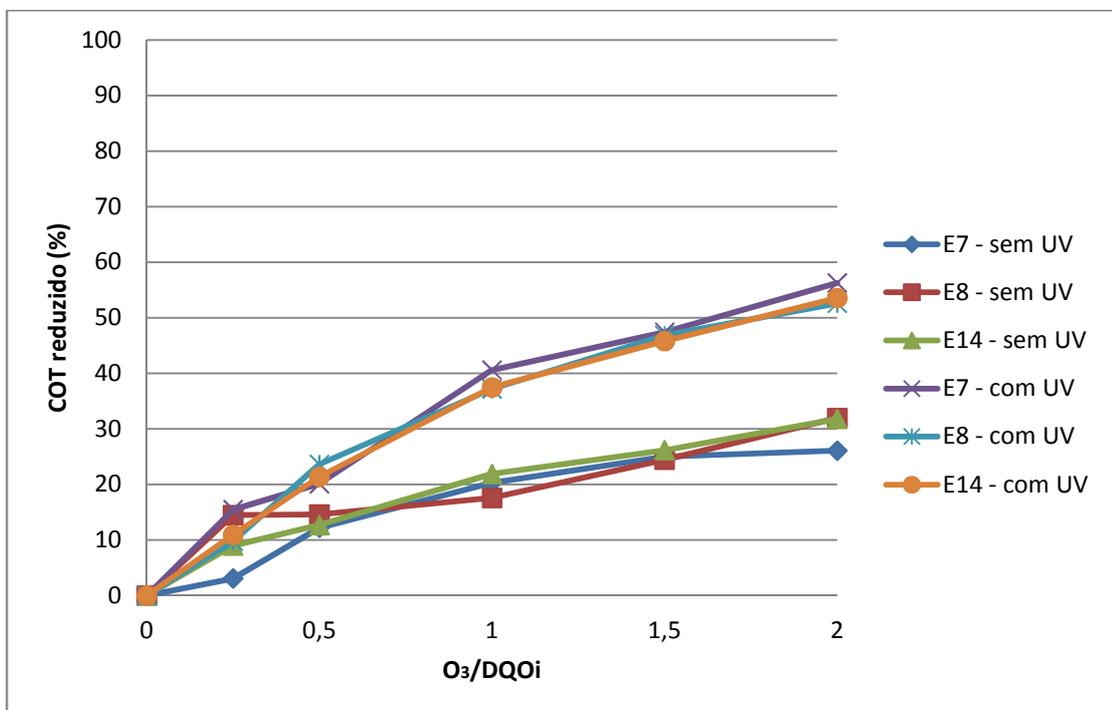


Gráfico 5 - Redução de COT nos 3 ensaios com os melhores resultados (E7, E8, E14) com aplicação de UV *versus* mesmas condições, sem aplicação de UV.



4.2.3 Estado médio de oxidação (AOS)

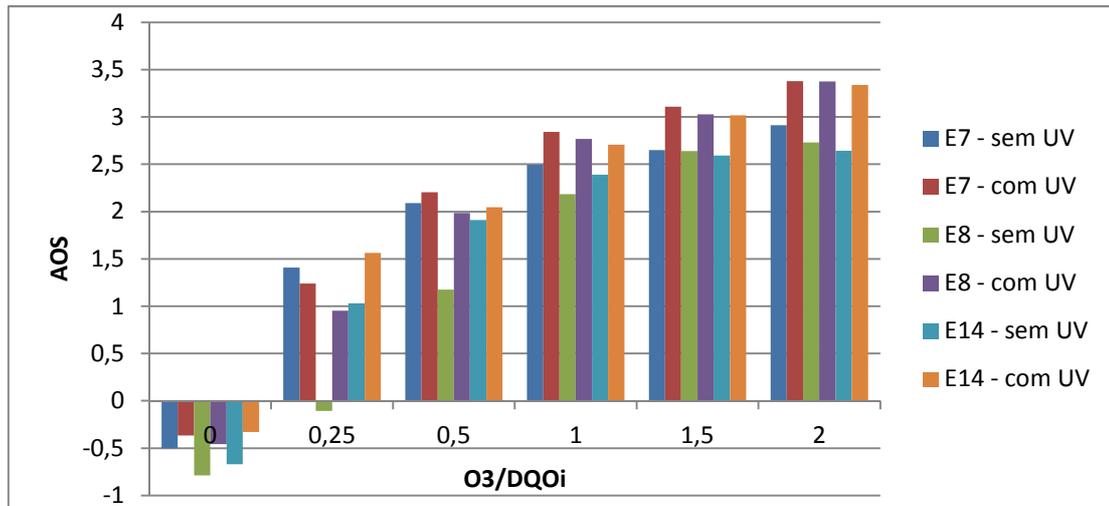
A partir dos valores finais de DQO e COT obtidos pelos tratamentos é possível calcular o estado médio de oxidação, ou AOS (*Average Oxidation State*), que fornece um índice aproximado da proporção de substâncias orgânicas aerobiamente biodegradáveis, algo que auxilia a determinação do momento que se deve interromper o tratamento, naqueles casos em que o objetivo é o acoplamento com sistemas biológicos como etapa subsequente de tratamento. O valor deste índice pode variar de -4, para CH₄, a +4, para CO₂, que são respectivamente os estados mais reduzido e mais oxidado do carbono. Geralmente este valor aumenta ao longo do tratamento, e sua estabilização indica que a partir daquele ponto, o tratamento não promove mais oxidação parcial, apenas mineralização (MALATO et al., 2009; OLLER, MALATO & SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; SARRIA et al., 2003).

$$\text{AOS} = \frac{4 \times (\text{COT} - \text{DQO})}{\text{COT}} \quad (59)$$

Para o cálculo do AOS foram escolhidos os ensaios que produziram melhores resultados no tratamento com UV, e os ensaios correspondentes no tratamento sem UV, facilitando a visualização dos ganhos relacionados ao uso de radiação UV no processo de ozonização deste efluente.

No gráfico 6 fica evidente a menor capacidade de oxidação do tratamento sem UV, cujos valores de AOS aparentam atingir um platô mais rapidamente que no tratamento com UV. Por outro lado, os resultados próximos aos obtidos no tratamento com UV sugerem que a depender das condições, o tratamento sem UV pode ser suficiente para que seja atingido ajuste na biodegradabilidade necessário à viabilização de tratamento biológico subsequente, já que o excesso de pré-oxidação pode resultar na geração de efluente com pouco valor metabólico para os microrganismos (OLLER, MALATO & SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Gráfico 6 – Valor de AOS para os melhores resultados (E7, E8, E14) com e sem UV.



Legenda: E7 ([O₃] = 50,13 g/Nm³; VR = 2,45 L/min; pH_i = 9,38),
 E8 ([O₃] = 79,87 g/Nm³; VR = 2,45 L/min; pH_i = 9,38),
 E14 ([O₃] = 65 g/Nm³; VR = 3,00 L/min; pH_i = 7).

4.2.4 O₃ consumido (%)

Tabela 30 - Análise de variância da etapa II com relação à massa de O₃ consumida.

Fatores	Soma Quadrática	G.L.	Média Quadrática	F _{calc.}	p
Concentração de O ₃ (L)	3,93	1	3,93	0,41	0,53
Concentração de O ₃ (Q)	19,80	1	19,80	2,10	0,19
Vazão de Recirculação (L)	243,01	1	243,01	25,77	<0,01
Vazão de Recirculação(Q)	160,04	1	160,04	16,97	<0,01
pH _i (L)	30,76	1	30,76	3,26	0,11
pH _i (Q)	13,66	1	13,66	1,44	0,26
1L por 2L	5,18	1	5,18	0,55	0,48
1L por 3L	20,63	1	20,63	2,18	0,18
2L por 3L	2,31	1	2,31	0,24	0,63
Resíduo	65,99	7	9,42		
Total SS	641,14	16			
R ² (%)	89,70				

Obs: Fatores considerados significativos para o consumo de O₃ estão em **negrito**.

Tabela 31 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para massa de O₃ consumida (Intervalo de confiança 95%) na etapa II

Fatores	Efeito	Coef. de Regressão	Erro Padrão	t(7)	p
Média	54,03	54,03	1,76	30,54	<0,01
Concentração de O ₃ (L)	-1,07	-0,53	1,66	-0,64	0,53
Concentração de O ₃ (Q)	2,65	1,32	1,82	1,44	0,19
Vazão de Recirculação (L)	8,43	4,21	1,66	5,07	<0,00
Vazão de Recirculação (Q)	-7,53	-3,76	1,82	-4,12	<0,01
pH (L)	-3,00	-1,50	1,66	-1,80	0,11
pH (Q)	2,20	1,10	1,82	1,20	0,26
1L por 2L	1,61	0,80	2,17	0,74	0,48
1L por 3L	3,21	1,60	2,17	1,47	0,18
2L por 3L	1,07	0,53	2,17	0,49	0,63

Obs: Fatores considerados significativos para o consumo de O₃ estão em **negrito**.

O₃ consumido (%) =

$$54,03 - 0,53X_1 - 1,32X_1^2 + 4,21X_2 - 3,76X_2^2 - 1,50X_3 + 1,10X_3^2 + 0,80X_1X_2 + 1,60X_1X_3 + 0,53X_2X_3 \quad (60)$$

Tabela 32 - Análise de Variância da etapa III com relação à massa de O₃ consumida

Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc}	p
(1)Concentração de O ₃ (L)	0,99	1	0,99	0,04	0,84
Concentração de O ₃ (Q)	73,10	1	73,10	3,06	0,12
(2)Vazão de Recirculação (L)	1026,57	1	1026,57	43,06	<0,01
Vazão de Recirculação (Q)	20,77	1	20,77	0,87	0,38
(3)pH _i (L)	7,92	1	7,92	0,33	0,58
pH_i (Q)	255,10	1	255,10	10,70	0,01
1L por 2L	6,08	1	6,08	0,25	0,62
1L por 3L	10,20	1	10,20	0,42	0,53
2L por 3L	10,12	1	10,12	0,42	0,53
Resíduo	166,88	7	23,84		
Total SS	1721,94	16			
R ² (%)	90,30				

Obs: Fatores considerados significativos para o consumo de O₃ estão em **negrito**.

Tabela 33 – Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para massa de O₃ consumida (Intervalo de confiança 95%) na etapa III.

Fatores	Efeito	Coef. de Regressão	Erro Padrão	t(7)	p
Média	52,65	52,65	2,81	18,71	<0,01
(1)Concentração de O ₃ (L)	-0,53	-0,26	2,64	-0,20	0,84
Concentração de O ₃ (Q)	-5,09	-2,54	2,90	-1,75	0,12
(2)Vazão de Recirculação(L)	17,34	8,67	2,64	6,56	0,00
Vazão de Recirculação (Q)	-2,71	-1,35	2,90	-0,93	0,38
(3)pH (L)	1,52	0,76	2,64	0,57	0,58
pH (Q)	9,51	4,75	2,90	3,27	0,01
1L por 2L	1,74	0,87	3,45	0,50	0,62
1L por 3L	-2,25	-1,12	3,45	-0,65	0,53
2L por 3L	2,24	1,12	3,45	0,65	0,53

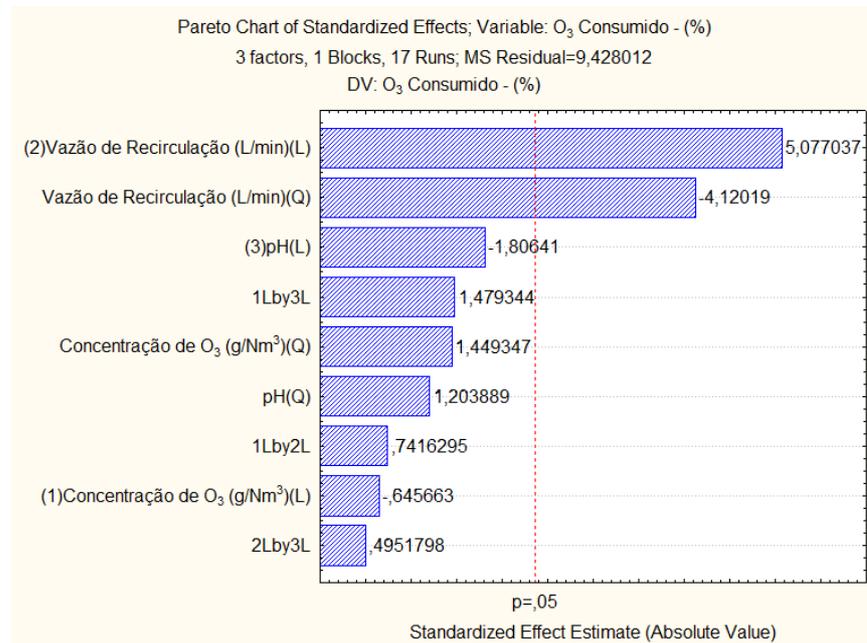
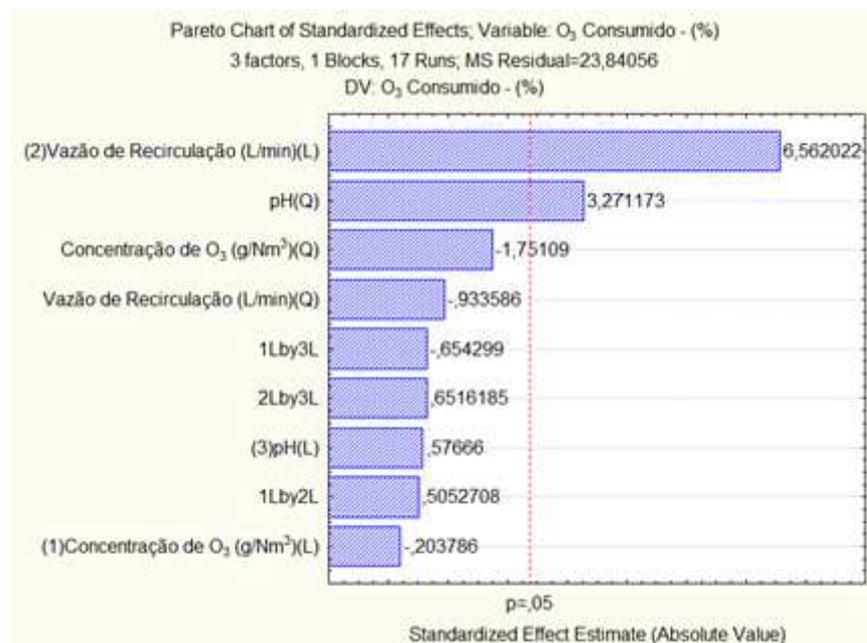
Obs: Fatores considerados significativos para o consumo de O₃ estão em **negrito**.

O₃ consumido (%) =

$$52,65 - 0,26X_1 - 2,54X_1^2 + 8,67X_2 - 1,35X_2^2 + 0,76X_3 + 4,75X_3^2 + 0,87X_1X_2 - 1,12X_1X_3 + 1,12X_2X_3 \quad (61)$$

Os valores dos coeficientes de determinação obtidos para esta resposta indicam que os modelos ajustados para o tratamento sem e com UV, representados respectivamente pelas equações 60 e 61 explicam, cerca de 90% da variação nos resultados experimentais sobre o consumo de O₃.

A Tabela 31, referente ao tratamento sem UV, mostra que a um nível de significância de 95%, apenas os termos linear e quadrático da variável VR foram significativos. Já a Tabela 33 mostra que para o tratamento com UV, apenas os termos linear da variável VR e quadrático da variável pH_i foram significativos. A representação gráfica destes dados é apresentada a seguir, através dos Diagramas de Pareto.

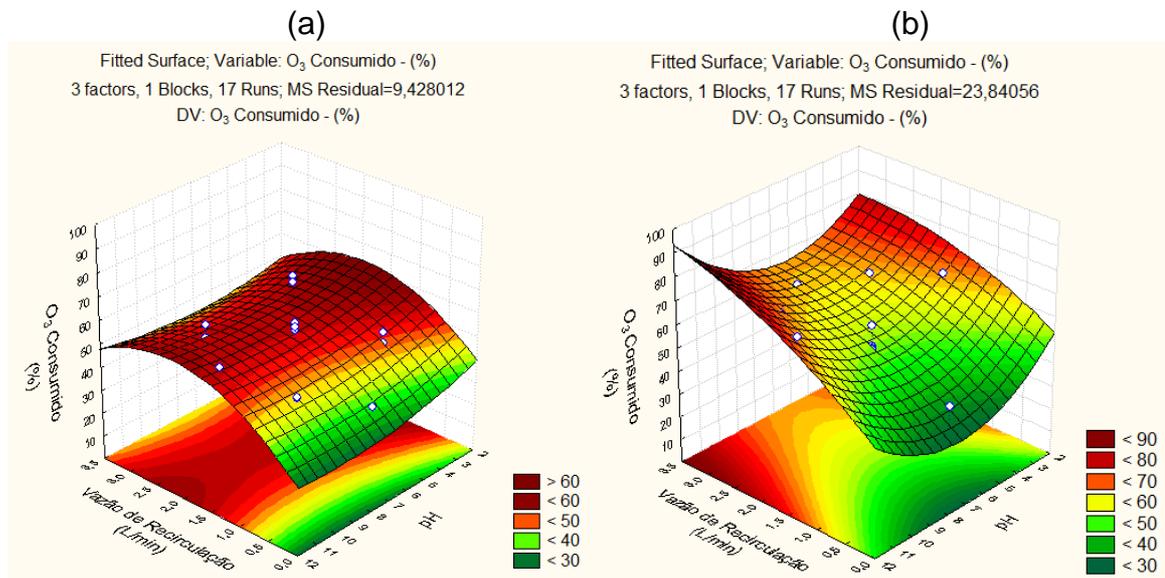
Figura 21 - Diagrama de Pareto: O₃ consumido (%) na etapa IIFigura 22 - Diagrama de Pareto: O₃ consumido (%) na etapa III.

Para o tratamento sem UV (Figura 21), os efeitos significativos positivos do termo linear e negativo do termo quadrático de VR indicam que esta variável contribui positivamente para o consumo de O₃, mas que há um limite a partir do qual o aumento da vazão de recirculação começa a afetar negativamente o consumo de

O₃. Já para o tratamento com UV (Figura 22) a variável VR contribui positivamente para o consumo de O₃, enquanto que com relação ao pH o consumo de O₃ apresentou comportamento quadrático, com um valor limite a partir do qual qualquer variação resulta em aumento no consumo de O₃.

A Figura 23 mostra a relação entre as duas variáveis mais significantes, pH e VR, relativa ao valor médio de [O₃] (65 g/Nm³).

Figura 23 - Superfície de resposta – percentual de O₃ consumido nas etapas II e III



A Figura 23a mostra que para o tratamento sem UV, assim como na Etapa I (sem correção de pH_i e sem UV) apenas a agitação promovida pela variável VR influenciou de forma significativa o consumo de O₃, de maneira que houve maior perda para fase gasosa quando foram usados valores muito altos ou muito baixos de VR. A figura 23 evidencia o aumento na demanda por O₃ ao utilizar UV, de modo que para valores maiores de VR ocorre maior consumo de O₃ em vez de perda para fase gasosa, como observado no tratamento sem UV.

Em pH baixo tal como no ensaio 11 (pH = 3), a utilização de luz UV resultou em acréscimo de 9,3% no consumo de O₃ enquanto houve resultado semelhante na redução de DQO e COT (Tabela 21), levando à conclusão de no sistema com UV ocorre maior consumo de O₃ em reações que não resultam em redução de DQO ou COT. Nesta faixa de pH é sabido que há menor concentração de *scavengers* como carbonatos, o que associado ao maior potencial gerador de radicais do sistema

O₃/UV leva a crer que no ensaio 11 há maior concentração de °OH neste sistema que no sistema sem UV. Assim, considerando-se que foram fornecidas quantidades iguais de O₃ para cada sistema, é possível que no sistema O₃/UV a parcela de O₃ consumida por radicais °OH tenha sido maior que no sistema sem UV.

4.2.5 Consumo de O₃ versus redução de DQO e COT

Tabela 34 - Relação entre O₃ consumido e DQO e COT reduzidos nas etapas II e III

Ensaio	[O ₃]	VR	pHi	O ₃		O ₃ /UV	
				O ₃ /DQO	O ₃ /COT	O ₃ /DQO	O ₃ /COT
1	50,13	0,85	4,62	3,66	32,45	3,21	25,30
2	79,87	0,85	4,62	3,21	26,31	2,77	18,39
3	50,13	0,85	9,38	3,30	47,28	2,57	15,47
4	79,87	0,85	9,38	3,12	27,32	2,49	16,41
5	50,13	2,45	4,62	3,56	23,54	3,07	16,65
6	79,87	2,45	4,62	3,41	25,29	3,52	19,56
7	50,13	2,45	9,38	3,11	29,43	3,30	16,01
8	79,87	2,45	9,38	3,45	28,29	3,21	16,94
9	40,00	1,65	7	3,28	19,19	3,27	17,74
10	90,00	1,65	7	3,48	25,35	2,93	17,46
11	65,00	1,65	3	3,26	18,96	4,04	23,09
12	65,00	1,65	11	5,21	38,40	4,28	28,43
13	65,00	0,30	7	2,54	25,60	2,65	18,76
14	65,00	3,00	7	2,83	22,22	3,26	16,35
15a	65,00	1,65	7	2,80	26,16	2,98	19,45
15b	65,00	1,65	7	3,11	20,66	2,95	16,95
15c	65,00	1,65	7	3,23	21,62	3,26	17,60

Obs: Os ensaios realizados em triplicata são apresentados em **negrito**.

No tratamento sem UV, a análise de variância da variável "O₃ consumido/DQO reduzido (g/g)" revelou valor de R² próximo a 65%, enquanto que no tratamento com UV foi obtido R² próximo a 63% para a variável "O₃

consumido/COT reduzido (g/g)". Devido a tais valores demasiadamente baixos, é prudente evitar a comparação entre modelos e respectivas superfícies de resposta, e por este motivo não serão apresentadas nesta seção. Entretanto, observa-se que de maneira geral não houve entre os tratamentos grandes diferenças com relação à razão O_3 /DQO, enquanto que para razão O_3 /COT ficou claro a maior eficiência de mineralização do sistema O_3 /UV, que em 16 dos 17 ensaios consumiu menos O_3 (g) por grama de COT reduzido.

Ao comparar as figuras 15 e 23, sobre redução de DQO e consumo de O_3 , observa-se que o pH_i exerce influência de maneiras diferentes nestes dois sistemas, mas que acabam resultando em valores semelhantes de consumo específico de O_3 por DQO, como observado na tabela 34. Enquanto que no tratamento sem UV valores de pH_i distantes do neutro afetam a redução de DQO e não afetam o consumo de O_3 , no sistema com UV estes mesmos valores de pH_i afetam o consumo de O_3 e não afetam a redução de DQO.

Os resultados sobre consumo de O_3 por DQO reduzida(g/g) são próximos ao valor de 3,5 mencionado por Gottschalk, Libra & Saupe (2010), obtido em processo de ozonização acoplado a tratamento biológico (Bio- O_3), em estação de tratamento de efluentes municipais(80% doméstico e 20% industrial) na cidade de Kalundborg, Dinamarca. Deve-se ressaltar que estes valores podem ser ainda menores ao se constatar que não são necessários valores tão elevados de redução de DQO para que seja viabilizado um posterior tratamento biológico.

4.2.6 Evolução do pH

Na primeira etapa deste estudo, na qual não foi feito ajuste de pH inicial, foram alcançadas reduções máximas de DQO e COT acima de 60 e 30% respectivamente, e mesmo com pH livre não houve qualquer variação significativa. Nas etapas II e III, dentre as três variáveis o ajuste de pH inicial da amostra mostrou ser mais relevante que a concentração de O_3 aplicada, dentro dos níveis escolhidos para este trabalho. Entretanto, é importante destacar que os experimentos transcorreram também em pH livre, sem que fosse feita qualquer correção ao longo dos tratamentos. Desta maneira, são apresentados nos gráficos 7 e 8 a seguir os resultados da evolução do pH nas etapas II e III.

Gráfico 7 – Evolução do pH no tratamento sem UV ao longo dos 17 ensaios.

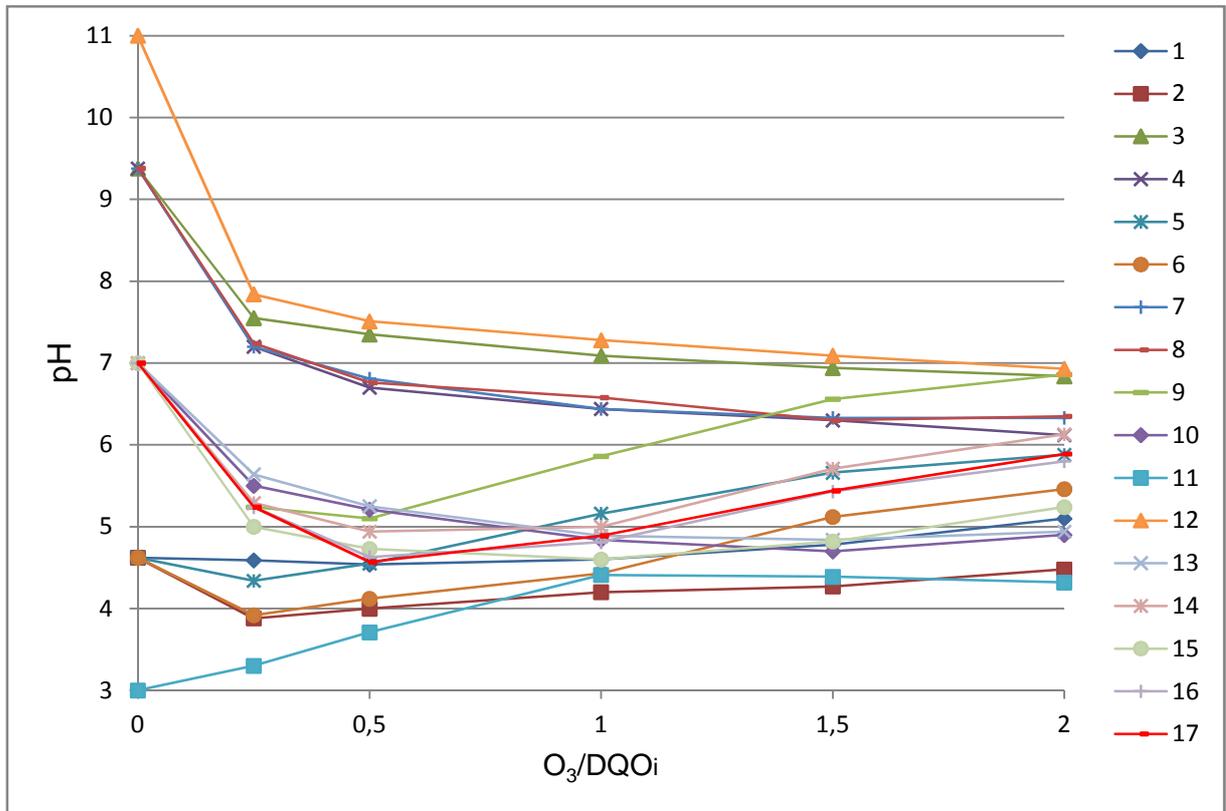
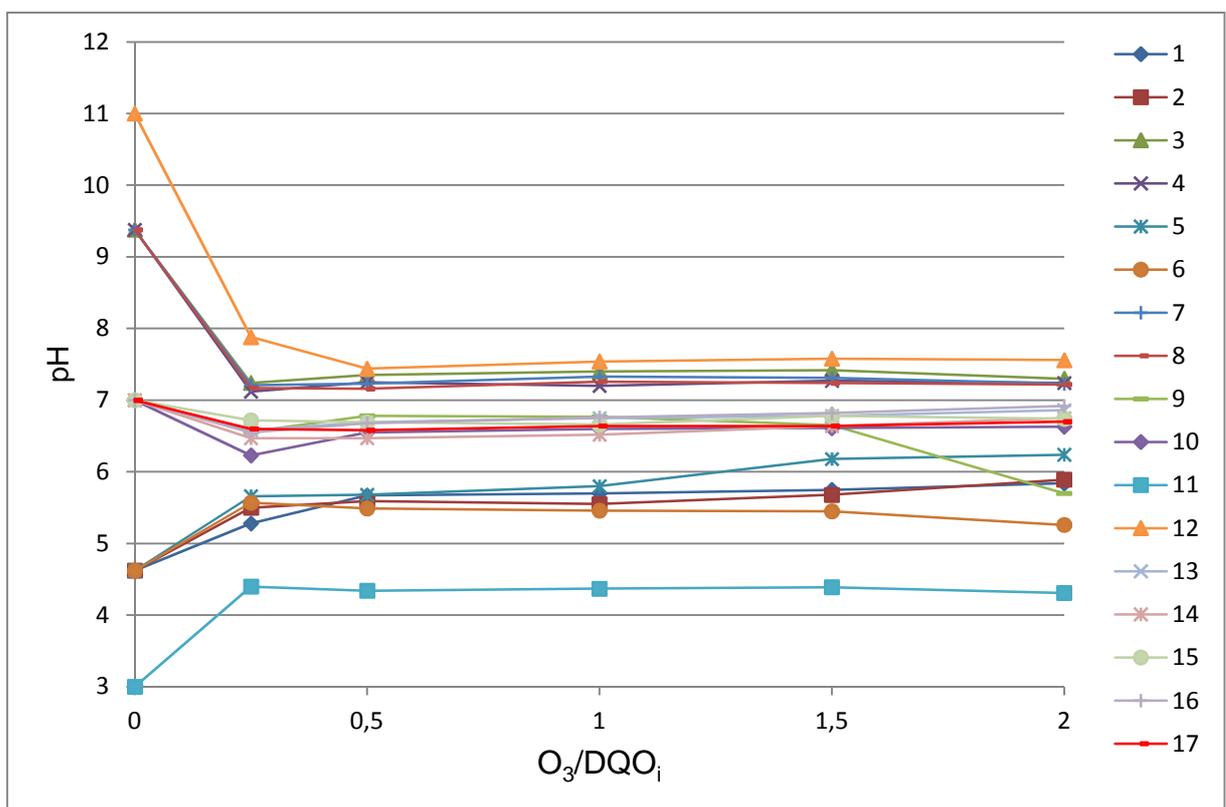


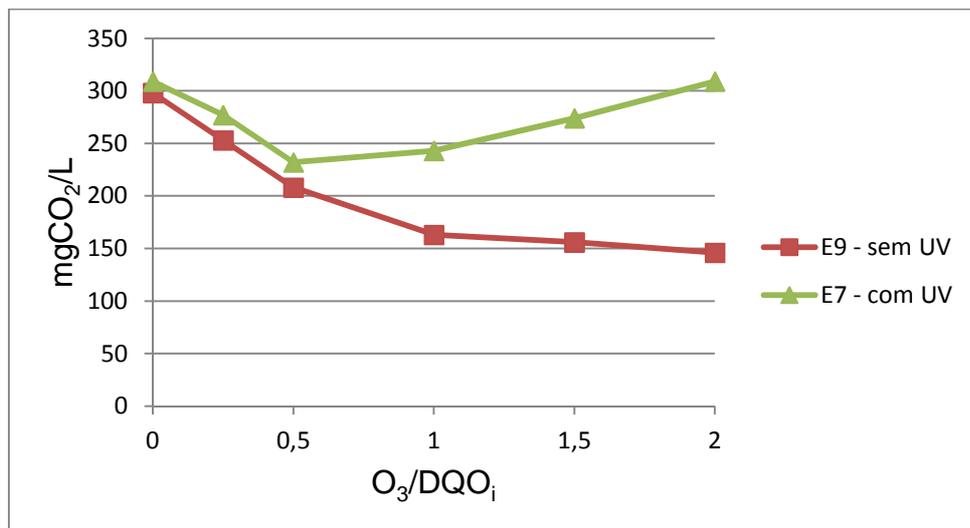
Gráfico 8 - Evolução do pH no tratamento com UV ao longo dos 17 ensaios.



É interessante notar que no tratamento com UV ocorre rápida variação inicial de pH, aparentando ser maior quanto mais distante de 6 for o valor de pH_i . Ao atingir determinado valor, o pH se mantém relativamente estável ao longo dos tratamentos. Já no tratamento sem UV ocorre maior variação de pH ao longo do tratamento, atingindo valores finais próximos aos obtidos nos tratamentos com UV.

A partir dos dados mostrados no gráfico 8 decidiu-se investigar a possível relação entre a variação de pH e a concentração de carbonatos ao longo dos tratamentos. Foi medido então a concentração de carbonatos nas amostras dos melhores ensaios de cada tratamento (ensaio 9 sem UV e 7 com UV), cujos valores são apresentados no gráfico 9.

Gráfico 9 – Variação na concentração de carbonatos totais.



Legenda: E7 ($[\text{O}_3] = 50,13 \text{ g/Nm}^3$; VR = 2,45 L/min; $\text{pH}_i = 9,38$),
E9 ($[\text{O}_3] = 40,00 \text{ g/Nm}^3$; VR = 1,65 L/min; $\text{pH}_i = 7$).

Os resultados mostram que em ambos os tratamentos, até o momento que a razão $\text{O}_3:\text{DQO}_i$ atinge 0,5:1 ocorreu comportamento semelhante tanto no decaimento do pH quanto da concentração de carbonatos. A partir deste ponto, no tratamento sem UV o pH volta a subir lentamente enquanto a concentração de carbonatos continua diminuindo. No tratamento com UV o pH se mantém estável ao passo que a concentração de carbonatos vai sendo lentamente restabelecida.

Apesar de insuficientes para realizar conclusões, sendo necessário portanto investigação mais detalhada, os resultados indicam que no tratamento com UV

possa ocorrer geração de carbonatos em concentrações que interferem na variação de pH no tratamento deste efluente.

4.3 Ensaio de respirometria

Devido ao fato dos ensaios de respirometria serem realizados em triplicata, foi necessário selecionar apenas um ensaio de cada etapa (1^a, 2^a e 3^a) deste estudo. Tais ensaios foram realizados mais uma vez, sem retirada de amostras ao longo do tratamento, com vistas a preservar o volume necessário à realização dos testes.

Por se tratar de primeira abordagem ecotoxicológica destas águas após tratamento pelos processos descritos, a escolha dos ensaios se deu através dos valores de redução de DQO e COT obtidos, sem levar em consideração a massa de O₃ consumido, ou seja, priorizou-se o grau de degradação alcançado independente da eficiência no consumo de O₃ para a escolha dos efluentes a serem levados para o respirômetro. Desta maneira, foram escolhidos os seguintes ensaios: 5^o da etapa I; 9^o da etapa II; e 7^o da etapa III (Tabela 35).

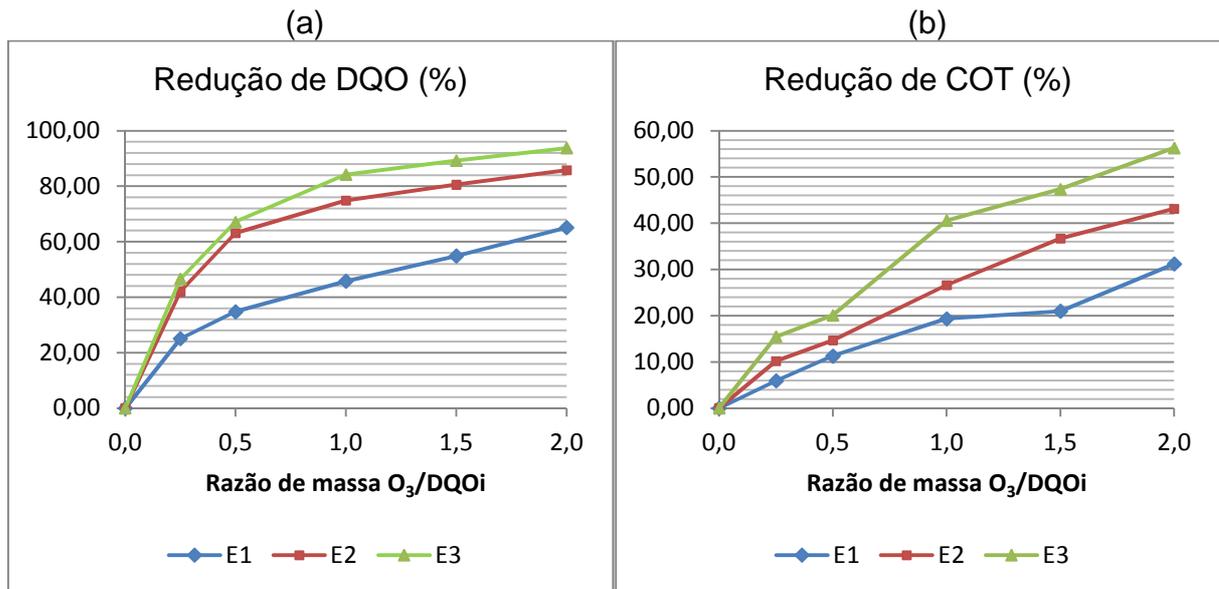
Tabela 35 – Desempenho dos ensaios selecionados para teste de respirometria.

Etapa	Ensaio	[O ₃]	VR	pH		DQO (mg/L)		COT (mg/L)	
				inicial	final	inicial	final	inicial	final
1 ^a	5	40	1,65	2,48	4,25	3810	1330	1860	1280
2 ^a	9	40	1,65	7,00	6,86	4200	595	1430	813
3 ^a	7	50,13	2,45	9,38	7,21	3895	240	1338	585

Selecionados os ensaios, optou-se por verificar a presença de toxicidade/aumento da biodegradabilidade em amostras submetidas a diferentes razões de massa (O₃:DQO_{inicial}). Limitações do equipamento associadas ao tempo necessário para realizar estes testes tornaram possível escolher apenas dois valores de razão de massas, sendo eles 1:1 e 3:1 grama de O₃ fornecidos para cada grama de DQO inicial. A razão 1:1 foi escolhida devido à possibilidade de que menor quantidade de

O₃ seja suficiente para degradar tais compostos recalcitrantes, visto que para estas razões foram obtidas reduções consideráveis de DQO e COT, sendo respectivamente 45,8% e 19,4% na etapa I; 74,9% e 26,6% na etapa II; e 84,2% e 40,6% na etapa III (Figura 24).

Figura 24 – Redução de DQO e COT nos ensaios seleccionados para respirometria.



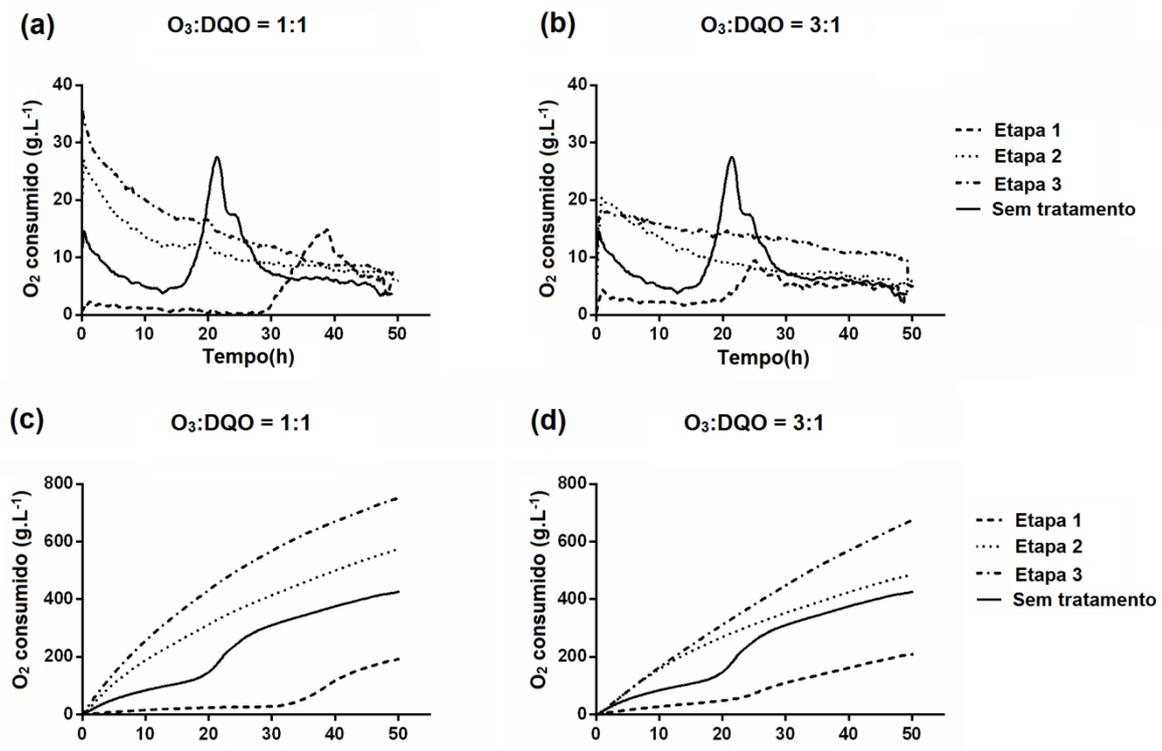
Já a razão 3:1, superior à utilizada nos ensaios do DCCR, foi escolhida com o objetivo de assegurar a degradação de quaisquer compostos tóxicos persistentes e ao mesmo tempo verificar a possibilidade de degradação biológica após tal grau de mineralização.

Nas Figuras 25c e 25d observa-se que nas amostras das Etapas II e III (O₃ e O₃/UV com correção de pH) houve consumo de O₂ significativamente superior ao consumo na água residuária não tratada (controle), enquanto que para amostra da Etapa I (O₃ sem correção de pH) o consumo de O₂ foi significativamente inferior. A Figura 25a mostra que para tais amostras foi necessário maior tempo de aclimação (aproximadamente 40h) em comparação às amostras de efluente não tratado (aclimação em aproximadamente 20h), mas que esta diferença foi reduzida com o aumento da dose de O₃ (Figura 25b).

Tais resultados sugerem a geração de subprodutos mais tóxicos que os inicialmente presentes, algo mencionado por diversos autores em trabalhos sobre

ozonização de efluentes nos quais predomina oxidação por reação direta do O_3 (ILLÉS et al., 2014; PETALA et al., 2008; ROSAL et al., 2009; SOUZA, DE, BONILLA & SOUZA, DE, 2010).

Figura 25 – Metabolismo microbiano aeróbio em termos de O_2 consumido medido em diferentes intervalos de tempo (a, b) e consumo acumulado (c, d) nos efluentes resultantes de tratamentos (etapa I, etapa II, etapa III) e no controle (s/ tratamento).



Legenda: (a),(b) = consumo em diferentes tempos; (c),(d) = consumo acumulado.

Quanto aos efluentes provenientes do tratamento das Etapas II e III, observa-se nas Figuras 25a e 25b que tal período de aclimação não foi necessário, mesmo quando foi aplicada a razão de 1 grama de O_3 por 1 grama de DQO inicial (1:1). A maior taxa de consumo de O_2 ocorreu nos estágios iniciais do tratamento biológico, o que indica que se enviado a tratamento biológico, boa parte dos poluentes é facilmente degradada.

4.4 Efeitos Adversos do Uso de Ozônio

Neste trabalho observou-se certa variação de R^2 para cada variável dependente, o que significa variação na qualidade do ajuste dos modelos propostos. Apesar de terem sido discutidos modelos cujo R^2 foi próximo a 70%, é sabido que para estes modelos é necessária a realização de novos ensaios, nos quais devem ser identificados e corrigidos problemas que podem causar interferência significativa nos resultados, tais como problemas que interfiram no controle da manutenção dos níveis para cada variável.

Dentre estes problemas destaca-se a evolução do pH, que como mostrado anteriormente ocorreu de forma diferente em cada tratamento. Tal variação pode afetar significativamente a análise dos resultados, especialmente com relação à Etapa II, já que a depender da faixa na qual o pH variou pode ocorrer degradação de compostos por diferentes mecanismos ao longo do tempo, gerando resultados bastante complexos. Tais resultados dificultam também a comparação do sistema sem UV, com o sistema O_3/UV , no qual o pH variou mas manteve-se constante após certo tempo.

Outro fator que merece destaque é a formação de sólidos ao longo do processo, que por algumas vezes provocaram instabilidade no sistema ao causar entupimentos. A Figura 26 ilustra o entupimento em conexões utilizadas nas bombas peristálticas, suficiente para desestabilizar a vazão de recirculação.

Figura 26 – Entupimento em conexão da bomba peristáltica



Além de afetar o fluxo de líquido dentro do sistema, os sólidos formados afetaram também a saída do gás do reator gerador de O_3 (Figura 27), o que pode afetar a capacidade de geração de O_3 devido à alteração na pressão do sistema.

Figura 27 – Entupimento na entrada do retentor de espuma.



A Figura 27 mostra que ocorreu entupimento mesmo na parte superior do reator, onde não há contato direto com a fase líquida em tratamento. Isto mostra que parte dos sólidos formados no sistema é decorrente da solidificação da espuma que se formava apenas no processo inicial de ozonização.

Do ponto de vista prático, é possível que em aplicações reais a formação de sólidos não seja motivo de preocupação em um reator de ozonização já que houve pouca formação de espuma ou de sólidos nos ensaios que promoveram melhores resultados.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que:

- Com a dose de O_3 fixada em 2 g de O_3/g de DQO_i , as maiores reduções de DQO e COT (93,8% e 56,3% respectivamente) foram alcançadas com o tratamento por O_3/UV ; concentração $[O_3] = 50,13 \text{ g/Nm}^3$; vazão de recirculação $VR = 2,45 \text{ e}$; $pH_i = 9,38$. Sob tais condições, os consumos específicos de O_3/DQO (g/g) e O_3/COT (g/g) foram de 3,3 e 16,01 respectivamente. Cabe ressaltar que: (i) este não foi o tratamento com o qual se obteve a melhor eficiência em termos de consumo de O_3 por redução DQO e COT (g/g), (ii) este tratamento foi apenas ligeiramente superior ao tratamento que alcançou o máximo de redução sem o uso de UV (85% para DQO e 45% para COT)
- O tratamento mais eficiente em termos de consumo de O_3 por redução de DQO e COT (g/g) foi obtido sob as mesmas condições do acima mencionado, porém com uma vazão de recirculação menor. Sob tais condições, as reduções de DQO e COT foram de 77,5% e 37,8% respectivamente.
- O tratamento da água residuária de lavagem de equipamentos e superfícies da fábrica de piso de madeira através da ozonização mantendo o baixo pH original (2,4), mesmo que utilizando doses muito altas de O_3 (3g O_3 por g DQO_i), pode resultar na geração de efluente ainda mais tóxico e/ou recalcitrante, sendo portanto desaconselhado.
- A depender das condições, pode ocorrer desperdício de O_3 por reações na fase líquida que não resultam em redução de DQO ou COT.
- A partir da comparação dos resultados obtidos nos tratamentos com ajuste inicial do pH sem UV (etapa II) e com UV (etapa III) mantendo-se os mesmos níveis para as variáveis independentes selecionadas, concluiu-se que a correção do pH para valor próximo ao neutro (7,0) antes da ozonização, mesmo sem UV, foi suficiente para remoção de DQO em até 85% e, com base nos testes de respirometria, transformação da matéria orgânica o suficiente para viabilizar um posterior tratamento biológico, reduzindo assim, os custos de ozonização.

- Do ponto de vista da otimização de processos, os resultados sugerem que para a água residuária da indústria de piso de madeira estudada, é possível atingir uma redução satisfatória de DQO sem envolver o custo energético de aplicação de UV, particularmente se o objetivo do tratamento for a degradação parcial e redução da recalcitrância, previamente ao tratamento biológico, ou outra etapa de tratamento de custo operacional inferior ao POA investigado nesta dissertação.
- No tratamento sem UV e com pH inicial ajustado para pH 7,0, a dose mínima testada de O₃ em relação à DQO inicial de 1:1 (g/g) foi suficiente para a promoção da biodegradabilidade do efluente, conforme atestado pelos ensaios de respirometria. Essa dose poderá ser utilizada em estudos futuros como dose máxima se o objetivo for otimização do processo (redução do consumo de O₃) em sistema acoplado com o tratamento biológico.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para pesquisas futuras com ozonização de águas residuárias da indústria de piso de madeira, com base nos resultados obtidos no presente estudo, sugere-se:

- Realizar experimentos de ozonização com diferentes alturas de coluna d'água ou utilizar um reator com múltiplas câmaras, com objetivo de minimizar a perda de O_3 para fase gasosa;
- Monitorar os teores de O_3 na fase líquida para facilitar a otimização na dissolução de O_3 sob diferentes condições de agitação (ex: turbulência causada pela vazão de O_3 injetado no sistema e/ou vazão em reator com múltiplas câmaras);
- Utilizar uma faixa menor para valores de pH inicial (ex: 5 a 8), e verificar possíveis ganhos ao realizar ajustes de pH ao longo do experimento, minimizando assim a grande variação observada neste trabalho. Deste modo, a periodicidade dos ajustes poderia ser utilizada também como variável independente;
- Submeter amostras do efluente coletadas ao longo do ano a condições experimentais predeterminadas (dose de O_3 , agitação, ajuste de pH inicial, etc.) para verificar a capacidade de oxidação do sistema em relação às variações sazonais na composição das águas residuais geradas, com o objetivo de encontrar faixas de valores que sejam adequadas ao efluente como um todo;
- Conduzir ensaios de tratamento biológico como etapa subsequente aos tratamentos por ozonização que geraram efluentes com boa biodegradabilidade.

REFERÊNCIAS

- ACERO, J. L. et al. *Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse*. Journal of Hazardous Materials, v. 177, n. 1-3, p. 390–398. 2010.
- AGUINACO, A. et al. *Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables*. Chemical Engineering Journal, v. 189-190, p. 275–282. 2012.
- ANDRADE, L. S. et al. *On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye*. Electrochimica Acta, v. 54, n. 7, p. 2024–2030. 2009.
- AZBAR, N.; YONAR, T. e KESTIOGLU, K. *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent*. Chemosphere, v. 55, n. 1, p. 35–43. 2004.
- BALCIOĞLU, I. A. et al. *Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal treatment of pulp and paper mill effluents*. Journal of Environmental Management, v. 85, n. 4, p. 918–926. 2007.
- BALLESTEROS MARTÍN, M. M. et al. *A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions*. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 73, n. 6, p. 1189–1195. 2010.
- BIJAN, L. e MOHSENI, M. *Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds*. Water Research, v. 39, n. 16, p. 3763–3772. 2005.
- BIRJANDI, N. et al. *Optimization of coagulation-flocculation treatment on paper-recycling wastewater: Application of response surface methodology*. Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, v. 48, n. 12, p. 1573–1582. 2013.
- BUFFLE, M. et al. *Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO° -Scavengers on Ozone Decomposition and HO° Generation*. Ozone: Science & Engineering, v. 28, n. 4, p. 247–259. 2006.
- BUFFLE, M. e von GUNTEN, U. *Phenols and amine induced HO* generation during the initial phase of natural water ozonation*. Environmental Science & Technology, v. 40, n. 9, p. 3057–3063, 2006b.
- CHAUDHARI, P. K. et al. *Treatment of paper and pulp mill effluent by coagulation*. Environmental Technology, v. 31, n. 4, p. 357–363. 2010.

CHU, L. et al. *Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation*. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 86, n. 5, p. 389–393. 2008.

CHU, W.; CHAN, K. H. e GRAHAM, N. J. D. *Enhancement of ozone oxidation and its associated processes in the presence of surfactant: degradation of atrazine*. *Chemosphere*, v. 64, n. 6, p. 931–936. 2006.

COELHO, A. D. et al. *Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment*. *The Science of the Total Environment*, v. 407, n. 11, p. 3572–3578. 2009.

COMNINELLIS, C. et al. *Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R & D*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 776, n. 83, p. 769–776. 2008.

DANTAS, R. F. et al. *Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 790–794. 2008.

DEZOTTI, M. *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos (Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ)*. Rio de Janeiro: E-papers, 360p. 2008.

DURÁN-MORENO, a et al. *Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 2-3, p. 1652–1659. 2011.

FATTA-KASSINOS, D.; BESTER, K.; KUMERER, K. *Xenobiotics in the urban water cycle: Mass flows, environmental processes, mitigation and treatment strategies*. *Environmental Pollution*, v.16. Nova Iorque: Springer, 507p. 2010.

FENG, L. et al. *Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review*. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 944–964. 2013.

FISCHBACHER, A. et al. *The $^{\circ}\text{OH}$ Radical Yield in the $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ (Peroxone) Reaction*. *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 17, p. 9959–9964. 2013.

GOMES, A. C.; FERNANDES, L. R. e SIMÕES, R. M. S. *Oxidation rates of two textile dyes by ozone: Effect of pH and competitive kinetics*. *Chemical Engineering Journal*, v. 189-190, p. 175–181. 2012.

GONZALEZ, M. et al. *Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 5, n. 3, p. 225–246. 2004.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*. 2^a. ed, Weinheim: Wiley-VCH, 362 p. 2010.

von GUNTEN, U. *Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation*. Water Research, v. 37, n. 7, p. 1443–1467. 2003.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T. e VENTURA, F. *Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment*. Water Research, v. 45, n. 3, p. 1432–1442. 2011.

IKEHATA, K. e GAMAL EL-DIN, M. *Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I)*. Ozone: Science & Engineering, v. 27, n. 2, p. 83–114. 2005.

ILLÉS, E. et al. *Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity*. The Science of the Total Environment, v. 472, p. 178–184. 2014.

IVANCEV-TUMBAS, I. e HOBBY, R. *Removal of organic xenobiotics by combined out/in ultrafiltration and powdered activated carbon adsorption*. Desalination, v. 255, n. 1-3, p. 124–128. 2010.

KATSOYIANNIS, I. A.; CANONICA, S. e von GUNTEN, U. *Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂*. Water Research, v. 45, n. 13, p. 3811–3822. 2011.

KHOUNI, I. et al. *Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes*. Desalination, v. 268, n. 1-3, p. 27–37. 2011.

KIM, J. et al. *Effect of fouling reduction by ozone backwashing in a microfiltration system with advanced new membrane material*. Desalination, v. 202, n. 1-3, p. 361–368. 2007.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D. e KASSINOS, D. *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. Environment International, v. 35, n. 2, p. 402–417. 2009.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A. e ALBANIS, T. A. *Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment*. The Science of the Total Environment, v. 466-467C, p. 421–438. 2013.

KÜMMERER, K. *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use--present knowledge and future challenges*. Journal of Environmental Management, v. 90, n. 8, p. 2354–2366. 2009.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.-H. e CHAN, G. Y. S. *Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*. Journal of Hazardous Materials, v. 129, n. 1-3, p. 80–100. 2006.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. e BOZIC, A. L. *Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies*. Chemical Engineering Journal, v. 123, n. 3, p. 127–137. 2006.

- LAOHAPRAPANON, S.; MARQUES, M. e HOGGLAND, W. Removal of Organic Pollutants from Wastewater Using Wood Fly Ash as a Low-Cost Sorbent. *CLEAN - Soil, Air, Water*, v. 38, n. 11, p. 1055–1061. 2010.
- LEE, C. O.; HOWE, K. J. e THOMSON, B. M. *Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater*. *Water Research*, v. 46, n. 4, p. 1005–1014. 2012.
- LU, X. et al. *Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study*. *Desalination*, v. 258, n. 1-3, p. 229–232. 2010.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. a. e LI PUMA, G. *Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics*. *Separation and Purification Technology*, v. 72, n. 3, p. 235–241. 2010.
- MALATO, S. et al. *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1–59. 2009.
- MALDONADO, M. I. et al. *Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, n. 2, p. 363–369. 2006.
- MERÉNYI, G. et al. *The reaction of ozone with the hydroxide ion: mechanistic considerations based on thermokinetic and quantum chemical calculations and the role of HO_4^- in superoxide dismutation*. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, v. 16, n. 4, p. 1372–1377. 2010.
- NTAMPOU, X.; ZOUBOULIS, A. I. e SAMARAS, P. *Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates*. *Chemosphere*, v. 62, n. 5, p. 722–730. 2006.
- OH, B. S. et al. *Role of ozone for reducing fouling due to pharmaceuticals in MF (microfiltration) process*. *Journal of Membrane Science*, v. 289, n. 1-2, p. 178–186. 2007.
- OLLER, I.; MALATO, S. e SÁNCHEZ-PÉREZ, J. a. *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review*. *The Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4141–4166. 2011.
- PANIZZA, M.; KAPALKA, A. e COMNINELLIS, C. *Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis*. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 5, p. 2289–2295. 2008.
- PERA-TITUS, M. et al. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, n. 4, p. 219–256. 2004.
- PETALA, M. et al. *Influence of ozonation on the in vitro mutagenic and toxic potential of secondary effluents*. *Water Research*, v. 42, n. 20, p. 4929–4940. 2008.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N. e KUSIC, H. *UV-based processes for reactive azo dye mineralization*. *Water Research*, v. 40, n. 3, p. 525–532. 2006.

PIELESZ, a. et al. *Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 53, n. 1, p. 42–47. 2002.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E. e MACKAY, A. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1–84. 2006.

POLLICE, a et al. *Removal of nalidixic acid and its degradation products by an integrated MBR-ozonation system*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 203-204, p. 46–52. 2012.

POPHALI, G. R. et al. *Treatment of refractory organics from membrane rejects using ozonation*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 189, n. 1-2, p. 273–277. 2011.

PREETHI, V. et al. *Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 1, p. 150–154. 2009.

QUICI, N. et al. *Vacuum-UV-photolysis of aqueous solutions of citric and gallic acids*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 197, n. 2-3, p. 306–312. 2008.

RAE, J. et al. *Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions*. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, n. 5, p. 325–329. 2005.

REISZ, E. et al. *Photolysis of ozone in aqueous solutions in the presence of tertiary butanol*. *Environmental Science & Technology*, v. 37, n. 9, p. 1941–1948. 2003.

RENOU, S. et al. *Landfill leachate treatment: Review and opportunity*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 468–493. 2008.

REUNGOAT, J. et al. *Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration*. *Water Research*, v. 44, n. 2, p. 625–637. 2010.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de experimentos & otimização de processos*. 2ª ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé & Amor, 358p. 2009.

RODRÍGUEZ, E. M. et al. *Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water*. *Journal of Environmental Management*, v. 127, p. 114–124. 2013.

ROSAL, R. et al. *Identification of intermediates and assessment of ecotoxicity in the oxidation products generated during the ozonation of clofibric acid*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, n. 2-3, p. 1061–1068. 2009.

ROSENFELDT, E. J. et al. *Comparison of the efficiency of °OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂*. *Water Research*, v. 40, n. 20, p. 3695–3704. 2006.

SANCHES, S. et al. *Nanofiltration of hormones and pesticides in different real drinking water sources*. *Separation and Purification Technology*, v. 94, p. 44–53. 2012.

SARRIA, V. et al. *An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 159, n. 1, p. 89–99. 2003.

SELÇUK, H.; EREMEKTAR, G. e MERİÇ, S. *The effect of pre-ozone oxidation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 254–260. 2006.

SHU, Z. et al. *Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process*. *Water Research*, v. 47, n. 8, p. 2881–2889. 2013.

SIEVERS, M. *Advanced Oxidation Processes*. *Earth Systems and Environmental Sciences: Treatise on Water Science*, v. 4, p. 377-404. 2011.

SNYDER, S. A. et al. *Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater*. *Ozone: Science & Engineering*, v. 28, n. 6, p. 445–460. 2006.

SNYDER, S. A. et al. *Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals*. *Desalination*, v. 202, n. 1-3, p. 156–181. 2007.

SOMENSI, C. A. et al. *Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 235–240. 2010.

SONNTAG, C. VON. *Advanced oxidation processes: mechanistic aspects*. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, v. 58, n. 5, p. 1015–1021. 2008.

SOUZA, S. M. A. G. U. DE; BONILLA, K. A. S. e SOUZA, A. A. U. DE. *Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n. 1-3, p. 35–42. 2010.

STACKELBERG, P. E. et al. *Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds*. *Science of the Total Environment*, v. 377, p. 255–272. 2007.

- STAEHELIN, J. e HOIGNÉ, J. *Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide*. Environmental Science & Technology, v. 16, n. 10, p. 676–681, 1982.
- SUAREZ, S.; LEMA, J. M. e OMIL, F. *Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation*. Bioresource Technology, v. 100, n. 7, p. 2138–2146. 2009.
- SVENSSON, H.; HOGLAND, W. *Determination of Nutrient Deficiency in Stormwater from the Wood Industry for Biological Treatment*. CLEAN - Soil, Air, Water (Accepted Article). 2013.
- TIZAOUI, C. et al. *Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems*. Journal of Hazardous Materials, v. 140, n. 1-2, p. 316–324. 2007.
- TIZAOUI, C. e GRIMA, N. *Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, v. 173, n. 2, p. 463–473. 2011.
- VERLICCHI, P. et al. *Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options*. Journal of Hydrology, v. 389, n. 3-4, p. 416–428. 2010.
- VERMA, A. K.; DASH, R. R. e BHUNIA, P. *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters*. Journal of Environmental Management, v. 93, n. 1, p. 154–168. 2012.
- WATERSTON, K. et al. *Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen*. Journal of Applied Electrochemistry, v. 36, n. 2, p. 227–232. 2005.
- WESTERHOFF, P. et al. *Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes*. Environmental Science & Technology, v. 39, n. 17, p. 6649–6663. 2005.
- WU, Z. et al. *Enhanced effect of suction-cavitation on the ozonation of phenol*. Journal of Hazardous Materials, v. 190, n. 1-3, p. 375–380. 2011.
- WU, Z. et al. *Removal of blue-green algae using the hybrid method of hydrodynamic cavitation and ozonation*. Journal of Hazardous Materials, v. 235-236, p. 152–158. 2012.
- YONAR, T.; KESTIOGLU, K. e AZBAR, N. *Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 67, n. 3-4, p. 223–228. 2006.
- ZAYAS PÉREZ, T.; GEISLER, G. e HERNANDEZ, F. *Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes*. Journal of Environmental Sciences, v. 19, n. 3, p. 300–305. 2007.

ZOU, L. e ZHU, B. *The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 196, n. 1, p. 24–32. 2008.