

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ANA ROBERTA SOARES DA SILVA

**REMOÇÃO DE MATÉRIA CARBONÁCEA, NITROGENADA E
FOSFORADA DE EFLUENTE AERÓBIO POR OZONIZAÇÃO.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

CURITIBA

2016

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ANA ROBERTA SOARES DA SILVA

**REMOÇÃO DE MATÉRIA CARBONÁCEA, NITROGENADA E
FOSFORADA DE EFLUENTE AERÓBIO POR OZONIZAÇÃO.**

Trabalho de Conclusão do Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Bacharelado em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof.Dr.Fernando Hermes Passig

CURITIBA

2016

ANA ROBERTA SOARES DA SILVA

REMOÇÃO DE MATÉRIA CARBONÁCEA, NITROGENADA E FOSFORADA DE EFLUENTE AERÓBIO POR OZONIZAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. KARINA QUERNE DE CARVALHO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – PROF^a. Me. JESSICA LUIZA BUENO TREVIZANI
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientador – PROF. DR. FERNANDO HERMES PASSIG
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. DANIELLE CAROLINE SCNITZLER

Curitiba, 18 de maio de 2016.

Esta Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

Dedico este trabalho à minha mãe e ao meu
pai que sempre me incentivaram e me
apoiaram em todas as decisões tomadas ao
longo deste percurso

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço imensamente a Deus. Na vida, nem tudo que nos acontece é sorte, muitas coisas boas que recebemos como graça são obras do nosso Senhor e agradeço a Ele por ter me proporcionado esta enorme alegria de estudar o que amo e conhecer pessoas maravilhosas.

Aos meus queridos Professores Fernando Hermes Passig e Karina Querne de Carvalho por terem me acolhido como orientanda e como parceira de laboratório. Agradeço por toda paciência que tiveram comigo ao longo desta jornada e por todo aprendizado que me passaram. Certamente vou me lembrar com muito carinho de nossos momentos.

Aos meus colegas de sala. Eu sempre reflito sobre o fato de não ter conseguido entrar no curso de Química exatamente no ano que fiz meu primeiro vestibular e bom, Deus tinha um plano. O plano é que eu precisava esperar porque cinco pessoas as quais não tenho palavras pra descrever iriam entrar na minha vida para sempre. Agradeço a minha trupe por tudo que vivemos, aprendemos, choramos, fizemos juntos... Eu não teria conseguido sem vocês Ana Sara Araújo, Patrícia Brudzinski Balestrin, Tais Cristina Filippe, Bruna Rodrigues Ferreira e Luiz Henrique Schroeder.

Aos antigos colegas. Por toda paciência que tiveram quando não pudemos estar juntas, obrigada pela compreensão e pelo apoio Ana Carolina Fidalgo, Beatriz Oenning e Amanda Hortmann.

Aos colegas de laboratório que sempre estiveram presente, em especial a Jessica Luiza Bueno Trevizani, Débora de Mello, Daiane Cristina Freitas, Aldria Diana Belini e Raphael Augusto Gatti.

Meu último agradecimento, e não menos importante, é dedicado à minha mãe e ao meu pai. Mãe, só você sabe como fui feliz e triste ao mesmo tempo, só você sabe o quanto estudei e o quanto me dediquei à faculdade. Tenho a certeza que você também sofreu por conta dias que não te dei a atenção que precisava, mas pode ter a certeza que dias melhores nos aguardam. Tudo tem um propósito. Pai, obrigada pelos conselhos, pela constante presença mesmo que distante. Vocês dois são a base para eu me tornar quem eu sou.

Ao Departamento de Química e Biologia e ao Departamento de Construção Civil por cederem os ambientes e os materiais necessários para a realização da minha pesquisa. Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa

“Ninguém morre de saudades, nem de amor, nem de tédio. Mas é melhor você arrumar um emprego, porque de fome sim, você morre.” (WILHEML, Sean, 2010)

RESUMO

SILVA, Ana Roberta Soares. Remoção de matéria carbonácea, nitrogenada e fosforada de efluente aeróbio por ozonização. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016. 57 f.

O maior interesse no uso do ozônio para tratamento deve-se ao seu alto potencial oxidativo, principalmente de compostos orgânicos com baixa biodegradabilidade. No presente trabalho foi avaliada a eficiência do processo de ozonização, como pós-tratamento, na remoção de matéria carbonácea, nitrogenada e fosforada de efluente aeróbio. Para isto, foi confeccionado um aparato experimental composto de compressor de ar, fluxômetro, gerador de ozônio e coluna de ozonização (6 L). O aparato, operado em batelada, foi alimentado com efluente aeróbio de um reator anaeróbio. O efluente era transferido para a coluna em seu pH natural, nos pH's corrigidos para 3,0 e 10,0 e eram retiradas alíquotas de 50 mL a cada 15 minutos do processo experimental. Este efluente recebia concentração média de $0,83 \text{ mgO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ de ozônio gerada pelo gerador ao longo de 60 min, 120 min e 180 min. Os parâmetros analisados foram: temperatura, pH, turbidez, demanda química de oxigênio (DBO), NTK, nitrato, nitrito, fósforo, ozônio residual e ozônio consumido. Nesta pesquisa, a variação do pH durante o processo de ozonização foi pequena, na faixa de 6,19 a 6,92 para o efluente em seu pH natural, 3,25 a 3,85 no pH corrigido para 3,0 e 9,35 a 10,10 para o pH corrigido para 10,0. A temperatura não influenciou as análises e ficou entre 15°C a 26°C , que foi a variação de temperatura dos meses da pesquisa. As eficiências médias de remoção de matéria orgânica em termos de DQO foram baixas e variadas. A concentração de nitrato foi parâmetro que em que se verificou maior eficiência de remoção principalmente no pH 3,0. Os parâmetros nitrito, NTK e fósforo não sofreram grandes variações ao longo dos ensaios. Nesta pesquisa foi verificado que durante os 15 primeiros minutos de ozonização, o *off-gas* teve um crescente aumento, indicando que no início dos ensaios havia maior concentração de matéria com a qual o ozônio e os radicais hidroxila estavam reagindo. Ao longo deste trabalho pode-se observar que a ozonização tem resultados eficientes em alguns parâmetros e pouco eficiente em outros na oxidação efluente em todas as variações de pH.

Palavras-chave: Ozonização. Matéria carbonácea. Matéria nitrogenada. Matéria fosforada

ABSTRACT

SILVA, Ana Roberta Soares. Removal of carbonaceous, nitrogen and phosphate matter of wastewater aerobic by ozonation. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016. 57 p.

The increased interest in the use of ozone for the treatment is due to its high oxidative potential, especially organic compounds with low biodegradability. In the present study evaluated the efficiency of the ozonation process, as post-treatment, the removal of carbonaceous matter, nitrogenous and phosphorated an aerobic effluent. For this it prepared an experimental apparatus containing air compressor, flowmeter, ozone generator and ozonation column (6 L). The apparatus operated in batch, was fed aerobic effluent of an anaerobic reactor. The effluent was transferred to the column in its natural pH, the pH's adjusted to 3.0 and 10.0 and were taken aliquots of 50 mL every 15 minutes from the experimental process. The effluent received average concentration of $0.83 \text{ mgO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ generated by the generator over 60 min, 120 min and 180 min. The parameters analyzed were: temperature, pH, turbidity, chemical oxygen demand (COD), TNK, nitrate, nitrite, phosphorus, residual ozone and ozone consumed. In this study, the change in pH during the ozonation process was small, in the range 6.19 to 6.92 for the effluent in its natural pH, 3.25 to 3.85 pH adjusted to 3.0 and 9, 35 to 10.10 for pH adjusted to 10.0. The temperature did not affect the analysis and was between 15 to 26 ° C, which was temperature variation months of the study. The average removal efficiencies of organic matter in terms of COD were low and varied. The nitrate concentration was parameter which saw greater removal efficiency especially in pH 3.0. The nitrite parameters, TKN and phosphorus underwent no significant changes throughout the trials This research found that during the first 15 minutes of ozonation, the off-gas has an increasing, indicating that the start of the tests had the highest concentration of material with which ozone and hydroxyl radicals were reacting. Throughout this work it can be observed that the ozonation is efficient results in some parameters and others in inefficient oxidation effluent at all pH variations.

Keywords: Ozonation. Carbonaceous matter. Nitrogenous matter. Phosphate matter

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de Lewis do ozônio e sua ressonância.	20
Figura 2 - Meios atuação do ozônio na forma molecular e do radical hidroxila nos compostos (R) presentes em água.	21
Figura 3- Sistema anaeróbio-aeróbio de leito fixo (a) e recipiente de acondicionamento do efluente (b).....	27
Figura 4 - Desenho esquemático do aparato experimental do sistema de ozonização. (1) Compressor de ar, (2) dutos condutores de ar, (3) regulador de pressão, (4) gerador de ozônio, (5) segundo fluxômetro, (6) entrada de gás ozônio na coluna, (7) saída do efluente, (8) saída do <i>off-gas</i> , (9) entrada do efluente, (10) entrada do <i>off-gas</i> nos frascos lavadores de gás e (11) frasco de captação final do <i>off-gas</i>	28
Figura 5 - Compressor de ar (a) e fluxômetro (b).	29
Figura 6 - Gerador de ozônio (a) e coluna de ozonização (b).	30
Figura 7 - Sistema com frascos lavadores de gás.....	31
Figura 8 - Variação do pH ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60min (a), 120 min (b) e 180 min (c).	34
Figura 9 - Variação da DQO e eficiência de remoção de DQO ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60 min (a) e (d), 120 min (b) e (e), 180 min (c) e (f)...	38
Figura 10 - Variação média da concentração de nitrato (mg.L^{-1}) e eficiência ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60 min (a) e (d), 120 min (b) e (e), 180 min (c) e (f).	41
Figura 11 - Coloração dos reagentes e efluente utilizados na determinação do nitrato nas amostras do efluente aeróbio (pH do efluente) e pH 10,0 (a) e coloração dos reagentes e efluente utilizados para o nitrato nas amostras com pH 3,0 (b).	42
Figura 12 - Cinética de primeira ordem da reação de redução da concentração de nitrato do efluente aeróbio e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de 60 min.....	43
Figura 13 - Cinética de primeira ordem da reação de redução da concentração de nitrato do efluente aeróbio e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de 120 min.....	43
Figura 14 - Cinética de primeira ordem da reação de redução da concentração de nitrato do efluente aeróbio durante os ensaios de 180 min.	44

Figura 15 - Coloração dos reagentes e efluentes utilizados para os parâmetros fósforo (a) e nitrito (b), respectivamente.	49
Figura 16 - Variação média da concentração de <i>off-gas</i> ($\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) liberado ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60 minutos (a), 120 minutos (b) e 180 minutos (c).	50
Figura 17 - Variação média da concentração de <i>off-gas versus</i> a concentração de ozônio consumida ($\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60 min (a) , 120 min (b) e 180 min (c).	52
Figura 18 - Espectros UV/VIS das amostras do efluente aeróbio (pH do efluente) (a) e corrigidos para	53
Figura 19 - Espectros UV/VIS das amostras do efluente aeróbio (pH do efluente) (a) e corrigidos para.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros analisados por diversos autores antes e após tratamento por ozonização.	24
Tabela 2. Parâmetros físico-químicos analisados, métodos e referências.....	32
Tabela 3. principais variáveis neste processo, tempo de ozonização e o pH do efluente.	33
Tabela 4. Valores médios e desvio padrão da temperatura (°C) nos ensaios de ozonização de 60 min.	36
Tabela 5. Valores médios e desvio da temperatura (°C) nos ensaios de ozonização de 120 min.	36
Tabela 6. Valores médios e desvio padrão da turbidez (UNT) nos ensaios com duração de 60 min.	39
Tabela 7. Valores médios e desvio padrão da turbidez (UNT) nos ensaios com duração de 120 min.	39
Tabela 8. Valores médios e desvio padrão da turbidez (UNT) nos ensaios com duração de 180 min.	40
Tabela 9. Valores médios e desvio padrão do NTK (mg.L ⁻¹) nos ensaios com duração de 60 min.	45
Tabela 10. Valores médios e desvio padrão do NTK (mg.L ⁻¹) nos ensaios com duração de 120 min.	45
Tabela 11. Valores médios e desvio padrão do NTK (mg.L ⁻¹) nos ensaios com duração de 120 min.	46
Tabela 12. Valores médios e desvio padrão do nitrito (NO ⁻² /mg.L ⁻¹) nos ensaios com duração de 60 min.....	46
Tabela 13. Valores médios e desvio padrão do nitrito (NO ⁻² /mg.L ⁻¹) nos ensaios com duração de 120 min.....	46
Tabela 14. Valores médios e desvio padrão do nitrito (NO ⁻² /mg.L ⁻¹) nos ensaios com duração de 120 min.....	47
Tabela 15. Valores médios e desvio padrão do fósforo (PO ⁻⁴ /mg.L ⁻¹) nos ensaios com duração de 60 min.....	47
Tabela 16. Valores médios e desvio padrão do fósforo (PO ⁻⁴ /mg.L ⁻¹) nos ensaios com duração de 120 min.....	48
Tabela 17. Valores médios e desvio padrão do fósforo (PO ⁻⁴ /mg.L ⁻¹) nos ensaios com duração de 180 min.	48

LISTA SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- OH - Radical hidroxila
- Br⁻ - Íon brometo
- Br₂- Brometo livre (Br₂)
- BrO⁻ - íons hipobromito, [M].[L⁻¹]
- BrO₃⁻ - íon bromato
- C₂H₂O₂- glioxal, [M].[L⁻¹]
- C₂H₄O - acetaldeído, [M].[L⁻¹]
- C₃H₄O₂ - metilglioxal, [M].[L⁻¹]
- CH₃- Metila
- Cl⁻ - Íon cloreto
- DQO - Demanda química de oxigênio, [M].[L⁻¹]
- EPA -*Environmental Protection Agency*
- H₂CO - formaldeído, [M].[L⁻¹]
- HOBr- Ácido hipobromoso, [M].[L⁻¹]
- HOI - ácido hipoiódoso, [M].[L⁻¹]
- I₂ -iodeto livre
- I₂⁻ -Íon Iodeto
- IO₃⁻ - íon iodato
- KI - Iodeto de potássio, [M].[L⁻¹]
- NO₃⁻ - Nitrato, [M].[L⁻¹]
- N_{tiosulfato}- normalidade do tiosulfato de sódio,[M].[L⁻¹]
- NTK - Nitrogênio total Kjeldahl, [M].[L⁻¹]
- O- Oxigênio, [M].[L⁻¹]
- O₃- Ozônio, [M].[L⁻¹]
- OCH₃ - Metoxi
- ONU - Organização das Nações Unidas
- P - Produção de Ozônio, [M]. [T⁻¹]

P- Fósforo, [M].[L⁻¹]

pK_a-constante de acidez

PVC - Policloreto de vinila

S-Enxofre, [M].[L⁻¹]

T- tempo de contato, [T]

V_{Amostra}- Volume da amostra a ser titulada,[L]

V_{KI} - Volume da solução de iodeto de potássio,[L]

V_{tiosulfato}- Volume do tiosulfato de sódio, [L]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	TRATAMENTO DOS ESGOTOS SANITÁRIOS.....	19
3.2	PROCESSO DE OZONIZAÇÃO	20
3.2.1	Reações com compostos orgânicos e inorgânicos.....	22
3.2.2	Subprodutos.....	22
3.3	APLICAÇÃO DO OZÔNIO EM ESGOTO SANITÁRIO.....	23
4	MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1	EFLUENTE AERÓBIO	27
4.2	APARATO EXPERIMENTAL.....	28
4.3	FRASCO LAVADOR DE GÁS.....	30
4.4	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	32
4.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1	pH E TEMPERATURA	34
5.2	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) E TURBIDEZ.....	37
5.3	NITRATO, NTK, NITRITO E FÓSFORO	40
5.3.1	Cinética da reação do nitrato	43
5.4	OZÔNIO RESIDUAL	49
5.5	ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA	52
6	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

No Brasil ainda existe deficiência em relação ao saneamento básico que acarreta em problemas de saúde e conseqüentemente na segurança e bem-estar da população. De acordo com dados de 2014 do Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento (SNIS), os índices de coleta e de tratamento dos esgotos no Brasil são de 72,4% e 81,1%, respectivamente. Apesar das novas tecnologias adotadas pelo país, o desafio no saneamento básico precisa ser suplantado, principalmente em relação à infra estrutura básica de coleta e tratamento dos esgotos.

Além dos prejuízos à saúde causados pelo despejo inadequado dos esgotos sanitários, a presença de matéria carbonácea, nitrogenada, fosforada e de coliformes prejudica a qualidade da água nos corpos hídricos receptores. Quando descarregados nos corpos hídricos, os esgotos sanitários criam ambiente rico em nutrientes, intensificando a eutrofização que propicia proliferação de organismos vivos, principalmente as algas (ROCHA; LOUGON; GARCIA, 2009). A proliferação de algas é prejudicial à vida aquática por competir pelo oxigênio e nutrientes da água, impedindo a passagem de luz (ROCHA; LOUGON; GARCIA, 2009). Alguns íons formados em reação com água, nitrogênio, fósforo e compostos presentes no efluente são extremamente tóxicos tanto para animais quanto para plantas, como é o caso do íon nitrato.

Os processos de tratamento a nível secundário não removem totalmente a matéria carbonácea, nutrientes (N e P) e coliformes presentes nos esgotos sanitários, devido a não capacidade de metabolização por parte dos microrganismos envolvidos no processo. A ozonização é uma alternativa ao uso do cloro em estações de tratamento para remoção destes poluentes, porém ainda recente no Brasil, datada de 1983 (GONÇALVES, 2003).

Billota (2011) afirma que o gás ozônio se destaca como um dos agentes germicidas utilizados na desinfecção de esgotos sanitários devido ao seu elevado poder oxidativo, mesmo com espécies de microrganismos mais resistentes. Além de ser utilizado como desinfetante, o ozônio também pode promover oxidação de metais pesados, fenol, cianeto, nitritos, nitratos e fosforados (VON GUNTEN, 2003).

A característica do ozônio é a sua decomposição em radicais OH (\bullet OH), os quais são os oxidantes mais fortes em água. A oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer por meio do ozônio, de radicais OH ou pela combinação dos mesmos (VON GUNTEN, 2003).

Por outro lado, o mesmo autor cita como desvantagens da ozonização o alto custo da produção de ozônio; a necessidade de ser gerado “in situ”; sua alta reatividade e baixa seletividade; e a baixa permanência do O_3 na água e no efluente.

Dentro deste contexto, o objetivo geral deste trabalho de conclusão de curso foi avaliar a eficiência do processo de ozonização na remoção de matéria carbonácea, nitrogenada e fosforada de efluente aeróbio.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do processo de ozonização na remoção de matéria carbonácea, nitrogenada e fosforada remanescente de efluente aeróbio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcance do objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a geração do ozônio produzido pelo gerador;
- Caracterizar o efluente aeróbio e o efluente ozonizado por meio de determinações físico-químicas de temperatura do líquido, ozônio residual, pH, turbidez, DQO, nitrogênio total, nitrito, nitrato e fósforo total e;
- Quantificar a perda do ozônio no processo de transferência gás-líquido por meio do *off-gas*;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 TRATAMENTO DOS ESGOTOS SANITÁRIOS

O principal objetivo do tratamento de esgotos sanitários é a remoção da matéria orgânica, componentes nitrogenados, componentes fosforados e patógenos sob condições controladas. Os métodos de tratamento dividem-se em operações unitárias e sua integração compõe um sistema de tratamento (SPERLING, 1996).

No tratamento preliminar, o objetivo é a remoção dos sólidos grosseiros, gorduras e areia. Nesta primeira etapa do tratamento os esgotos são encaminhados para grades ou peneiras com a função de remover sólidos de maiores dimensões; seguida de desarenador (ou caixa de areia) para remover grãos de areia, silte e argila e por fim para um medidor de vazão (calha Parshall, vertedores triangulares ou retangulares). A finalidade destas unidades é a de proteção dos dispositivos de transporte dos esgotos nas suas diferentes fases, líquida e sólida, tais como: bombas, tubulações, transportadores e peças especiais (SPERLING, 1996).

No tratamento primário é visada a remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica. O tratamento primário visa remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Após a passagem pelo tratamento preliminar, os esgotos ainda contêm partículas sólidas não grosseiras e matéria orgânica em suspensão, que podem ser removidas pelo processo de sedimentação. O tratamento primário é composto pelas unidades de sedimentação de matéria em decantadores (circulares ou retangulares), flotação e sistemas anaeróbios, como o reator anaeróbio de manta de lodo (UASB). Nesta etapa, a eficiência de remoção é de 60% a 70% de sólidos suspensos, 30% a 40% da demanda biológica de oxigênio (DBO) e 30 a 40% de coliformes (SPERLING, 1996).

No tratamento secundário, o objetivo principal é a remoção de matéria carbonácea, parcela de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e coliformes. As unidades componentes do nível secundário são lagoas de estabilização, sistemas de lodos ativados, filtros biológicos e processos anaeróbios (reatores e filtros) Nesta etapa, a eficiência de remoção é de 60% a 99% da demanda biológica de oxigênio (DBO) e 60 a 99% de coliformes e de 10% a 30% de nutrientes (SPERLING, 1996).

O objetivo do tratamento terciário é a remoção de poluentes específicos, usualmente tóxicos ou compostos não biodegradáveis, ou ainda, remoção complementar de poluentes não removidos no tratamento secundário para atendimento da legislação ambiental vigente.

São exemplos de processos de tratamento a filtração em meio granular ou em adsorção em carvão ativado e processos oxidativos ou oxidativos avançados como a adição e associação de compostos de cloro, peróxido, radiação e ozonização (SPERLING, 1996).

3.2 PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

O processo de ozonização é um processo que gera radicais hidroxila (OH), os quais são espécies altamente oxidantes, que detém capacidade suficiente para provocar a mineralização de matéria orgânica à dióxido de carbono e íons inorgânicos, entre outros compostos.

O ozônio é representado pela forma triatômica (O_3) do oxigênio é encontrado na forma gasosa à temperatura ambiente. O gás é incolor com forte odor, facilmente detectável em concentrações baixas de 0,01 a 0,05 $mg.L^{-1}$ (GONLÇALVES, 2003), de alto poder corrosivo e tóxico (EPA, 1999).

O ozônio é utilizado em aplicações industriais, como exemplo, tratamento de água, controle de odores, oxidante químico, branqueamento e limpeza de semicondutores (ERIKSSON, 2005).

A solubilidade do ozônio em soluções aquosas é de 14 $\mu mol.L^{-1}$ a 20 °C, porém a solubilidade é maior em solução orgânica, caracterizando-o como uma molécula hidrofóbica. A molécula do ozônio é estável devido à mudança de posição dos elétrons, ou seja, à ressonância. Na Figura 1 é demonstrado como ocorre a ressonância em uma molécula de ozônio (ERIKSSON, 2005).

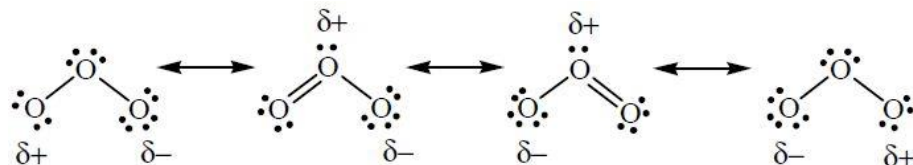


Figura 1 - Estrutura de Lewis do ozônio e sua ressonância.

Fonte: Eriksson (2005)

O ozônio é um poderoso oxidante, perdendo apenas para o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) livre e para o flúor. Portanto, ambos são capazes de oxidar muitos compostos orgânicos e inorgânicos (EPA, 1999).

O ozônio se decompõe espontaneamente quando entra em contato com a água por um mecanismo complexo que envolve a geração de radicais hidroxila. À medida que a decomposição ocorre, a concentração de ozônio presente na água diminui segundo reação cinética de primeira ordem. Os radicais livres hidroxila estão entre os agentes oxidantes mais reativos em água e a meia-vida está na ordem de microssegundos (EPA, 1999).

O ozônio se decompõe rapidamente em radicais e estes por sua vez oxidam partículas suspensas e dissolvidas na água. Segundo a literatura técnica científica, o ozônio atua simultaneamente através de dois mecanismos, chamados direto e indireto. No mecanismo direto, o O_3 molecular é um eletrófilo seletivo (VON GUNTEN, 2003).

As reações que ocorrem entre ozônio molecular e compostos orgânicos são baseadas na divisão da dupla ligação carbono-carbono, em reações com grupos funcionais específicos (OH , CH_3 , OCH_3) e com átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S) (ALMEIDA, 2004).

No mecanismo indireto, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) produzidos, reagem sem seletividade com os compostos orgânicos presentes no meio. Esta ação é responsável pela desintegração de sólidos do efluente, ou seja, a desintegração da matéria orgânica e nutrientes. A destruição dos compostos químicos, incluindo contaminantes emergentes e compostos de desregulação endócrina, é afetada por esse mecanismo (AK, 2013). Na Figura 2 é apresentado de forma simples a atuação do ozônio na matéria orgânica e inorgânica.

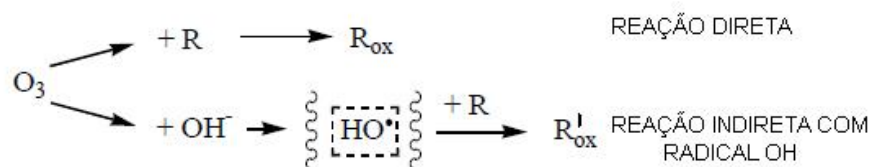


Figura 2 - Meios atuação do ozônio na forma molecular e do radical hidroxila nos compostos (R) presentes em água.

Fonte: Eriksson (2005)

3.2.1 Reações com compostos orgânicos e inorgânicos

Nas reações com compostos orgânicos, o ozônio é eficaz por realizar oxidações parciais de compostos orgânicos na água formando compostos biodegradáveis, que podem ser removidos por meio de filtração biológica. Esta oxidação parcial dá origem a compostos orgânicos de baixo peso molecular, que são facilmente biodegradáveis (EPA, 1999).

Os compostos orgânicos olefínicos (ácido oléico ou estireno) e os hidrocarbonetos poliaromáticos (podem ser carcinogênicos) são os que melhor reagem com o ozônio molecular (PORTJANSKAJA, 2008).

Nas reações com compostos inorgânicos, o ozônio oxida ferro e manganês, convertendo ferro no estado 2+ (ferroso) para ferro no estado 3+ (férico) e manganês no estado 2+ para manganês no estado férrico 4+. As formas oxidadas poderão precipitar como hidróxido férrico e hidróxido de manganês. A composição química exata do precipitado depende da natureza da água, temperatura e pH (EPA, 1999).

É termodinamicamente possível para o ozônio oxidar os ânions inorgânicos cloro, bromo e iodo (Cl^- , Br^- , I_2^-). Quando íons de brometo ou iodeto estão presentes em águas e são ionizados podem ser formados compostos como brometo livre (Br_2) ou ácido hipobromoso (HOBr), íons hipobromito (BrO^-), íon bromato (BrO_3^-), iodeto livre (I_2) ou ácido hipoiódoso (HOI) e íon iodato (IO_3^-) (PORTJANSKAJA, 2008).

Outro composto inorgânico que é oxidado pelo ozônio é a amônia. A oxidação da amônia é lenta, especialmente a níveis de pH abaixo do pK_a . A oxidação de amônia provavelmente resulta da sobreposição da reação direta produzida pelo ozônio molecular e a reação indireta dos radicais OH, formados pela decomposição do ozônio (PORTJANSKAJA, 2008).

3.2.2 Subprodutos

O ozônio consegue inativar maior quantidade de microrganismos do que o cloro e por realizar inúmeras reações com a matéria gera subprodutos de desinfecção como aldeídos, cetonas, ceto-aldeídos, ácidos carboxílicos, ceto-ácidos, ácidos hidroxil, álcoois e éster (VON

GUNTEN, 2003). A maior concentração de oxigênio dissolvido no efluente e a remoção de odores e cores indesejáveis são algumas das vantagens da utilização de ozônio (SILVA, 2010).

Aldeídos, formados como resultado da oxidação da matéria orgânica em águas residuárias, representam um dos principais subprodutos indesejáveis da desinfecção por ozonização devido aos seus efeitos nocivos sobre a saúde. A formação de aldeídos durante a ozonização já é conhecida e os principais aldeídos formados são formaldeído (H_2CO), acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), glioxal ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) e metilglioxal ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), potencialmente carcinogênicos e mutagênicos (SILVA, 2010).

De acordo com Silva (2010), o nível máximo de formaldeído aceitável na água potável é de $900 \mu\text{g.L}^{-1}$. Exemplos de limites aceitáveis no mundo podem ser citados, tais como $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ no Japão, $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ na Polônia e $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ na Austrália. Na EPA é recomendado que os adultos não tomem água que contenha mais de 1 mg de formaldeído por litro de água.

Na presença de brometo muitos subprodutos bromo-orgânicos tais como cromobromofórmio, dibromoacetona, bromoacetona, ácido bromoacético e bromoalcanos podem ser formados pela reação de ácido hipobromoso (produto da reação entre o brometo e ozônio) com matéria orgânica natural (VON GUNTEN, 2003).

O principal produto de preocupação na presença de brometo é bromato (BrO_3^-). Von Gunten (2003) verificou que o bromato é genotóxico cancerígeno, induzindo, por exemplo, tumores de células renais em ratos. Com base nestes resultados, o autor destacou que o bromato tem potencial carcinogênico no homem, o que recentemente fomentou a determinação de padrões mais rigorosos na água potável de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ definido na Portaria 2914/2011.

3.3 APLICAÇÃO DO OZÔNIO EM ESGOTO SANITÁRIO

Na Tabela 1 são exemplificados de forma resumida os resultados dos parâmetros de tempo de contato, concentração de ozônio, pH, DQO, NTK, nitrato, nitrito e fósforo reportados na literatura que com utilização do ozônio como meio oxidante em efluentes diversos.

Tabela 1. Parâmetros analisados por diversos autores antes e após tratamento por ozonização.

Efluente	Tempo de contato (min)	Concentração de O ₃ (mgO ₃ .L ⁻¹)	pH		DQO (mg.L ⁻¹)		NTK (mg.L ⁻¹)		NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)		NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)		Fósforo (mg.L ⁻¹)		Referência
			Início	Final	Início	Final	Início	Final	Início	Final	Início	Final	Início	Final	
Esgoto sanitário	30	15	7,0	4,0	126	75	31	26	20	10	19	0,7	-	-	Lima (2006)
Esgoto sanitário	50	17	7,0	4,0	120	53	30	28	19	13	12	0,8	-	-	Lima (2006)
Esgoto Sanitário	5 a 25	5,04 a 57,74	7,3	-	402	-	48,5	-	2,76	-	17.10 ⁻³	-	19,5	-	Costa (2007)
Esgoto sanitário	5	5	6,38	6,68	161	117	49,4	51,4	0,75	0,40	17.10 ⁻³	17.10 ⁻³	-	-	Silva (2008)
Esgoto sanitário	10	5	6,29	7,25	127	71	46,2	49,4	0,78	0,32	16.10 ⁻³	16.10 ⁻³	-	-	Silva (2008)
Esgoto sanitário	15	5	6,39	7,03	131	77	48,0	49,4	0,76	0,36	39.10 ⁻³	23.10 ⁻³	-	-	Silva (2008)
Esgoto sanitário	5	8	7,26	7,88	93	51	51,6	50,1	0,70	0,36	14.10 ⁻³	17.10 ⁻³	-	-	Silva (2008)
Esgoto sanitário	10	8	7,13	7,78	97	56	53,5	51,7	0,79	0,40	30.10 ⁻³	26.10 ⁻³	-	-	Silva (2008)
Esgoto sanitário	15	8	7,21	8,45	101	40	49,4	51,4	0,63	0,36	24.10 ⁻³	24.10 ⁻³	-	-	Silva (2008)
Esgoto sanitário	5	10	6,63	7,08	132	91	52,0	53,4	0,99	0,55	17.10 ⁻³	15.10 ⁻³	-	-	Silva (2008)
Esgoto sanitário	10	10	6,57	7,12	145	87	52,7	51,8	1,00	0,55	10.10 ⁻³	19.10 ⁻³	-	-	Silva (2008)
Esgoto sanitário	15	10	6,59	7,23	129	65	50,6	50,2	0,95	0,52	41.10 ⁻³	21.10 ⁻³	-	-	Silva (2008)
Esgoto sanitário	5	30	5,5	6,2	96	61	-	-	-	-	-	-	-	-	Billota (2011)
Lixiviados	30	60	7,9	-	2410,0	845,0	1720,0	36,1	0,2	1,3	-	-	3,2	-	Iaconi (2012)
Curtume	30	60	6,6	-	2545,0	192,0	65,9	12,9	0,4	1,2	-	-	2,5	-	Iaconi (2012)
Têxtil	30	60	8,1	-	617,0	154,0	22,6	2,5	0,9	1,4	-	-	2,1	-	Iaconi (2012)
Esgoto Sanitário	5 a 25	5,04 a 57,74	7,3	-	402	-	48,5	-	2,76	-	17.10 ⁻³	-	19,5	-	Costa (2007)

Lima (2006) verificou a eficiência da ozonização no tratamento de esgotos sanitários em duas etapas a nível secundário, sendo tempo de contato de 30 min na primeira etapa com concentração de ozônio de $15,9 \text{ mg.L}^{-1}$ e de 50 min e concentração de ozônio de $16,7 \text{ mg.L}^{-1}$ na segunda etapa. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 1. O autor obteve eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) e nitrogênio NTK 40% e 16,1% na primeira etapa e de 55,8% e 6,7% na segunda etapa.

Billota (2011) avaliou o tratamento de esgotos sanitários com concentração de ozônio de 30 mg.L^{-1} em tempos de 5 min e obteve eficiência de remoção de DQO de 36,4% e não apresentou dados para os demais parâmetros.

Silva (2008) obteve eficiências médias de remoção de DQO de esgotos sanitários 26,0%, 43,8% e 42,2% para os tempos de ozonização de 5, 10 e 15 min. Para os ensaios com 5,0, 8,0 e $10,0 \text{ mgO}_3\text{.L}^{-1}$ e tempos de contato 5, 10 e 15 min, o autor notou concentrações médias de NTK nas amostras do afluente e efluentes ozonizados semelhantes, indicando que a ozonização não teve influência neste parâmetro. O autor verificou baixas concentrações médias de nitrito com pouca variação para os intervalos de tempo estudados.

No mesmo trabalho, Silva (2008) observou eficiência média de remoção de nitratode 47,9%, 58,1% e 52,3% para os tempos de contato de 5, 10 e 15 min, respectivamente, quando aplicados $5 \text{ mgO}_3\text{.L}^{-1}$; eficiência média de remoção de 47,2%, 49,3% e 42,8% para os tempos de contato de 5, 10 e 15 min, respectivamente, quando aplicados $8 \text{ mgO}_3\text{.L}^{-1}$; e eficiência média de remoção de 44,4%, 45,9% e 45,9% para os tempos de contato de 5, 10 e 15 min, respectivamente, quando aplicados $10 \text{ mgO}_3\text{.L}^{-1}$. O autor não apresentou resultados para fósforo.

Iaconi (2012) avaliou o tratamento de lixiviados e de efluentes de curtume e de indústria têxtil com concentração de ozônio de 60 mg.L^{-1} no tempo de 30 min. O autor obteve eficiências de remoção de DQO de 64,7%, 92,5% e 75,0% e de nitrogênio total de 98,0%, 80,4% e 89,0%, respectivamente para estes efluentes.

Costa (2002) obteve eficiência de remoção de DQO variou de 7,10 a 17,56% e de nitrogênio total de 2,26 a 12,06% em águas residuárias tratadas por ozonização nos tempos de contato variáveis de 5 e 25 min e nas concentrações de ozônio variáveis de 5,04 a $57,74 \text{ mgO}_3\text{.L}^{-1}$.

Segundo descrito no parágrafo 2º do art. 10 da Resolução 357/05 CONAMA (BRASIL, 2005), os valores máximos admissíveis dos parâmetros relativos às formas químicas de nitrogênio e fósforo, nas condições de vazão de referência, podem ser alterados em decorrência de condições naturais, ou quando estudos ambientais específicos, que

considerem também a poluição difusa, comprovem que estes novos limites não acarretarão prejuízos para os usos previstos no enquadramento do corpo de água. Isto indica que os níveis aceitáveis de nitrogênio, fósforo e de matéria orgânica variam em função do enquadramento da água de mananciais superficiais na qual serão despejados os efluentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 EFLUENTE AERÓBIO

Efluente aeróbio proveniente de um reator aeróbio de leito fixo foi utilizado como substrato na alimentação de uma coluna de ozonização em batelada.

O reator aeróbio (volume útil de 19,37 L) era parte de um sistema composto por um reator anaeróbio (volume útil de 19,8 L), ambos de leito fixo, preenchidos com lodo anaeróbio floculento proveniente de um Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF) e a inoculação do reator aeróbio foi feita com de lodo aeróbio proveniente de um tanque de aeração, ambos os lodos coletados eram de uma Estação de Tratamento de Esgotos, da região metropolitana de Curitiba/PR (Figura 3a). O substrato utilizado na alimentação do reator era efluente sintético simulando esgoto sanitário com concentração de matéria carbonácea, nitrogenada e fosforada, respectivamente, de 22,7 mg.L⁻¹ em termos de DQO, 8,51 em termos de NTK, 27,0 mg.L⁻¹ em termos de nitrogênio amoniacal, 47,5 mg.L⁻¹ em termos de nitrogênio nitrato, 0,006 mg.L⁻¹ em termos de nitrito e 12,0 mg.L⁻¹ em termos de fósforo.

O efluente do reator aeróbio era coletado na saída do reator aeróbio e acondicionado em recipiente de plástico de 10 L (Figura 3b).

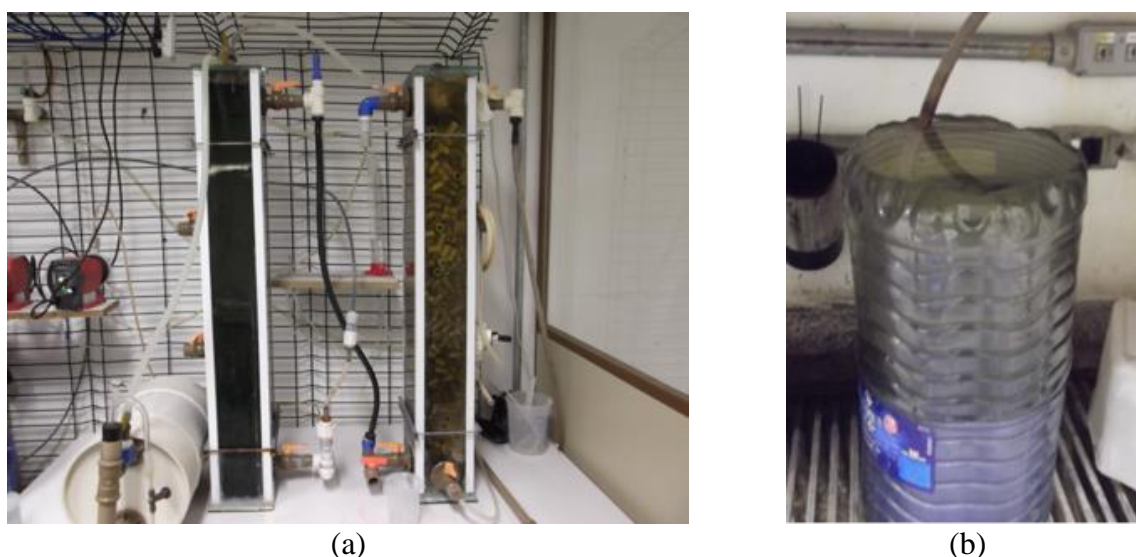


Figura 3- Sistema anaeróbio-aeróbio de leito fixo (a) e recipiente de acondicionamento do efluente (b)

Determinações dos parâmetros físico-químicos temperatura do líquido, ozônio residual, pH, turbidez, DQO, nitrogênio total, nitrito, nitrato e fósforo total foram realizadas para caracterizar o substrato.

4.2 APARATO EXPERIMENTAL

Os ensaios de ozonização foram conduzidos no aparato experimental composto de compressor de ar, fluxômetro, gerador de ozônio e coluna de ozonização. Este aparato foi confeccionado e instalado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Ecoville, no Laboratório de Saneamento, e operado em batelada. Na Figura 4 é apresentado um desenho esquemático do aparato experimental.

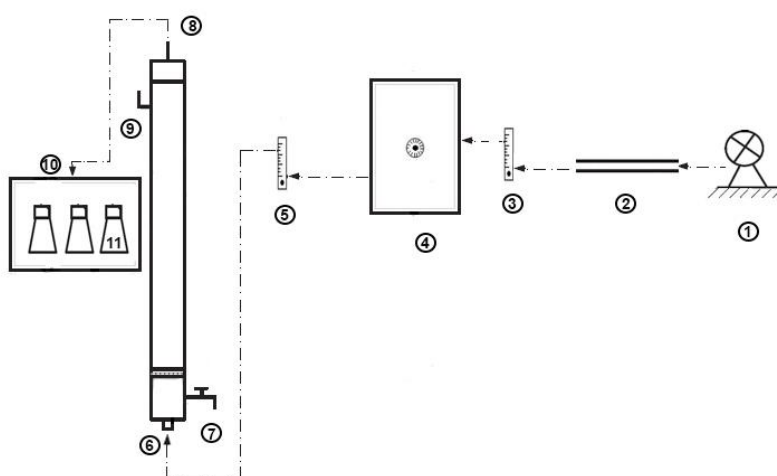


Figura 4 - Desenho esquemático do aparato experimental do sistema de ozonização. (1) Compressor de ar, (2) dutos condutores de ar, (3) regulador de pressão, (4) gerador de ozônio, (5) segundo fluxômetro, (6) entrada de gás ozônio na coluna, (7) saída do efluente, (8) saída do *off-gas*, (9) entrada do efluente, (10) entrada do *off-gas* nos frascos lavadores de gás e (11) frasco de captação final do *off-gas*.

O compressor de ar Motomil, modelo MAV 15/200 foi utilizado para fornecer ar ao gerador de ozônio (Figura 5a). Com o auxílio de um fluxômetro da Protec calibrado a 1 atm para manutenção da vazão de ar ($15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) na entrada do gerador de ozônio e conseqüentemente na coluna (Figura 5b).



(a)



(b)

Figura 5 - Compressor de ar (a) e fluxômetro (b).

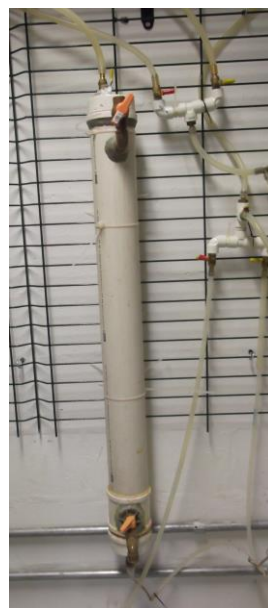
O gerador de ozônio utilizado neste trabalho foi desenvolvido e cedido gentilmente pelo Prof. Dr. Gilson Schiavon Junior. Neste gerador o gás ozônio é produzido pelo efeito corona que consiste em uma descarga elétrica em um tubo de *inox* chamado de reator de ozônio, através do qual se aplica uma descarga elétrica de alta tensão juntamente com um fluxo de ar (SCHIAVON JUNIOR, 2012).

A coluna de ozonização foi construída em policloreto de vinila (PVC), com diâmetro externo de 100 mm, altura de 1,0 m, volume útil de 6,0 L e *headspace* de 0,5 L para captação do *off-gas*. Na parte inferior da coluna foram colocadas pedras porosas para facilitar a difusão do gás no meio líquido. Acima das pedras porosas foi afixada uma tela difusora para melhorar a transferência do gás na água.

Na Figura 6 é apresentado o gerador de ozônio e a coluna de ozonização.



(a)



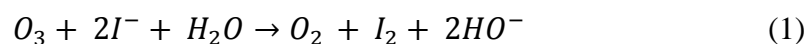
(b)

Figura 6 - Gerador de ozônio (a) e coluna de ozonização (b).

4.3 FRASCO LAVADOR DE GÁS

O sistema proposto era composto de 2 frascos lavadores de gás, seguidos por um frasco para destruir o ozônio residual. O sistema proposto tem a função de avaliar a quantidade de gás produzida pelo gerador no início e no fim de cada ensaio e avaliar a quantidade do *off-gas* residual.

O ozônio produzido foi determinado pelo padrão de iodeto de potássio (KI) 2%, conforme procedimento descrito por Eaton *et al.* (2005) que consiste na lavagem do *off-gas* que sai da coluna de ozonização rico em ozônio em uma solução de iodeto de potássio. Esta solução tem como objetivo reagir com o ozônio ainda presente no gás, conforme indicado na Equação 1.



A geração de ozônio foi calculada pelo método iodométrico utilizando a Equação 2.

$$P = \frac{N_{\text{Tiosulfato}} \cdot V_{\text{Tiosulfato}} \cdot V_{\text{KI}}}{t \cdot V_{\text{Amostra}}} \quad (2)$$

Em que:

P = Produção de Ozônio ($\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$);

$N_{\text{tiosulfato}}$ = normalidade do tiosulfato de sódio (N) P;

T = tempo de contato (min);

$V_{\text{tiosulfato}}$ = Volume do tiosulfato de sódio (mL);

V_{Amostra} = Volume da amostra a ser titulada (mL);

V_{KI} = Volume da solução de iodeto de potássio (mL).

A produção média de ozônio pelo gerador era de $0,83 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ na vazão de ar estabelecida de 15 L por minuto. Na Figura 7 é demonstrado o sistema composto pelos frascos lavadores de gás montados para a lavagem do *off-gas*.



Figura 7 - Sistema com frascos lavadores de gás.

Os frascos (a) e (b) eram utilizados para captação do *off-gas* proveniente da coluna. O frasco (c) era utilizado para captar os resíduos de ozônio provenientes do lavador de gás, com intuito de destruir o ozônio remanescente.

4.4 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Foram realizadas as determinações dos parâmetros físico-químicos temperatura do líquido, ozônio residual, pH, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), nitrito, nitrato e fósforo total durante o processo de ozonização do efluente aeróbio, de acordo com metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON *et al.*, 2005) em duplicata.

Os parâmetros físico-químicos, suas unidades, métodos e referências utilizadas neste trabalho são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos analisados, métodos e referências.

Parâmetro	Método de análise	Nº do método	Referência
Temperatura do líquido (°C)	-	-	-
Ozônio residual (mg.L ⁻¹)	Colorimétrico	4500-O ₃ _B	Eaton <i>et al.</i> (2005)
pH	Potenciométrico	4500_H ⁺	Eaton <i>et al.</i> (2005)
Turbidez (UNT)	Turbidimétrico	2130_B	Eaton <i>et al.</i> (2005)
DQO (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton <i>et al.</i> (2005)
NTK (mg.L ⁻¹)	Titulométrico	4500-N _{org} _B	Eaton <i>et al.</i> (2005)
Nitrito (mgNO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500-NO ₂ ⁻ _B	Eaton <i>et al.</i> (2005)
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500-NO ₃ ⁻ _B	Eaton <i>et al.</i> (2005)
Fósforo total (mgPO ₄ ⁻ .L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500-P_B	Eaton <i>et al.</i> (2005)

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente, a coluna de ozonização era completada com volume de 6 L com o efluente sintético tratado a nível secundário. O registro inferior (por onde eram retiradas alíquotas de 50 mL) e o registro superior (por onde era inserido o efluente a ser tratado) eram

fechados e apenas o registro do topo da coluna, por onde era liberado *off-gas*, permanecia aberto.

O frasco lavador era preenchido com 250 mL da solução de iodeto de potássio (KI) 2% e conectado a saída do *off-gas* por meio de uma mangueira de silicone. Uma amostra inicial do efluente sempre foi coletada antes do gerador de ozônio iniciar o funcionamento para controle do processo, eram comparados os resultados com este resultado inicial.

Em seguida o gerador de ozônio era ligado para que o gás passasse pela coluna e entrasse em contato com o efluente. O gás residual (que não reagia com o efluente) saía pelo topo da coluna e era coletado nos frascos lavadores de gás.

Encerrado o tempo de contato, o gerador de ozônio era desligado e 5 min depois o compressor de ar também será desligado. Ao final de cada etapa, a coluna era esvaziada e enchida duas vezes com água corrente para limpeza e posterior utilização.

Os ensaios foram realizados em triplicata por períodos de 60, 120 e 180 min com amostras de efluente com valores de pH de 3,0 e 10,0. A cada 15 min eram retiradas alíquotas de 50 mL do efluente para dos tempos de 60 e 120 min; e a cada uma hora para ozonização por 180 min para determinação dos parâmetros previamente apresentados na Tabela 2.

Para as alterações do pH dos efluentes foram utilizados os reagentes hidróxido de sódio 50% e ácido sulfúrico 50%.

No tempo de 180 min, não foram realizados ensaios de ozonização com as amostras com os valores do pH variáveis, apenas na amostra do efluente com pH do efluente.

Devido ao fato de que a maior parte dos sólidos suspensos sedimentava quando eram coletadas amostras do efluente, não foram realizadas determinações de sólidos totais suspensos (fixos e voláteis).

Na Tabela 3 é apresentado um resumo das etapas avaliadas neste trabalho, com os respectivos tempos de ozonização e valores do pH do efluente.

Tabela 3. principais variáveis neste processo, tempo de ozonização e o pH do efluente.

Tempo (min)	pH
60	Natural do efluente
	3,0
	10,0
120	Natural do efluente
	3,0
	10,0
180	Natural do efluente

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 pH E TEMPERATURA

Na Figura 8 é apresentada a variação do pH nos ensaios de ozonização com amostras do efluente aeróbio do reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para pH de 6,58 (0,38) (efluente aeróbio) e corrigido para 3,0 e 10,0 durante 60, 120 e 180 min.

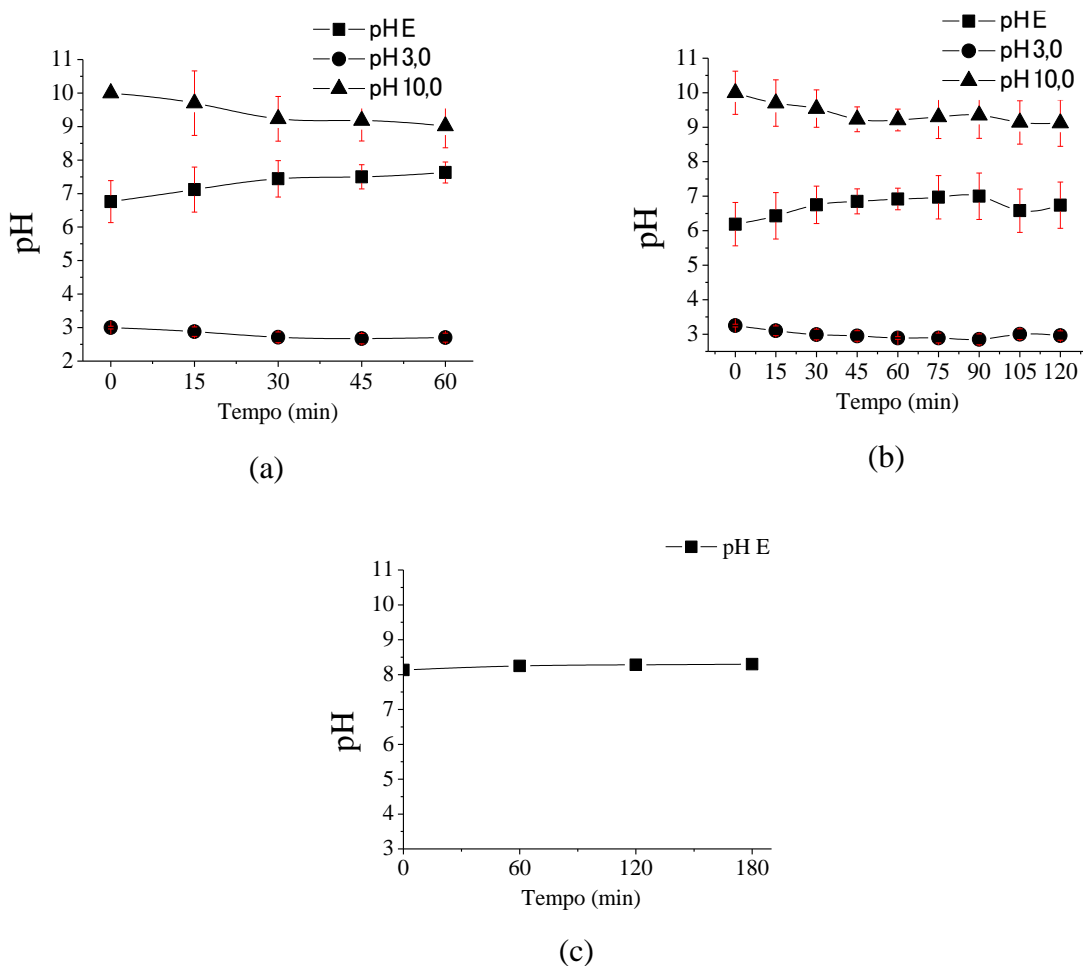


Figura 8 - Variação do pH ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60min (a), 120 min (b) e 180 min (c).

A variação do pH costuma ser a abordagem mais simples para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio e esta alteração do pH tem influência nas reações (MAHMOUD; FREIRE, 2007). Por este motivo, os ensaios na coluna de ozonização foram feitos com valores de pH ácido e básico.

Nas amostras com pH do efluente aeróbio (natural) foi possível observar aumento do pH de 6,19 para 6,92 nos 30 min do ensaio, seguido de variação de 6,97 a 6,75 no intervalo de tempo de 30 min a 75 min e posteriormente por decréscimo do pH de 6,75 para 6,54 no intervalo de tempo de 80 min a 120 min.

Nas amostras com pH corrigido para 3,0 foi possível notar variação de 3,25 a 2,85 nos valores de pH durante 120 min de ozonização, ou seja, não houve variação significativa para este valor de pH.

Nas amostras com pH corrigido para 10,0 foi possível verificar decréscimo do pH de 10,00 para 9,54 no tempo de 30 min do ensaio, seguido de variação de 10,10 a 9,21 no intervalo de tempo de 30 min a 90 min e posteriormente por decréscimo do pH de 9,35 para 9,19 no intervalo de tempo de 90 min a 120 min.

O ozônio reage espontaneamente com as moléculas de água, se decompõe rapidamente em radicais e estes por sua vez oxidam partículas suspensas e dissolvidas na água. O ozônio atua simultaneamente através de dois mecanismos, chamados direto e indireto. No mecanismo direto, o O_3 molecular é um eletrófilo seletivo e no mecanismo indireto, os radicais hidroxila ($\bullet OH$) produzidos, reagem sem seletividade com os compostos orgânicos presentes no meio (VON GUNTEN, 2003)

Apesar de haver concentração de radicais hidroxila ($\bullet OH$) durante a ozonização, ao invés de ocorrer elevação do pH há tendência de diminuição tanto no efluente com pH corrigido para 3,0 quanto no efluente com pH corrigido para 10,0, ou seja, indicando interação dos radicais com as moléculas presentes no efluente.

Outro comportamento de variação foi verificado por Silva (2008) ao avaliar a ozonização de esgotos sanitários nos tempos de 5, 10 e 15 min. Para os ensaios com concentração de ozônio de 5,0, 8,0 e 10,0 $mgO_3.L^{-1}$, o autor notou aumento do pH de 6,29 para 7,88.

Geralmente, a reação de ozonólise (mecanismo direto) predomina em condições ácidas ($pH \leq 4,0$) e a reação radicalar (mecanismo indireto) em condições com pH superior a 10,0. Para águas naturais (superficiais ou subterrâneas) com pH próximo de 7,0, ambos os mecanismos podem estar presentes (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos para temperatura das amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 60 min.

Tabela 4. Valores médios e desvio padrão da temperatura (°C) nos ensaios de ozonização de 60 min.

Tempo de ozonização (min)	Temperatura média pH do efluente (°C)	Temperatura média pH 3,0 (°C)	Temperatura média pH 10,0 (°C)
0	19,6 (0,6)	19,6 (0,5)	20,3 (0,4)
15	19,8(0,6)	19,8 (0,6)	20,3 (0,5)
30	19,7 (0,7)	19,6 (0,7)	20,2 (0,5)
45	19,6 (0,7)	19,7 (0,7)	20,2 (0,6)
60	19,6 (0,7)	19,6 (0,6)	20,2 (0,6)

Na Tabela 5 são apresentados os valores obtidos para temperatura das amostras do efluente aeróbio e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 60 min.

Tabela 5. Valores médios e desvio da temperatura (°C) nos ensaios de ozonização de 120 min.

Tempo de ozonização (min)	Temperatura média pH do efluente(°C)	Temperatura média pH 3,0(°C)	Temperatura média pH 10,0 (°C)
0	19,7 (0,6)	19,8 (0,7)	22,3 (0,6)
15	19,6 (0,6)	19,8 (0,6)	22,1 (0,7)
30	19,6 (0,5)	19,7 (0,7)	22,5 (0,7)
45	19,6 (0,7)	19,9 (0,7)	22,5 (0,6)
60	19,5 (0,6)	20,0 (0,8)	22,5 (0,6)
75	19,5 (0,5)	19,9 (0,6)	22,6 (0,6)
90	19,5 (0,6)	20,2 (0,6)	22,3 (0,7)
105	19,2 (0,6)	19,7 (0,6)	22,5 (0,7)
120	19,5 (0,6)	19,6 (0,5)	22,5 (0,7)

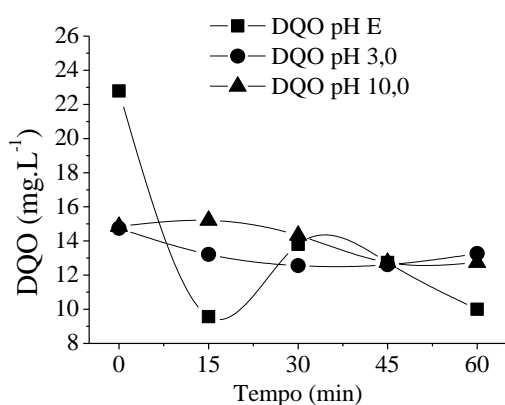
A mudança de temperatura do efluente ocorreu devido a alteração da temperatura ambiente, pois os ensaios foram realizados nos meses de maio a outubro 2015, período com variação da temperatura de 15°C a 26°C (INMET, 2016)

De acordo com Filho (2008), temperaturas relativamente baixas da fase líquida (≤ 15 °C) são prejudiciais à eficácia do ozônio como desinfetante. Por outro lado, o aumento

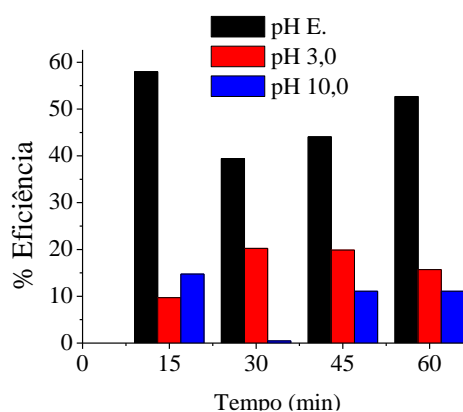
da temperatura acelera a velocidade de decomposição do ozônio e pH do líquido acima de 7 também acelera a decomposição do ozônio.

5.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) E TURBIDEZ

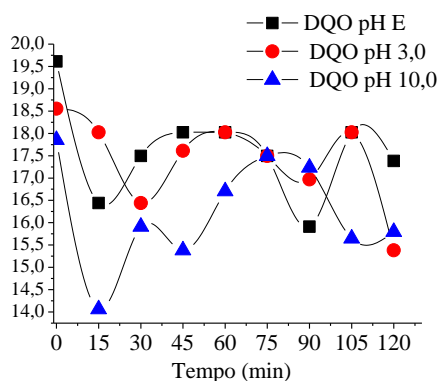
Na Figura 9 é apresentada a variação da concentração da matéria orgânica em termos de DQO nos ensaios de ozonização com amostras do efluente aeróbio do reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para pH de 6,58 (0,38) (efluente aeróbio) e corrigido para 3,0 e 10,0 durante 60, 120 e 180 min, e as respectivas eficiências de remoção.



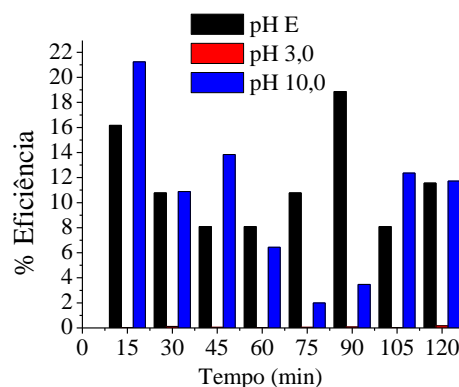
(a)



(d)



(b)



(e)

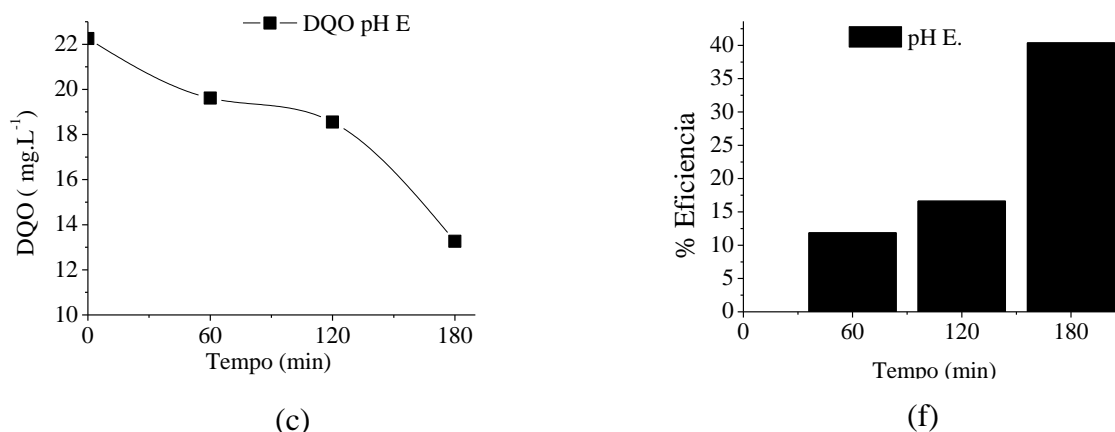


Figura 9 - Variação da DQO e eficiência de remoção de DQO ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60 min (a) e (d), 120 min (b) e (e), 180 min (c) e (f).

As eficiências médias de remoção de matéria orgânica foram de 56,1% para as amostras do efluente aeróbio (pH do efluente), 9,9% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 3,0 e 14,2% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 10,0 nos 60 min de ozonização, com concentrações remanescentes de 9,21 mg.L⁻¹, 13,76 mg.L⁻¹ e 13,56 mg.L⁻¹, respectivamente.

Nos ensaios de ozonização com duração de 120 min, as eficiências médias de remoção foram de 21,5% para as amostras do efluente aeróbio (pH do efluente), 0,2% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 3,0 e 17,1% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 10,0, com concentrações remanescentes de 15,38 mg.L⁻¹, 14,06 mg.L⁻¹ e 15,29 mg.L⁻¹, respectivamente.

Nos ensaios de ozonização com duração de 180 min, a eficiência média de remoção foi de 40,4% para as amostras do efluente aeróbio (pH do efluente), com concentração remanescente de 13,30 mg.L⁻¹.

De acordo com Silva (2008) o contato do ozônio e dos radicais hidroxila com a matéria orgânica ocorre de forma aleatória e conturbada, o que justifica a variação deste parâmetro, como também foi observado neste trabalho em termos de DQO.

O mesmo autor obteve eficiências médias de remoção de DQO de esgotos sanitários 42,2% para o tempo de ozonização de 15 min quando aplicados 5 mgO₃.L⁻¹; eficiência média de remoção 44,8% quando aplicados 8 mgO₃.L⁻¹; e eficiência média de remoção de 44,8%, quando aplicados 10 mgO₃.L⁻¹.

Costa (2007) notou eficiência de remoção de DQO máxima no tempo de contato de aproximadamente 15 min na ozonização de esgoto sanitário. O autor verificou aumento contínuo na remoção de DQO em função do aumento da concentração de ozônio consumida e do tempo de contato.

De acordo com Soares (2007), quanto menor a vazão de ozônio, menores e menos intensas serão as bolhas de ozônio. Com isso, as bolhas irão percorrer o meio em tempo menor, permanecendo mais tempo em contato com o efluente e com a matéria presente nele, melhorando a transferência do ozônio na água.

A vazão do estudo foi mantida em $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, dificultando a visualização deste fato citado por Soares.

Na Tabela 6 são apresentados os valores obtidos para turbidez das amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 60 min.

Tabela 6. Valores médios e desvio padrão da turbidez (UNT) nos ensaios com duração de 60 min.

Tempo de ozonização (min)	Turbidez média pH do efluente (UNT)	Turbidez média pH 3,0 (UNT)	Turbidez média pH 10,0 (UNT)
0	0,69 (0,12)	4,23 (0,81)	2,35 (0,39)
15	1,22 (0,24)	2,41 (0,43)	2,46 (0,36)
30	2,21 (0,51)	1,91 (0,82)	1,62 (0,12)
45	1,62 (0,47)	1,52 (0,81)	1,5 (0,35)
60	1,37 (0,16)	1,28 (0,82)	1,54 (0,22)

Na Tabela 7 são apresentados os valores obtidos para turbidez das amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 120 min.

Tabela 7. Valores médios e desvio padrão da turbidez (UNT) nos ensaios com duração de 120 min.

Tempo de ozonização (min)	Turbidez média pH do efluente (UNT)	Turbidez média pH 3,0(UNT)	Turbidez média pH 10,0 (UNT)
0	4,19 (0,12)	4,86 (0,81)	5,31 (0,51)
15	4,43 (0,24)	4,51 (0,43)	4,22 (0,32)
30	3,79 (0,51)	4,23 (0,82)	3,92 (0,35)
45	3,17 (0,46)	4,64 (0,61)	4,52 (0,48)
60	3,79 (0,12)	4,91 (0,52)	5,81 (0,33)
75	3,81 (0,24)	3,12 (0,43)	3,48 (0,72)

(Conclusão)

Tabela 7. Valores médios e desvio padrão da turbidez (UNT) nos ensaios com duração de 120 min.

Tempo de ozonização (min)	Turbidez média pH do efluente (UNT)	Turbidez média pH 3,0(UNT)	Turbidez média pH 10,0 (UNT)
90	4,64 (0,51)	5,21 (0,71)	2,60 (0,78)
105	4,62 (0,46)	4,35 (0,62)	1,12 (0,56)
120	4,53 (0,16)	5,85 (0,72)	3,82 (0,21)

Na Tabela 8 são apresentados os valores obtidos para turbidez das amostras do efluente aeróbio durante os ensaios de ozonização de 180 min.

Tabela 8. Valores médios e desvio padrão da turbidez (UNT) nos ensaios com duração de 180 min.

Tempo de ozonização (h)	Turbidez média pH do efluente (UNT)
0	2,54 (0,12)
1	2,58 (0,24)
2	1,78 (0,51)
3	1,51 (0,16)

Assim como para DQO, também foi verificado comportamento aleatório para a turbidez, provavelmente devido ao contato do ozônio e dos radicais hidroxilas com o efluente e à agitação que ocorre no interior da coluna de ozonização. As pedras porosas afixadas na tela difusora tem a função de otimizar a dispersão do ozônio na coluna e causam revolvimento do efluente, o que pode ter contribuído para os resultados observados para a turbidez.

5.3 NITRATO, NTK, NITRITO E FÓSFORO

Na Figura 11 é apresentada a variação da concentração do nitrato nos ensaios de ozonização com amostras do efluente aeróbio do reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para pH de 6,58 (0,38) (efluente aeróbio) e corrigido para 3,0 e 10,0 durante 60, 120 e 180 min.

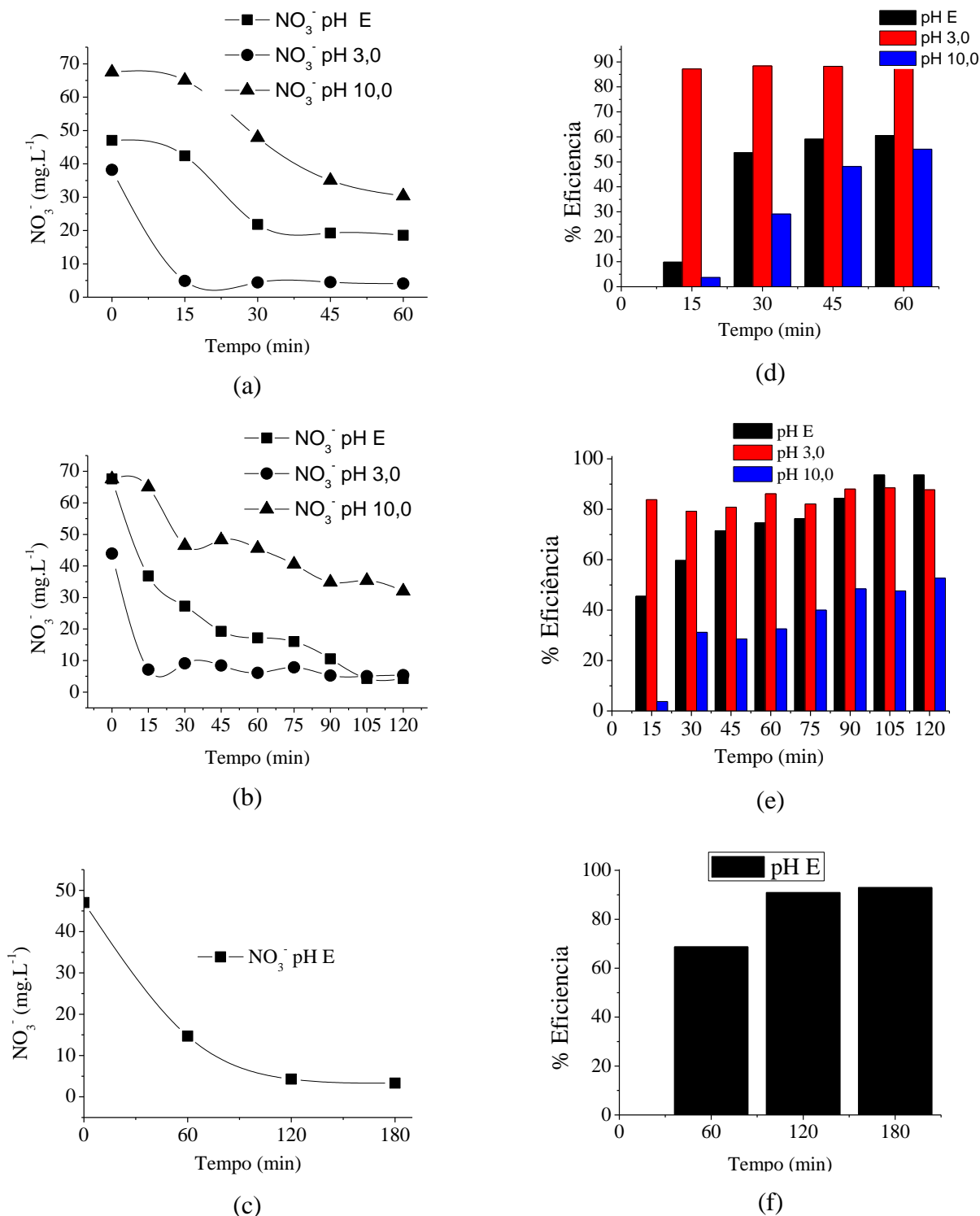


Figura 10 - Variação média da concentração de nitrato (mg.L^{-1}) e eficiência ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60 min (a) e (d), 120 min (b) e (e), 180 min (c) e (f).

As eficiências médias de remoção de nitrato foram de 60,5% para as amostras do efluente aeróbio (pH do efluente), 89,8% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 3,0 e 55,2% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 10,0

nos 60 min de ozonização, com concentrações remanescentes de $4,30 \text{ mg.L}^{-1}$, $5,38 \text{ mg.L}^{-1}$ e $32,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Nos ensaios de ozonização com duração de 120 min, as eficiências médias de remoção de nitrato foram de 87,6% para as amostras do efluente aeróbio (pH do efluente), 94,1% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 3,0 e 54,1% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 10,0. As eficiências de remoção nos ensaios de ozonização com duração de 180 min foram de 92,89% para as amostras do efluente aeróbio (pH do efluente).

Os ensaios demonstraram maior redução do nitrato nas amostras do efluente nos 30 primeiros minutos de ozonização. O pH ácido foi ótimo para a remoção deste parâmetro neste trabalho, sendo que esta ocorreu mais rapidamente e com maior eficiência comparada àquelas observadas nos demais valores de pH.

Silva (2008) observou eficiência média de remoção de nitrato no tempo de contato de 15 min de ozonização de 52,3%, quando aplicados $5 \text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$; eficiência média de remoção 42,8%, quando aplicados $8 \text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$; e eficiência média de remoção de 45,9%, quando aplicados $10 \text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$.

Ao adicionar ácido sulfúrico PA nas amostras do efluente aeróbio para correção do pH para 3,0 na determinação do nitrato foi possível observar diminuição instantânea da coloração nos tubos Hach, em comparação à coloração notada nas amostras do efluente aeróbio (pH do efluente) e corrigido para pH 10,0.

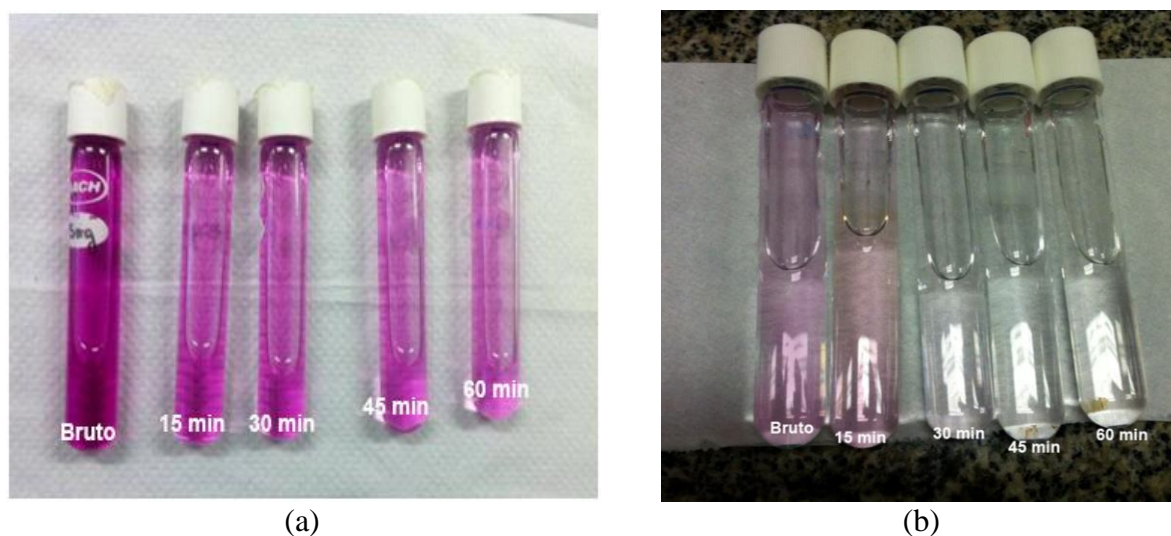


Figura 11 - Coloração dos reagentes e efluente utilizados na determinação do nitrato nas amostras do efluente aeróbio (pH do efluente) e pH 10,0 (a) e coloração dos reagentes e efluente utilizados para o nitrato nas amostras com pH 3,0 (b).

5.3.1 Cinética da reação do nitrato

Na Figura 12 é apresentado o gráfico das cinéticas de primeira ordem da reação de redução da concentração de nitrato obtidos das amostras do efluente aeróbio e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 60 min.

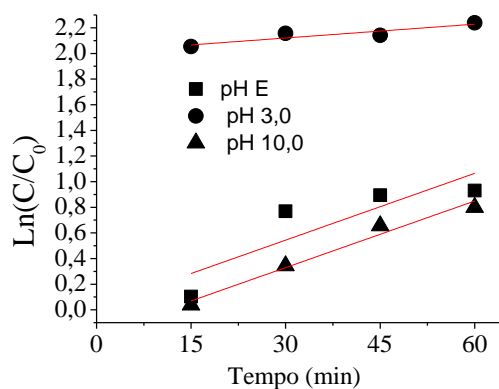


Figura 12 - Cinética de primeira ordem da reação de redução da concentração de nitrato do efluente aeróbio e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de 60 min.

Na Figura 13 é apresentado o gráfico das cinéticas de primeira ordem da reação de redução da concentração de nitrato obtidos das amostras do efluente aeróbio e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 120 min.

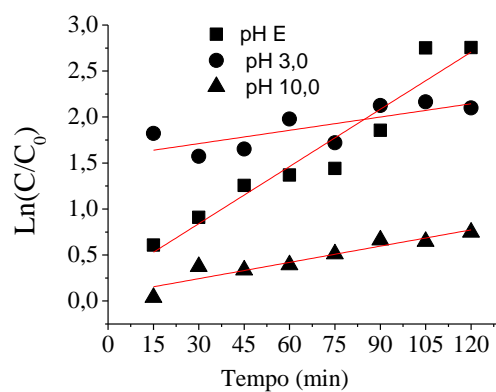


Figura 13 - Cinética de primeira ordem da reação de redução da concentração de nitrato do efluente aeróbio e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de 120 min.

Na Figura 14 é apresentado o gráfico da cinética de primeira ordem da reação de redução da concentração de nitrato obtidos das amostras do efluente aeróbio durante os ensaios de ozonização de 180 min.

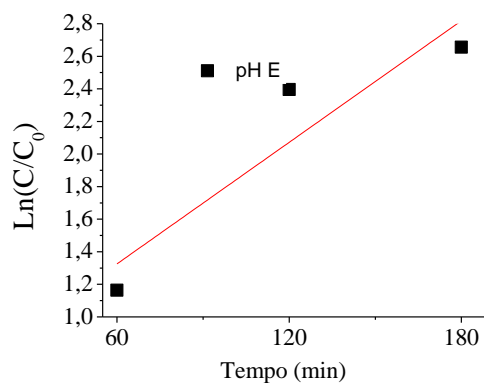


Figura 14 - Cinética de primeira ordem da reação de redução da concentração de nitrato do efluente aeróbio durante os ensaios de 180 min.

Na tabela 9 são verificados os valores da constante de velocidade k (min^{-1}) e coeficiente de correlação R^2 dos ensaios com efluente aeróbio e com efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 nos tempos de ozonização de 60 , 120 e 180 min.

Tabela 9. Valores da constante de velocidade k (min^{-1}) e coeficiente de correlação R^2 dos ensaios com efluente aeróbio e com efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0.

Tempo (min)		k (min^{-1})	R^2
60	pH E	0,0174 (0,006)	0,634
	pH 3,0	0,004 (0,001)	0,766
	pH 10,0	0,0173 (0,002)	0,965
120	pH E	0,021 (0,002)	0,915
	pH 3,0	0,005 (0,002)	0,518
	pH 10,0	0,006 (0,001)	0,879
180	pH E	0,012 (0,004)	0,752

Lavorenti (2014) afirmou que k é constante de proporcionalidade que relaciona velocidade e concentração e que reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um reagente. A reação do ozônio com o nitrato foi eficaz no efluente corrigido para pH 10,0 nos ensaio de 60 minutos

pois teve um coeficiente de correlação R^2 mais próximo a 1 e foi eficiente para o efluente em seu pH natural nos ensaios de 120 minutos pelo mesmo motivo. A ozonização foi muito eficiente na remoção de nitrato do efluente, porém, observando a constante k percebe-se que a concentração influencia na velocidade de reação do ozônio com esse nutriente.

Na Tabela 10 são apresentados os valores obtidos para NTK das amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 60 min.

Tabela 10. Valores médios e desvio padrão do NTK (mg.L⁻¹) nos ensaios com duração de 60 min.

Tempo de ozonização (min)	NTK médio pH do efluente (mg.L ⁻¹)	NTK médio pH 3,0(mg.L ⁻¹)	NTK médio pH 10,0 (mg.L ⁻¹)
0	7,5 (1,1)	7,2 (1,2)	9,1 (1,4)
15	7,1 (0,2)	7,7 (0,80)	9,6 (0,80)
30	7,9 (0,8)	5,6 (1,5)	8,1 (1,2)
45	8,1 (1,2)	8,4 (1,2)	8,4 (1,2)
60	7,7 (1,4)	8,1 (0,3)	8,9 (0,2)

Na Tabela 11 são apresentados os valores obtidos para NTK das amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 120 min.

Tabela 11. Valores médios e desvio padrão do NTK (mg.L⁻¹) nos ensaios com duração de 120 min.

Tempo de ozonização (min)	NTK médio pH do efluente (mg.L ⁻¹)	NTK médio pH 3,0(mg.L ⁻¹)	NTK médio pH 10,0 (mg.L ⁻¹)
0	8,8 (1,1)	9,1 (1,5)	10,1 (0,8)
15	7,0 (0,2)	9,8 (0,8)	9,8 (0,5)
30	6,8 (0,8)	8,1 (0,9)	9,1 (0,6)
45	6,8 (1,3)	8,4 (1,2)	8,4 (0,9)
60	8,0 (0,9)	8,9 (1,3)	8,9 (1,34)
75	9,9 (0,2)	8,8 (0,8)	10,9 (0,6)
90	9,1 (0,8)	9,8 (1,7)	11,8 (0,8)
105	9,0 (1,1)	10,8 (0,8)	10,8 (0,5)
120	10,6 (1,5)	8,0 (0,4)	9,1 (1,1)

Na Tabela 12 são apresentados os valores obtidos para nitrito das amostras do efluente aeróbio durante os ensaios de ozonização de 180 min.

Tabela 12. Valores médios e desvio padrão do NTK (mg.L^{-1}) nos ensaios com duração de 120 min.

Tempo de ozonização (h)	NTK médio pH do efluente (mg.L^{-1})
0	8,4 (0,9)
1	8,9 (0,8)
2	8,8 (0,5)
3	8,6 (0,8)

As eficiências médias de remoção de NTK variaram de 2,2 a 5,7 % para as amostras do efluente aeróbio, 7,6 a 12,08% para as amostras com pH corrigido para 3,0 quanto e de 8,4 a 10,9% para as amostras com pH corrigido para 10,0.

Como pode ser notado nos resultados apresentados na Tabela 9, 10 e 11, não foram verificadas alterações nos valores de NTK em função do tempo de ozonização.

Na Tabela 123 são apresentados os valores obtidos para nitrito das amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 60 min.

Tabela 13. Valores médios e desvio padrão do nitrito ($\text{NO}_2^-/\text{mg.L}^{-1}$) nos ensaios com duração de 60 min.

Tempo de ozonização (min)	Nitrito pH do efluente (mg.L^{-1})	Nitrito pH 3,0(mg.L^{-1})	Nitrito pH 10,0 (mg.L^{-1})
0	0,0051 (0,0014)	0,0085(0,0014)	0,0072 (0,0031)
15	0,0045 (0,0016)	0,0086 (0,0016)	0,0068 (0,0033)
30	0,0051 (0,0012)	0,0081 (0,0015)	0,0070 (0,0036)
45	0,0056 (0,0011)	0,0084 (0,0017)	0,0067 (0,0034)
60	0,0052 (0,0011)	0,0079 (0,0015)	0,0073 (0,0033)

Na Tabela 14 são apresentados os valores obtidos para nitrito das amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 120 min.

Tabela 14. Valores médios e desvio padrão do nitrito ($\text{NO}_2^-/\text{mg.L}^{-1}$) nos ensaios com duração de 120 min.

Tempo de ozonização (min)	Nitrito médio pH do efluente (mg.L^{-1})	Nitrito médio pH 3,0(mg.L^{-1})	Nitrito médio pH 10,0 (mg.L^{-1})
0	0,0097 (0,0021)	0,0074 (0,0015)	0,0097 (0,0014)
15	0,0087 (0,0033)	0,0072 (0,0016)	0,0087 (0,0016)
30	0,0102 (0,0026)	0,0074 (0,0015)	0,0085 (0,0013)
45	0,0092 (0,0034)	0,0069 (0,0017)	0,0086 (0,0011)
60	0,0093 (0,0021)	0,0069 (0,0015)	0,0081 (0,0014)
75	0,0092 (0,0013)	0,0080 (0,0016)	0,0084 (0,0016)

(Conclusão)

Tabela 14. Valores médios e desvio padrão do nitrito ($\text{NO}_2^-/\text{mg.L}^{-1}$) nos ensaios com duração de 120 min.

Tempo de ozonização (min)	Nitrito médio pH do efluente (mg.L^{-1})	Nitrito médio pH 3,0(mg.L^{-1})	Nitrito médio pH 10,0 (mg.L^{-1})
90	0,0090 (0,0026)	0,0074 (0,0014)	0,0080 (0,0012)
105	0,0096 (0,0024)	0,0073 (0,0016)	0,0089 (0,0012)
120	0,0098 (0,0025)	0,0072 (0,0018)	0,0092 (0,0011)

Na Tabela 15 são apresentados os valores obtidos para nitrito das amostras do efluente aeróbio durante os ensaios de ozonização de 180 min.

Tabela 15. Valores médios e desvio padrão do nitrito ($\text{NO}_2^-/\text{mg.L}^{-1}$) nos ensaios com duração de 120 min.

Tempo de ozonização (h)	Nitrito médio pH do efluente (mg.L^{-1})
0	0,0081 (0,0026)
1	0,0080 (0,0024)
2	0,0087 (0,0015)
3	0,0089 (0,0011)

Não foi verificada remoção de nitrito para as amostras do efluente aeróbio e para as amostras com pH corrigido para 3,0 e 10,0. Como pode ser notado nos resultados apresentados na Tabela 13, 14 e 15 não foram verificadas alterações nos valores de nitrito em função do tempo de ozonização.

Na Tabela 16 são apresentados os valores obtidos para fósforo das amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 60 min.

Tabela 16. Valores médios e desvio padrão do fósforo ($\text{PO}_4/\text{mg.L}^{-1}$) nos ensaios com duração de 60 min.

Tempo de ozonização (min)	Fósforo médio pH do efluente (mg.L^{-1})	Fósforo médio pH 3,0(mg.L^{-1})	Fósforo médio pH 10,0 (mg.L^{-1})
0	11,42 (1,76)	13,69 (0,39)	10,25 (1,03)
15	10,39 (1,08)	13,689 (0,94)	10,57 (1,14)
30	10,55 (1,43)	12,97 (0,41)	11,80 (0,63)
45	10,57 (1,43)	13,10 (0,45)	11,51 (0,68)
60	10,27 (2,11)	12,81 (0,77)	10,37 (0,57)

Na Tabela 17 são apresentados os valores obtidos para fósforo das amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 120 min.

Tabela 17. Valores médios e desvio padrão do fósforo ($\text{PO}_4/\text{mg.L}^{-1}$) nos ensaios com duração de 120 min.

Tempo de ozonização (min)	Fósforo médio pH do efluente (mg.L^{-1})	Fósforo médio pH 3,0(mg.L^{-1})	Fósforo médio pH 10,0 (mg.L^{-1})
0	13,78 (1,75)	11,64 (0,39)	13,78 (0,62)
15	12,90 (1,08)	12,67 (0,94)	12,67 (0,67)
30	12,20 (1,42)	12,68 (0,41)	12,20 (0,54)
45	14,13 (1,76)	12,39 (0,44)	12,39 (0,62)
60	13,06 (1,08)	12,56 (0,39)	13,06 (0,67)
75	13,33 (1,42)	12,81 (0,94)	12,81 (0,54)
90	14,16 (1,42)	12,77 (0,41)	14,16 (0,36)
105	14,04 (0,94)	12,65 (0,45)	12,65 (0,31)
120	13,01 (0,52)	12,97 (0,77)	13,01 (0,45)

Na Tabela 18 são apresentados os valores obtidos para fósforo das amostras do efluente aeróbio durante os ensaios de ozonização de 180 min.

Tabela 18. Valores médios e desvio padrão do fósforo ($\text{PO}_4/\text{mg.L}^{-1}$) nos ensaios com duração de 180 min.

Tempo de ozonização (h)	Fósforo médio pH do efluente (mg.L^{-1})
0	10,24 (0,62)
1	10,28 (0,31)
2	10,55 (0,51)
3	10,39 (0,81)

Não foi verificada remoção de fósforo para as amostras do efluente aeróbio e para as amostras com pH corrigido para 3,0 e 10,0. Como pode ser notado nos resultados apresentados na Tabela 16, 17 e 18 não foram verificadas alterações nos valores de fósforo em função do tempo de ozonização.

Na Figura 15 são apresentados tubos de ensaio contendo os reagentes e amostras para análises de fósforo e nitrito.

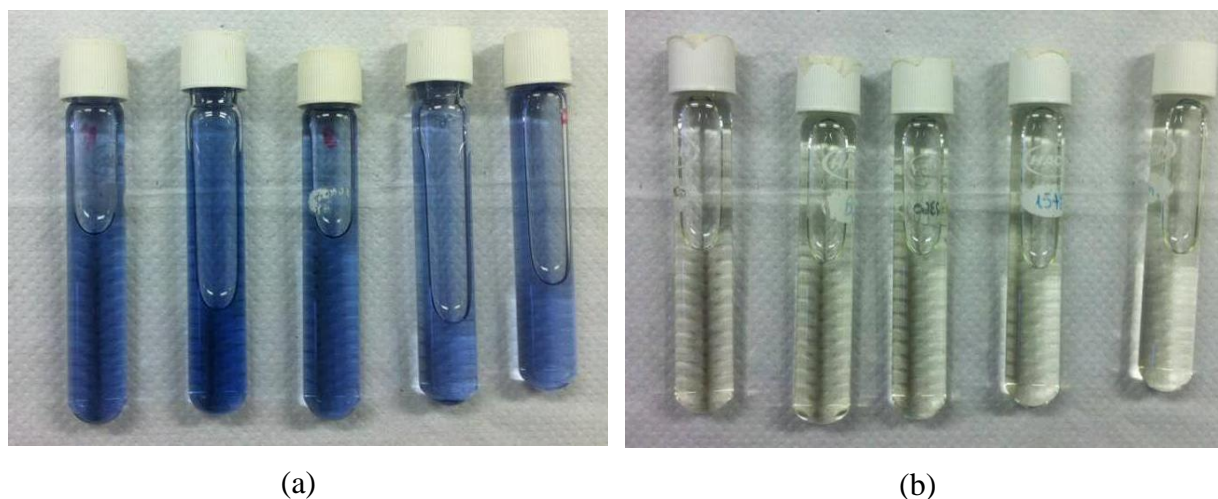


Figura 15 - Coloração dos reagentes e efluentes utilizados para os parâmetros fósforo (a) e nitrito (b), respectivamente.

Os resultados revelam pouca ou nenhuma influência do ozônio nos parâmetros NTK, nitrito e fósforo, com pequenas variações e sem dependência do tempo de contato e da dosagem de ozônio. Silva (2008), Lima (2006), Billota (2011), Iaconi (2012) e Costa (2007) também não obtiveram resultados significativos na remoção destes parâmetros.

5.4 OZÔNIO RESIDUAL

A fração de ozônio excedente da coluna capturada pelo frasco lavador (*off-gas*) foi determinada utilizando o método do padrão de iodeto de potássio (KI) 2%, conforme procedimento descrito por Eaton *et al.* (2005). Pode ser observado na Figura 16 que a concentração de ozônio residual aumenta ao longo do ensaio nos efluentes dos três pH's analisados.

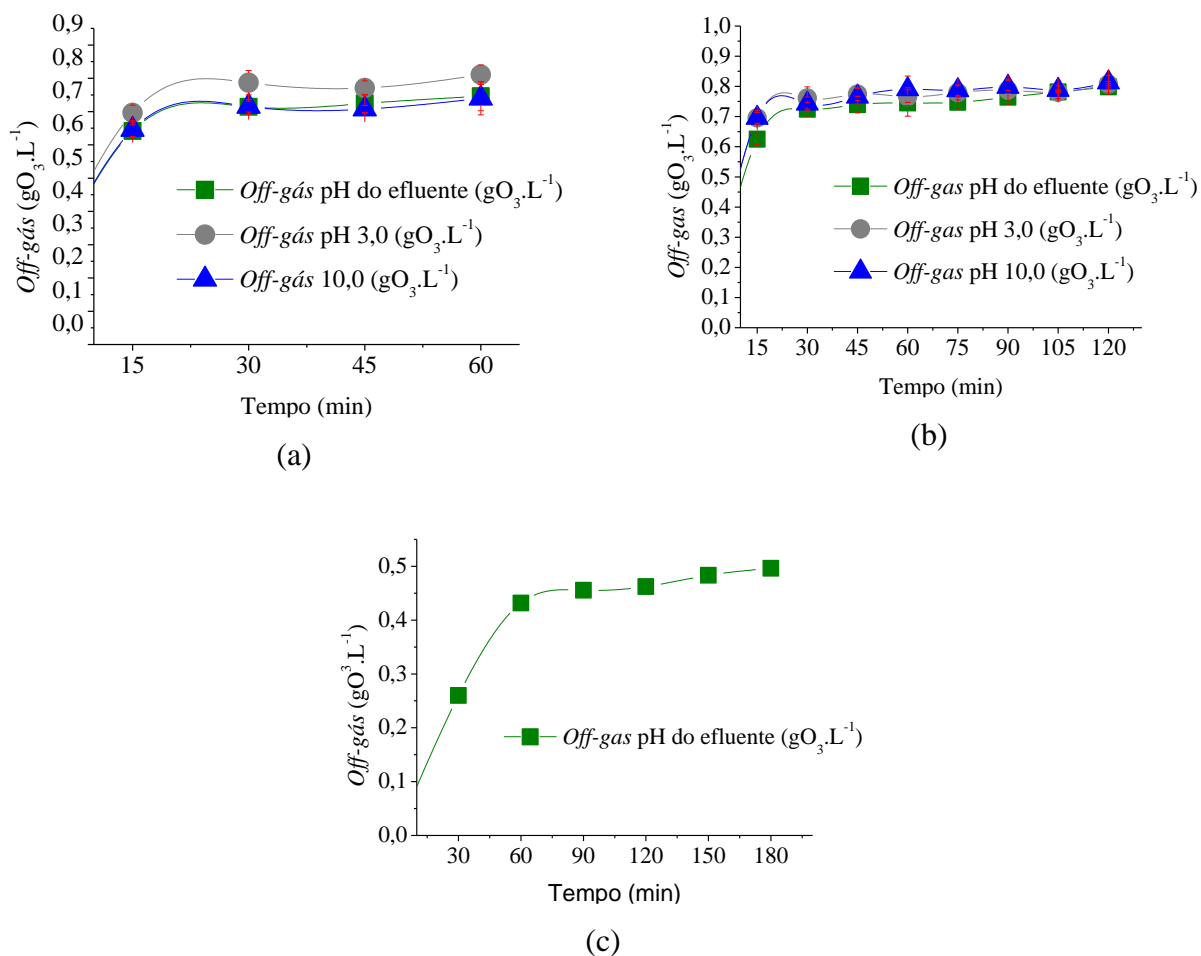


Figura 16 - Variação média da concentração de *off-gas* ($\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) liberado ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60 minutos (a), 120 minutos (b) e 180 minutos (c).

Na Figura 16a é possível notar que durante os 15 primeiros minutos de ozonização, o *off-gas* teve um singelo aumento, indicando que no início dos ensaios havia maior concentração de matéria com a qual o ozônio e os radicais hidroxila estavam reagindo e ao longo do tempo essa matéria se tornou escassa. Nas Figuras 16b e 16c é possível verificar o mesmo comportamento.

Sens (2006) reportou melhores remoções nas primeiras horas de exposição ao ozônio, o que pode estar relacionado com o fato da oxidação pelo ozônio ser capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos (KAMMRADT, 2004). A concentração destes compostos é maior no início do tratamento, o que facilita o processo de degradação dos mesmos.

Por este motivo a concentração de ozônio residual (*off-gas*) aumenta ao longo do ensaio, a concentração da matéria é menor, e o residual de ozônio se torna maior.

Na Figura 17 são apresentadas a concentração do ozônio consumida no processo de ozonização (Equação 3).

$$[\text{Ozônio consumido}] = [\text{Ozônio gerado}] - [\text{off-gas}] \quad (3)$$

Em que:

[Ozônio consumido]: concentração de ozônio consumido na ozonização em $\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$;

[Ozônio gerado]: concentração de ozônio gerada pelo gerador em $\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$;

[*off-gas*]: concentração de *off-gas* residual efluente à coluna de ozonização em $\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$.

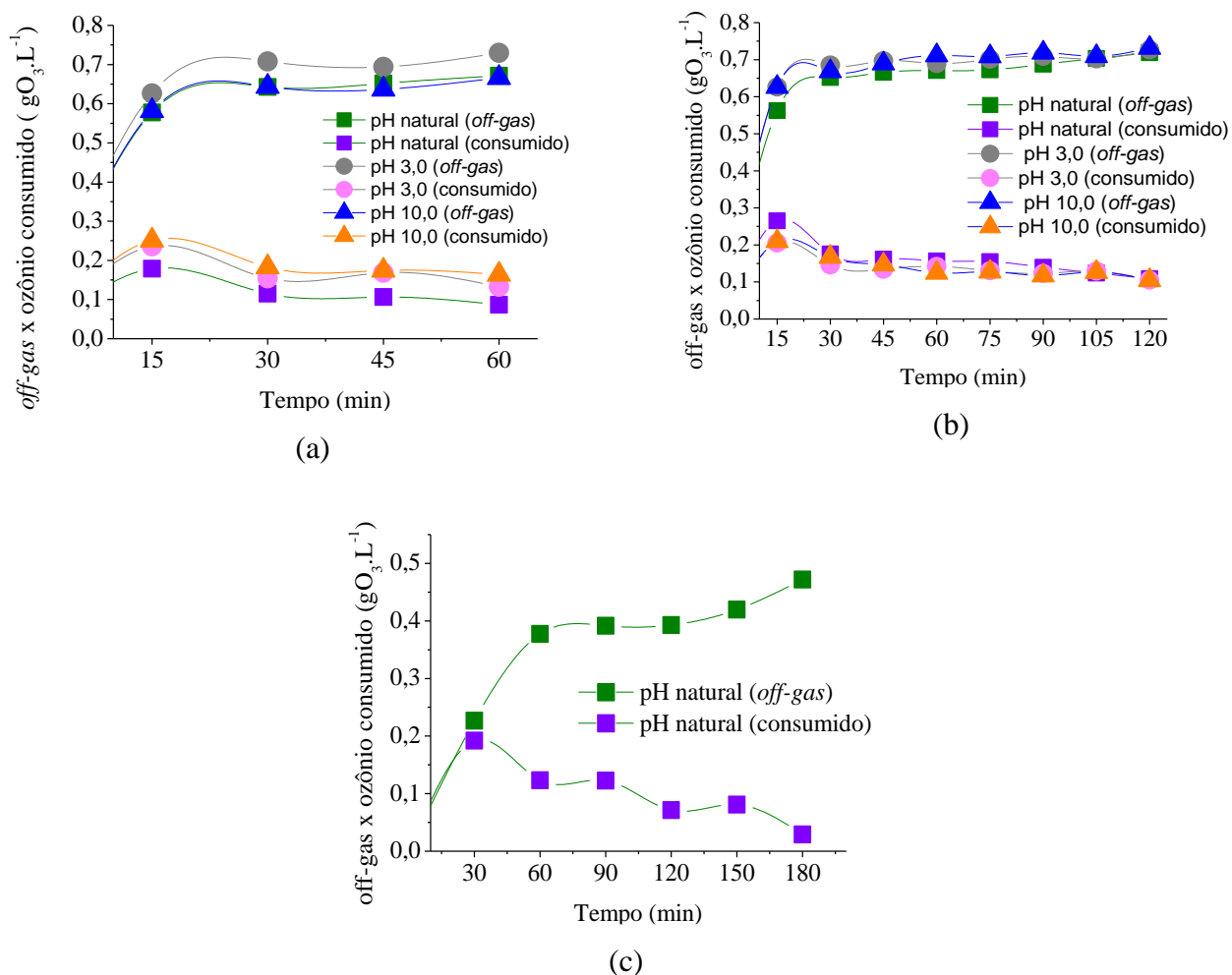


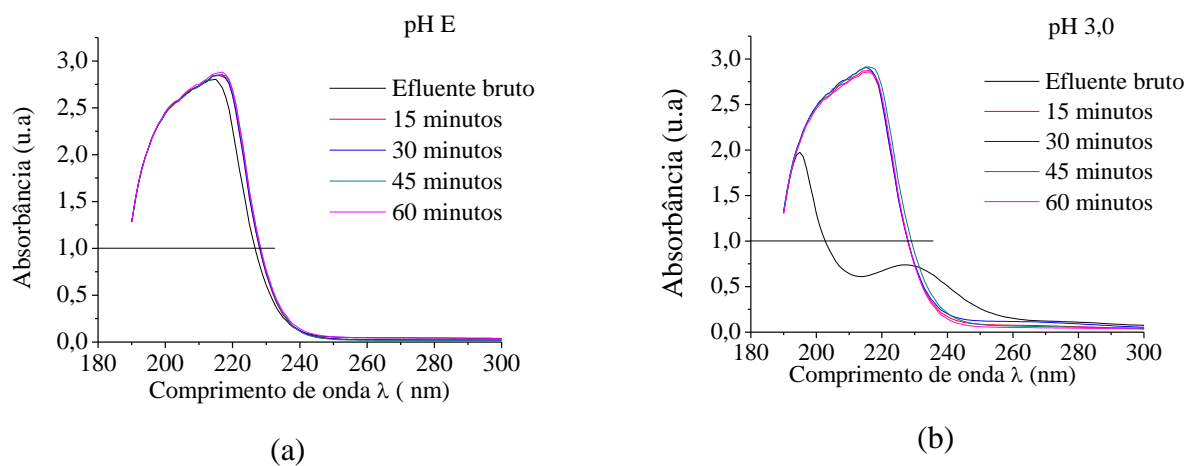
Figura 17 - Variação média da concentração de *off-gas* versus a concentração de ozônio consumida ($\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) ao longo do ensaio de ozonização com duração de 60 min (a) , 120 min (b) e 180 min (c).

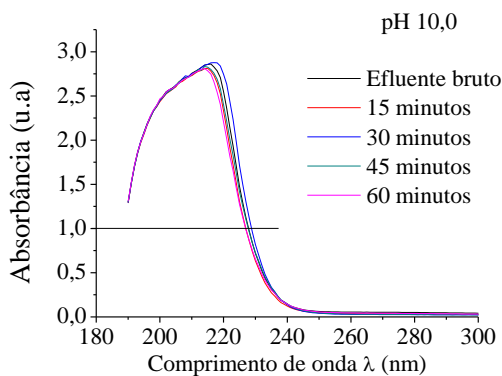
A eficiência média de transferência de ozônio foi de 31,2% ao longo nos ensaios com 60 min, 44,2% nos ensaios com 120 min e de 33,6% nos ensaios de 180 min.

Silva (2008) obteve transferência de ozônio para o meio líquido de 66,9% a 77,8% e Xu *et al.*(2002) de 30,0% a 55,0%. Então se deduziu que a não eficiência de transferência de ozônio está relacionada ao modo como o efluente reage com o ozônio aplicado.

5.5 ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA

Na Figura 18 são apresentados os espectros UV/Vis de absorvância de varredura obtidos para as amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 60 min.

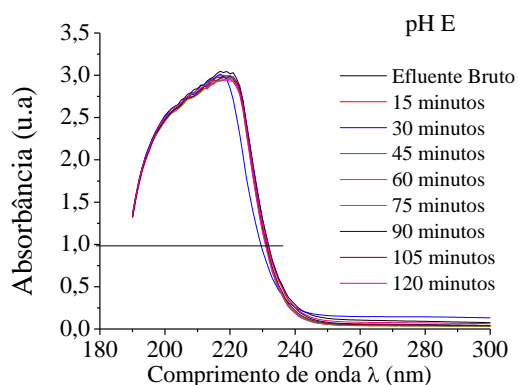




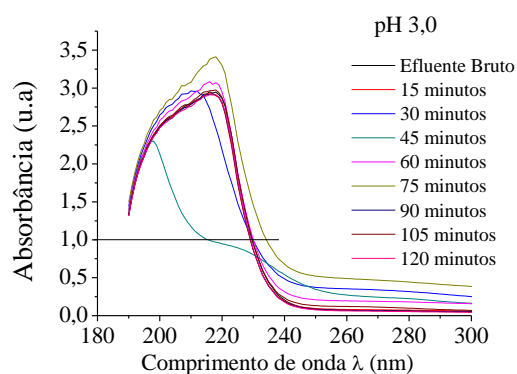
(c)

Figura 18 - Espectros UV/VIS das amostras do efluente aeróbio (pH do efluente) (a) e corrigidos para pH 3,0 (b) e pH 10,0 (c) nos ensaios com duração de 60 min.

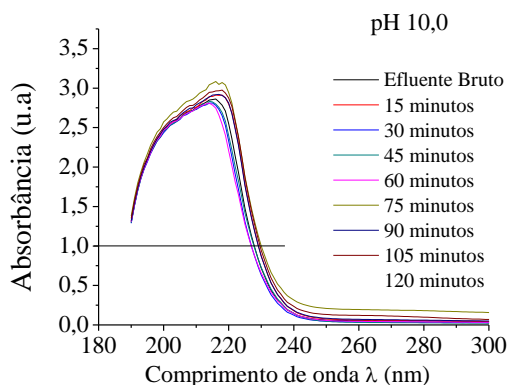
Na Figura 19 são apresentados os espectros UV/Vis de absorvância de varredura obtidos para as amostras do efluente aeróbio, e do efluente com pH corrigido para 3,0 e 10,0 durante os ensaios de ozonização de 120 min.



(a)



(b)



(c)

Figura 19 - Espectros UV/VIS das amostras do efluente aeróbio (pH do efluente) (a) e corrigidos para pH 3,0 (b) e pH 10,0 (c) nos ensaios com duração de 120 min.

Verificando os espectros, pode-se observar que há uma mínima redução dos valores de absorvância - sem bandas pronunciadas - pela aplicação do processo de ozonização, em comprimentos de onda em torno de 300 nm, indicando baixa eficiência na remoção de compostos da solução deste efluente ozonizado. A absorção na faixa de 190 a 250 nm pode ser atribuída à presença de compostos orgânicos aromáticos presentes na fase aquosa do efluente (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Observando o eixo Y de todos os gráficos, vê-se que as amostras tiveram uma absorvância em 3,0 u.a. Isto indica que a amostra estava muito concentrada pois as absorvâncias devem ficar abaixo de 1,0 u.a , fato que dificultou a análise das bandas.

Não foram realizados os espectros para o tempo de 180 minutos.

6 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso, foi possível concluir que a geração do ozônio produzido pelo gerador foi de $0,83 \text{ mgO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ na vazão estabelecida de $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar.

Na caracterização do efluente aeróbio e o efluente ozonizado por meio de determinações físico-químicas foi obtida a temperatura do líquido a qual não gerou influências significativas nos dados. Ao longo dos ensaios não houveram alterações devido ao contato do efluente com o ozônio e, nem a temperatura do ambiente gerou alterações.

Já o parâmetro pH, que foi uma das variáveis nesta pesquisa, influenciou de forma significativa alguns parâmetros. Apesar de haver muita concentração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) durante a ozonização, nas amostras com pH corrigido para 3,0 foi possível notar variação de 3,25 a 2,85 nos valores de pH durante 120 min de ozonização, ou seja, não houve variação significativa para este valor de pH. Nas amostras com pH do efluente aeróbio (natural) foi possível observar variação do pH de 6,54 para 6,75; e nas amostras com pH corrigido para 10,0 foi possível verificar variações do pH de 10,00 para 9,54.

Na turbidez foi observado comportamento aleatório, provavelmente devido ao contato do ozônio e dos radicais hidroxilas com o efluente e à agitação que ocorre no interior da coluna de ozonização.

As remoções de matéria orgânica analisado por DQO obtidas dos efluentes foram de 56,1% para o pH do efluente, 9,9% para o pH 3,0 e 14,2% para o pH 10,0 nos 60 minutos de ozonização. Nos ensaios de 120 minutos as remoções foram de 21,5% para o pH do efluente, 0,2 % para o pH 3,0 e 7,1 % para o pH 10,0. Comparando a concentração inicial com a concentração final para o parâmetro DQO, a remoção obtida foi de 40,38% para o pH do efluente nos 180 minutos.

O pH ácido é ótimo para a remoção de nitrato, a remoção ocorre rapidamente e com mais eficiência comparado aos outros pH's chegando à apresentar uma redução de 94,1% em sua concentração nos ensaios de 120 minutos. As eficiências médias de remoção de nitrato foram de 60,5% para as amostras do efluente aeróbio (pH do efluente), 89,8% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 3,0 e 55,2% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 10,0 nos 60 min de ozonização. Nos ensaios com duração de 120 min, as eficiências médias de remoção de nitrato foram de 87,6% para as amostras do

efluente aeróbio (pH do efluente), 94,1% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 3,0 e 54,1% para as amostras do efluente aeróbio com pH corrigido para 10,0. As eficiências de remoção nos ensaios de ozonização com duração de 180 min foram de 92,89% para as amostras do efluente aeróbio (pH do efluente). Com relação a constante de velocidade k e aos coeficiente de correlação R^2 a reação do ozônio com o nitrato foi eficaz no efluente corrigido para pH 10,0 nos ensaio de 60 minutos pois teve um coeficiente de correlação R^2 mais próximo a 1 e foi eficiente para o efluente em seu pH natural nos ensaios de 120 minutos pelo mesmo motivo.

O ozônio como agente oxidante foi pouco relevante na remoção de nitrito, NTK e fósforo nas análises de todos os efluentes nos seus diferentes pH's.

Na quantificação da perda do ozônio no processo de transferência gás-líquido por meio do *off-gas* foi verificado que, ao longo dos ensaios com 60 minutos de duração, em média havia 31,2 % de transferência; ao longo do ensaio com 120 minutos de duração, em média, 44,2 %. E por fim, a eficiência de transferência de ozônio ao longo do ensaio com 180 minutos de duração foi de, em média, 33,6 %. O efluente consumia pouco ozônio nos ensaios.

Assim, foi possível concluir que o processo de ozonização na remoção de matéria carbonácea, nitrogenada e fosforada remanescente de efluente aeróbio não foi eficiente devido à complexidade do efluente sanitário e à baixa transferência de ozônio para a coluna.

Nos espectros vê-se que as amostras tiveram uma absorbância em alta indicando que a amostra estava muito concentrada e este fato que dificultou a análise das bandas.

Como recomendação para trabalhos futuros tem-se:

- Variar os tempos de ozonização do efluente para que seja verificada a influência do ozônio;
- Diminuir a vazão de entrada do ozônio na coluna para que o contato com efluente seja menos conturbado e tenha maior eficiência;
- Avaliar o efeito de escala da coluna para haver menor perda de ozônio;
- Montar colunas com materiais em que não haja orifícios nos quais o ozônio possa ter escape.
- Conhecer o mecanismo de cada nutriente com o ozônio para, após esta etapa, avaliar o mecanismo de uma mistura.
- Avaliar a necessidade de diluição da amostra antes de analisar espectralmente.

REFERÊNCIAS

- AK, Mürine S; KOMESLI, Okan T; GÖKSAY, Celal F. Enhancement of bio-gas production and xenobiotics degradation during anaerobic sludge digestion by ozone treated feed sludge. **Elsevier**. Turquia, v. 230, p. 499-505, jul. 2013.
- ALMEIDA, Edna *et al.* Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Revista Química Nova**. São Paulo, v. 27, n. 5, set. 2004.
- BILLOTA, Patricia. Inativação de indicadores microbiológicos com ozônio no tratamento de esgoto sanitário visando o reuso da água. **Revista AIDIS**, v. 4 , n. 2, dec. 2011.
- COSTA, Juliana B. da. **Avaliação toxicológica de efluente de tratamento secundário de esgoto sanitário após desinfecção com ácido peracético, cloro, ozônio e radiação ultravioleta**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- EATON, Andrew D.; CLESCERI, Leonore S.; RICE, Eugene W.; GREENBERG, Arnold. E. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2005.
- EPA. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual**. Washington, D.C., 1999
- ERIKSSON, Margareta. **Ozone chemistry in aqueous solution: ozone decomposition and stabilization**. 2005. Tese (Licenciatura em Química) - Department of Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2005.
- FILHO, Frederico de A. L. Avaliação da filtração e ozonização de efluente sanitário primário: aspectos de inativação microbiana e variáveis de ozonização. **Química Nova**. São Paulo, São Paulo, v. 31, p. 312-316 , fev. 2008.
- FISKESJÖ, Geirid. The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, v.102, p.99-112, 1985.
- GONÇALVES, Ricardo F. **Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patógenos e substâncias nocivas. Aplicação para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia**. PROSAB, 1 ed. Vitoria, ES, 2003.
- IACONI, Claudio Di. Biological treatment and ozone oxidation: Integration or coupling? **Bioresource Technology** Bari, Itália, v. 106, p. 63 – 68, dez. 2012.
- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Gera gráficos**. Disponível em:< <http://www.snis.gov.br/>> Acesso em: 5 abr. 2016.
- KAMMRADT, Patricia B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 82f. Dissertação (Mestrado em engenharia de recursos hídricos e ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

LAVORENTI, Arquimedes. **Cinética química**. Disponível em:

<<http://ce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade09.pdf>>. Acesso em: 5 mai. 2016.

LIMA, Ana Beatriz B. V. **Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio em sistema sequencial constituído de ozonização em processo biológico aeróbio**. 2006. 105-106 f. Tese (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MAHMOUD, Amira; FREIRE, Renato S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**. Cubatão, São Paulo, v. 30, p. 198-205, 2007.

PORTJANSKAJA, Elina. **Ozone reactions with inorganic and organic compounds in water**. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), 2008.

ROCHA, Silvania A.; LOUGON, Marcela S.; GARCIA, Giovanni O. Influência de diferentes fontes de poluição no processo de eutrofização. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, Mossoró, RN, v.4, n.4, p. 01 – 06, dez. de 2009.

SCHIAVON, Gilson J. **Modelagem, desenvolvimento e análise de um sistema gerador de ozônio, operando em alta frequência com controlador digital de sinais**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química (DEQ), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, 2012.

SENS, Maurício L.; FILHO, Luiz C. M.; LAPLANCHE, Alai. **Efeito da pré-ozonização sobre a geração de lodo em processos físico-químicos de estações de tratamento de efluentes têxteis**. IN: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Foz do Iguaçu, 2006.

SILVA, Gustavo Henrique R. *et al.* Anaerobic effluent disinfection using ozone: Byproducts formation. **Bioresource Technology**. São Paulo, v. 101, p. 6981-6986, abr. 2010.

SILVA, Gustavo Henrique R. **Formação de aldeídos e trihalometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de tratamento de esgoto sanitário**. 2008. 105-106 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS).

Diagnóstico anual. Disponível em: < <http://www.snis.gov.br/>>. Acesso em: 20 mai. 2016.

SPERLING, Marcos V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte: SEGRAC, 1996.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2009. 1055 p

VON GUNTEN, Urs. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**. Suíça, v. 37, abr. 2003.

VON GUNTEN, Urs. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**. Suíça, v. 37 , abr. 2003.

XU, P. et al. **Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design**. **Water Re.**, 36 , 1043-1055, 2002.